

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Síntesis y Caracterización de Membranas Electroconductoras de Acetato de Celulosa

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Presenta:

Francisco Rodriguez Félix

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

	Páginas
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	x
OBJETIVOS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	5
Membranas Poliméricas.....	5
Tipos de Estructuras de Membranas Poliméricas.....	6
Proceso de Inversión de Fases.....	10
Acetato de Celulosa.....	11
Membranas Usadas en Electrodiálisis.....	13
Materiales Compuestos.....	14
Polímeros Electroconductores.....	15
Proceso de Dopaje.....	17
Polianilina.....	19

Polielectrolitos.....	27
Efecto de los Polielectrolitos en la Polimerización de la Anilina.....	29
Conductividad Eléctrica.....	30
Teoría de Percolación.....	36
Microscopio Electrónico de Barrido.....	41
Análisis térmico.....	43
Termogravimetría.....	43
Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	44
Espectroscopia de Infrarrojo.....	47
Propiedades Mecánicas.....	48
MATERIALES Y METODOS.....	52
Materiales.....	52
Métodos.....	53
Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa.....	53
Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa sin Plastificar.....	53
Recubrimiento de las Membranas Preparadas con Polianilina.....	54
Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa Plastificadas.....	55

Recubrimiento con Polianilina de las Membranas Plastificadas.....	56
Caracterización.....	57
Medición de la Conductividad Eléctrica.....	57
Microscopia Electrónica de Barrido.....	58
Espectroscopia de Infrarrojo.....	58
Propiedades Mecánicas.....	58
Análisis Termogravimétrico TGA.....	59
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa.....	60
Evaluación de la Conductividad Eléctrica.....	61
Membranas sin Plastificar.....	61
Recubrimiento con Polianilina de Membranas de Acetato de Celulosa sin Plastificar Utilizando Distintas Concentraciones de HCl.....	61
Recubrimiento con Polianilina de Membranas de Acetato de Celulosa sin Plastificar Utilizando Distintas Concentraciones de Anilina.....	63
Recubrimiento con Polianilina de Membranas de Acetato de Celulosa Variando el Tiempo de Contacto con la Solución de Anilina.....	65
Membranas Plastificadas.....	67

Recubrimiento con Polianilina de Membranas Plastificadas del Lote # 2 Utilizando Distintas Concentraciones de HCl.....	67
Recubrimiento con Polianilina de Membranas del lote # 2 Plastificadas Utilizando Distintas Concentraciones de Anilina.....	70
Microscopia Electrónica de Barrido.....	72
Membranas sin Plastificar.....	72
Membranas Plastificadas.....	75
Propiedades Mecánicas.....	88
Espectroscopia de Infrarrojo.....	90
Análisis Termogravimétricos.....	96
CONCLUSIONES.....	99
REFERENCIAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura		Páginas
1	Procesos de separación dependiendo del tamaño de poro de la membrana.....	7
2	Diagrama esquemático de una membrana con estructura (a) simétrica y (b) asimétrica.....	9
3	Reacción de preparación del acetato de celulosa.....	12
4	Dopaje de la poliemeraldina por protonación (A) forma bipolaronica y (B) forma polaronica.....	20
5	Mecanismo de polimerización propuesto para la polianilina.....	22
6	Estados de oxidación de la polianilina.....	25
7	Formación de la emeraldina sal.....	26
8	Representación esquemática de la síntesis de nanocompositos de polianilina utilizando al poli(ácido acrílico) como plantilla.....	31
9	Representación esquemática de las estructuras de polianilina obtenidas por polimerización enzimática en presencia y ausencia del poli(estireno sulfonato).....	32

10	Teoría simple de bandas.....	34
11	Teoría de bandas para polímeros.....	37
12	Diagrama del microscopio electrónico de barrido.....	42
13	Diagrama de un equipo para termogravimetría.....	45
14	Diagrama del equipo para el análisis térmico diferencial y de barrido.....	46
15	Representación esquemática de un ensayo de tensión a velocidad constante.....	50
16	Efecto de la concentración de HCl sobre la conductividad eléctrica de membranas sin plastificante, recubiertas con polianilina 0.33 M a) lote # 2 y b) lote # 3,	62
17	Efecto de la concentración de anilina disuelta en HCl 0.01 M sobre la conductividad eléctrica de membranas recubiertas con polianilina a) lote # 2 y b) lote # 3	64
18	Efecto del tiempo de contacto de las membranas en solución de anilina 0.4 M y HCl 0.01 M sobre la conductividad eléctrica de a) lote # 2 y b) lote # 3	66
19	Efecto de la concentración del HCl sobre la conductividad eléctrica de membranas con plastificante recubiertas con polianilina 0.4 M a) lote A, b)lote B, c) lote C y d) lote D....	69
20	Efecto del recubrimiento con polianilina de membranas de acetato de celulosa plastificadas, lotes A-D, utilizando	

	anilina a distintas concentraciones, evaluando la conductividad eléctrica.....	71
21	Microfotografía de una membrana del lote #1, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	75
22	Microfotografía de una membrana del lote #2, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	76
23	Microfotografía de una membrana del lote #3, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	77
24	Microfotografía de una membrana del lote A, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	79
25	Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote A, (a) 200x, (b) 750x.....	80
26	Microfotografía de una membrana del lote B, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	81
27	Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote B, (a) 200x, (b) 750x.....	83
28	Microfotografía de una membrana del lote C, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	84
29	Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote C, (a) 200x, (b) 750x.....	85
30	Microfotografía de una membrana del lote D, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.....	86

31	Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote D, (a) 200x, (b) 750x.....	87
32	Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa, en forma de película.....	91
33	Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), en forma de película.....	92
34	Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), adicionándole el plastificante trifenilfosfato y recubierta con polianilina, en forma de película.....	94
35	Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), plastificante trifenilfosfato y recubierta con polianilina, en forma de película.....	95
36	Termogramas de membranas (a) acetato de celulosa, (b) acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico), (c) acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) añadiendo el plastificante trifenilfosfato y (d) membranas recubiertas con polianilina.....	97

LISTA DE TABLAS

Tabla		Páginas
1	Aplicación de membranas de acuerdo a la fuerza impulsora..	8
2	Clases seleccionadas de polielectrolitos.....	28
3	Porcentaje necesario para formar el primer camino de conducción para distintas estructuras.....	40
4	Conductividad eléctrica de membranas recubiertas con polianilina 0.4M utilizando diferentes concentraciones de HCl.....	68
5	Valor de conductividad eléctrica de membranas plastificadas recubiertas, utilizando distintas concentraciones de anilina.....	73
6	Propiedades mecánicas de las distintas membranas preparadas.....	89

OBJETIVOS

Objetivo General

Preparar membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) ó poli(estiren sulfonato), plastificadas y sin plastificar, recubrirlas con polianilina para crear membranas electroconductoras y caracterizarlas.

Objetivos Particulares

Encontrar las condiciones óptimas de reacción para que las membranas posean la mayor conductividad eléctrica.

Determinar el efecto que tiene la adición del poli(ácido acrílico) y el poli(estiren sulfonato) sobre la conductividad eléctrica de membranas de acetato de celulosa mediante el método de dos puntos.

Evaluar el efecto que tiene la adición de los plastificantes sobre las propiedades mecánicas mediante ensayos de esfuerzo a la ruptura y

porcentaje de elongación así como la conductividad eléctrica de las membranas sintetizadas.

Determinar el tamaño de poro de las membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) ó poli(estiren sulfonato) plastificadas y sin plastificar, antes y después del recubrimiento con polianilina, mediante microscopía electrónica de barrido.

Determinar posibles interacciones químicas entre los componentes de las membranas mediante de espectroscopia de infrarrojo.

Analizar la estabilidad térmica de las membranas utilizando termogravimetría.

RESUMEN

En la primera parte del presente trabajo se sintetizaron membranas electroconductoras de acetato de celulosa sin plastificar. Se prepararon tres lotes de membranas, el primero correspondió a membranas de acetato de celulosa (AC) sin modificar, el segundo a membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) (PAA) y el tercer lote a membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(estiren sulfonato) (PSS).

Después de ser sintetizadas las membranas se recubrieron con polianilina para pasarlas de un estado aislante a un conductor eléctrico, Aquí se buscaron las condiciones óptimas de reacción. Se partió de una concentración de anilina 0.33 M. La anilina se disolvió en soluciones de ácido clorhídrico (HCl) a distintas concentraciones, en un intervalo de 0.005-0.1 M. Se recubrieron las membranas modificadas. Una vez recubiertas con anilina se sumergieron en una solución de persulfato de amonio 0.3 M. Se partió de un tiempo de contacto de 5 minutos entre la membrana y la solución de anilina; y la solución de persulfato de amonio respectivamente. Se dejaron secar por 24 horas y se les determinó la conductividad eléctrica. Al encontrarse la concentración óptima de HCl se varió la concentración de anilina en un intervalo de 0.1-0.8 M utilizando el mismo tiempo de contacto y secado anteriores. Se evaluó la conductividad eléctrica de la membranas.

Una vez obtenidas las concentraciones óptimas de HCl y anilina se variaron los tiempos de contacto entre la solución de anilina y las membranas en un intervalo de 1-7 minutos.

Al ser encontradas las condiciones óptimas de reacción se recubrieron las membranas de acetato de celulosa sin modificar. Se siguió la misma metodología usada para las membranas modificadas con PAA y PSS.

Por último se evaluó el tamaño de poro antes y después del recubrimiento con polianilina mediante microscopía electrónica de barrido.

En la segunda parte de este trabajo se tomaron las membranas modificadas con poli(ácido acrílico) ya que mostraron mejor formación de membrana y se les adicionaron distintos plastificantes. Se prepararon cuatro lotes de membranas en relación en peso AC:PAA:plastificante 100:50:25, al lote A se adicionó el plastificante dimetil ftalato, al lote B dietil ftalato, al lote C trifenil fosfato y por último al lote D una mezcla de los tres plastificantes anteriores en una relación en peso 25:25:2.

Al igual que las membranas sin plastificar se varió la concentración de HCl que sirve para disolver la anilina en un intervalo de 0.005 a 0.1 M, partiendo de una concentración constante de anilina 0.4 M, una vez encontrada la concentración de HCl óptima se varió la concentración de anilina en un intervalo de 0.1 a 0.8 M. Se siguió el mismo procedimiento que para las membranas sin plastificar.

Todas las membranas fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido para observar su morfología y tamaño de poro, de la superficie y de la sección transversal. Además se evaluaron las propiedades mecánicas de las mismas a través de ensayos de esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura.

Las membranas que mostraron el valor de conductividad eléctrica mas alta fueron caracterizadas mediante espectroscopia de infrarrojo para ver posibles interacciones químicas y por termogravimetría para evaluar su estabilidad térmica.

INTRODUCCION

La preparación de materiales compuestos conductores a base de mezclas de componentes aislantes y conductores de naturaleza macromolecular, ha sido un tema de estudio de gran interés en las últimas décadas y desafortunadamente, la fabricación de tales materiales se ha retrasado seriamente por varios años principalmente debido a la pobre procesabilidad de la mayoría de los polímeros conductores [1]. La preparación de polímeros conductores procesables, con buena conductividad eléctrica y buenas propiedades mecánicas constituye un gran desafío para los químicos en materiales. El poliacetileno dopado fue el primer polímero orgánico en exhibir elevada conductividad eléctrica, pero debido a su alto grado de insolubilidad e infusibilidad no permite ser procesado. Otros polímeros intratables tales como el polipirrol y el poli(p-fenileno vinileno) dopados también muestran buena conductividad eléctrica y una opción para mejorar su procesabilidad es el uso de agentes codopantes [2].

Los polímeros electroconductores más intensamente estudiados son la polianilina, el polipirrol y el politiofeno y esto se debe a sus propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas, que les confieren un uso potencial en muchas aplicaciones incluyendo sensores, baterías recargables, recubrimientos resistentes a la corrosión y membranas selectivas [3-7].

La polianilina es uno de los polímeros más estudiados en los últimos 20 años. Esto se debe a que la emeraldina, la forma parcialmente oxidada de la polianilina, es conductora y procesable cuando se encuentra dopada en su forma de emeraldina sal. Así como también muestra una buena estabilidad ambiental. La polianilina conductora procesable puede ser obtenida de la forma de emeraldina base por dopaje con apropiados ácidos protónicos. Algunos dopantes que inducen la procesabilidad de la polianilina son por ejemplo ácidos sulfónicos funcionalizados ó ácidos fosfóricos y diésteres [8].

En la actualidad se han fabricado una gran cantidad de materiales compuestos basados en mezclas de polianilina con materiales aislantes como lo son el acetato de celulosa [9, 10] y el poli(metilmetacrilato) (PMMA) [11] obteniendo buena conductividad eléctrica, entre otros muchos. También se han realizado membranas compuestas de PMMA-polipirrol con uso potencial en la separación de biomoléculas como proteínas y péptidos y otras especies iónicas, basados no solamente en el peso molecular si no que también aplicando un potencial eléctrico en la membrana [12]. Por otra parte el acetato de celulosa ha sido un material muy utilizado para la fabricación de membranas, siendo Loeb y Sourirajan los primeros que sintetizaron la primera membrana asimétrica de acetato de celulosa con una capa muy densa y fina, estas membranas pueden ser empleadas satisfactoriamente en sistemas de bioseparación por ultrafiltración, microfiltración etc. [13].

Las membranas están dentro de los dispositivos más importantes para la humanidad. Por ejemplo, una función importante en nuestro organismo es el separar físicamente a las células de cada una, y al mismo tiempo, el permitir el transporte de oxígeno y nutrientes hacia los órganos internos. La tecnología humana ha utilizado las propiedades fisicoquímicas de las membranas como filtros con diferentes diámetros de poro. El diseño de membranas biocompatibles, con el tamaño de poro apropiado había permitido la purificación de sangre humana a través de la hemodiálisis. Se usan campos eléctricos para proveer fuerza conducción para facilitar el fenómeno de filtrado. En un aparato típico de electrodiálisis, la membrana es puesta entre dos electrodos con una diferencia de voltaje. Este diseño se ha mejorado incorporando el electrodo a la membrana, esto es, de hecho el producir una membrana electro-conductora [14].

El uso de membranas poliméricas para procesos de separación y filtración es un campo de estudio atractivo para la comunidad científica y un ejemplo claro de su aplicación es la desalinación del agua vía osmosis inversa [15-17].

Las membranas compuestas con polímeros conjugados han sido estudiadas debido a sus propiedades de transporte, como membranas con función potencial para la separación de moléculas de fluidos. Esta propiedad puede ser enriquecida con un soporte o matriz que proporcione buena fuerza mecánica y facilidades de transporte a través de la membrana. Este concepto puede ser aplicado a diferentes clases de soportes o matrices tales como policarbonatos, papel filtro y acetato de celulosa [18]. Este último

es usado comúnmente para preparar membranas para diferentes usos y han sido desarrollados algunos métodos para el control en el diámetro del poro usando polielectrólitos [19]. La presencia de polielectrólitos residuales en la pared interna del poro podría funcionar como una plantilla para sujetar a polímeros electroconductores y proveer a la membrana propiedades electro conductoras. En este trabajo nosotros usamos esta idea para preparar membranas usando acetato de celulosa modificadas con los polielectrólitos poli(ácido acrílico) ó poli(estiren sulfonato) y recubriendolas con polianilina para proveerlas de propiedades eléctricas.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Membranas Poliméricas

Una membrana es una fina barrera que permite el transporte selectivo de sustancias a través de ella. Las membranas pueden ser preparadas a partir de sustancias orgánicas e inorgánicas ó sintetizadas utilizando productos biológicos. Un marco de referencia para la síntesis de membranas son las membranas biológicas, cuya semipermeabilidad limita la vida de las células [20].

Las membranas poliméricas son ampliamente utilizadas para separaciones de constituyentes químicos y para procesos de purificación, son de mucha importancia a nivel industrial. Las aplicaciones mas usuales incluyen separaciones de sólido-líquido, remover etanol de soluciones acuosas y separaciones de gases [21].

Las aplicaciones de las membranas en los procesos de separación depende básicamente del tamaño del poro. Si la membrana posee un tamaño de poro en el intervalo de 10-100 μm , puede ser utilizada para filtración convencional por ejemplo para remover el almidón (10^6 \AA) de una solución. Si el tamaño del poro esta en el intervalo de 0.08-10 μm la membrana puede ser utilizada para microfiltración removiendo de suspensiones la bacteria

Staphylococcus (10^4 Å) o el virus *influenza* (10^3 Å). Si la membrana tiene un tamaño de poro entre 30 y 1000 Å la membrana puede ser utilizada para ultrafiltración por ejemplo para separación de hemoglobina (140 Å) de la sangre. Si la membrana es completamente densa y posee un tamaño de poro menor a 30 Å, entonces puede ser utilizada para procesos de osmosis inversa, preevaporación o separación de gases, lo anterior se muestra en la figura 1, [22].

Las membranas para procesos de separación industrial pueden ser clasificadas de acuerdo a la fuerza impulsora a través de la membrana, dicha clasificación se muestra en la tabla 1, [23].

Tipos de Estructuras de Membranas Poliméricas.

Existen dos tipos de estructuras de membranas, las membranas simétricas y las asimétricas. Las membranas simétricas poseen una estructura regular en relación a la forma y tamaño del poro, en cambio las membranas asimétricas poseen una estructura irregular, figura 2 [17].

Desde el desarrollo de las membranas asimétricas de acetato de celulosa por Loeb y Sourirajan ha sido posible el uso en ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa a escala industrial. De hecho estas membranas presentan una combinación única de características selectivas y niveles de alta

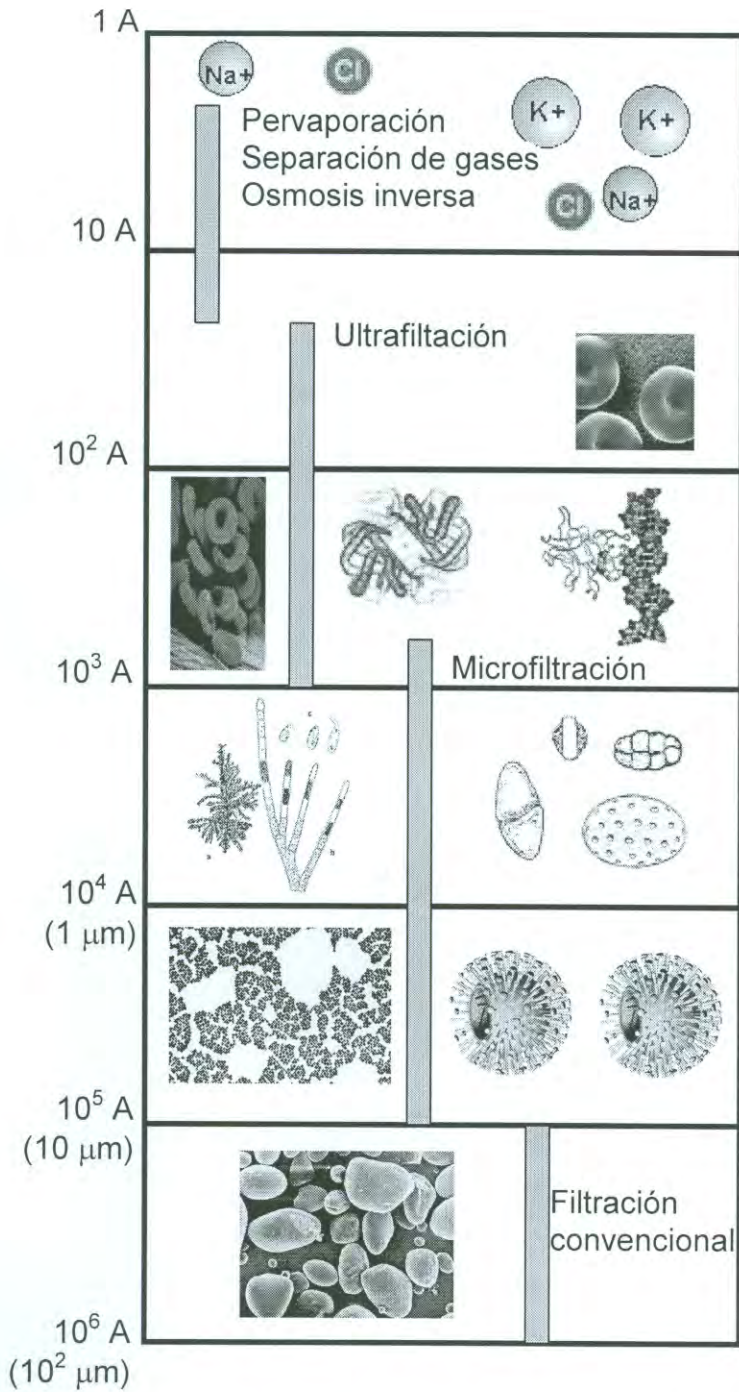


Figura 1. Procesos de separación dependiendo del tamaño de poro de la membrana.

Tabla 1. Aplicación de membranas de acuerdo a la fuerza impulsora.

Fuerza impulsora	Aplicación
Diferencia de presión a través de la membrana	Osmosis inversa Ultrafiltración Microfiltración Membrana para separación de gases Preevaporación
Diferencia de temperatura a través de la membrana	Destilación por membrana
Diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana	Electrodialisis
Diferencia de concentración a través de la membrana	Diálisis Membrana de extracción

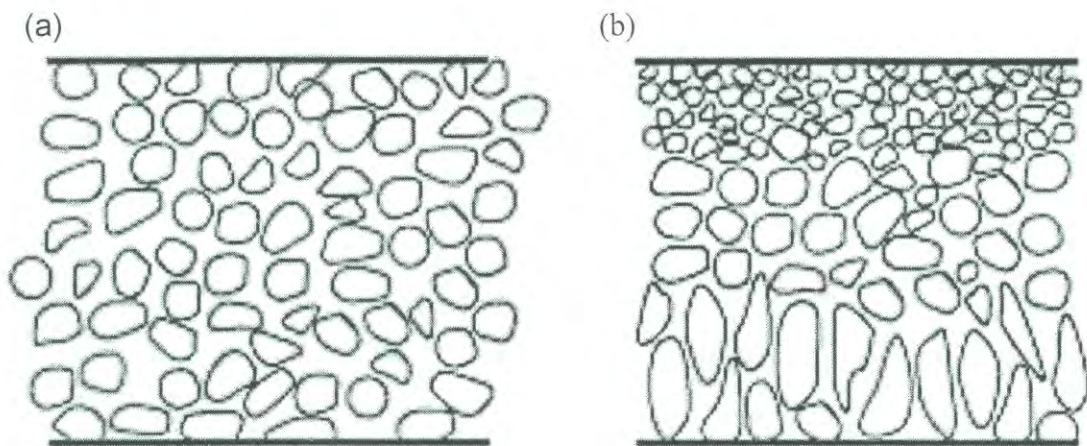


Figura 2. Diagrama esquemático de una membrana con estructura (a) simétrica y (b) asimétrica

permeabilidad. Esto es asociado con la asimetría del corte transversal consistiendo en una delgada y fina capa densa (cerca de $0.1-1\mu\text{m}$) y la capa activa integralmente atada en series con una gruesa estructura porosa (cerca de $100\mu\text{m}$). El desarrollo de estas membranas se lleva a cabo por el método de inversión de fases, método en el cuál se puede variar la composición de la solución para el casting (polímeros, sistema de solventes y aditivos) y los parámetros del casting (tiempo de evaporación, coagulación media etc.) esto crea diferentes estructuras de las capas activas (como distribución y tamaño de poro medio) [24].

Proceso de Inversión de Fases.

En el proceso de inversión de fases la solución polimérica es expuesta al casting (evaporación de solventes), luego se pone en contacto con un líquido no solvente para el polímero (baño de coagulación); la transferencia de masa de el solvente induce necesariamente una inestabilidad termodinámica a la solución del polímero. La (proto)membrana es formada por este fenómeno, acompañado por la obligatoria solidificación del polímero.

Una amplia variedad de morfologías de membranas poliméricas pueden ser preparadas por cambios en los parámetros de procesos de inversión de fases (polímero, solvente, no solvente, composición de la solución de polímero y baño de coagulación, aditivos, temperaturas, etc.) [25].

El acetato de celulosa fue el primer material polimérico usado para la preparación de membranas poliméricas por el método de inversión de fases [26].

Acetato de Celulosa. El acetato de celulosa es preparado por reacción de la celulosa natural con anhídrido acético ó ácido acético glacial en la presencia de un catalizador, tal como ácido sulfúrico ó ácido perclórico, como se muestra en la figura 3. Esto es seguido por una hidrólisis parcial hasta obtener de 2 a 2.5 grupos acetato por unidad $C_6H_{10}O_5$, después de esto el producto es soluble en solventes orgánicos comunes como acetona.

El acetato de celulosa es incoloro, inodoro, insípido, resistente y un plástico durable con una densidad de $1.2 - 1.4 \text{ g/cm}^3$, posee una buena resistencia al impacto y puede ser fácilmente manejado y moldeado, por eso es muy usado en la manufactura de artículos en ingeniería [27].

Las membrana utilizadas comúnmente son aislantes eléctricos, lo cual limita su aplicación en procesos de separación electrocinéticos, por lo que se ha optado por recubrir las con polímeros conductores creando así una membrana composito capaz de ser utilizada en dichos procesos, como lo es la electrodiálisis que utiliza un campo eléctrico como fuerza de autoseparación [28].

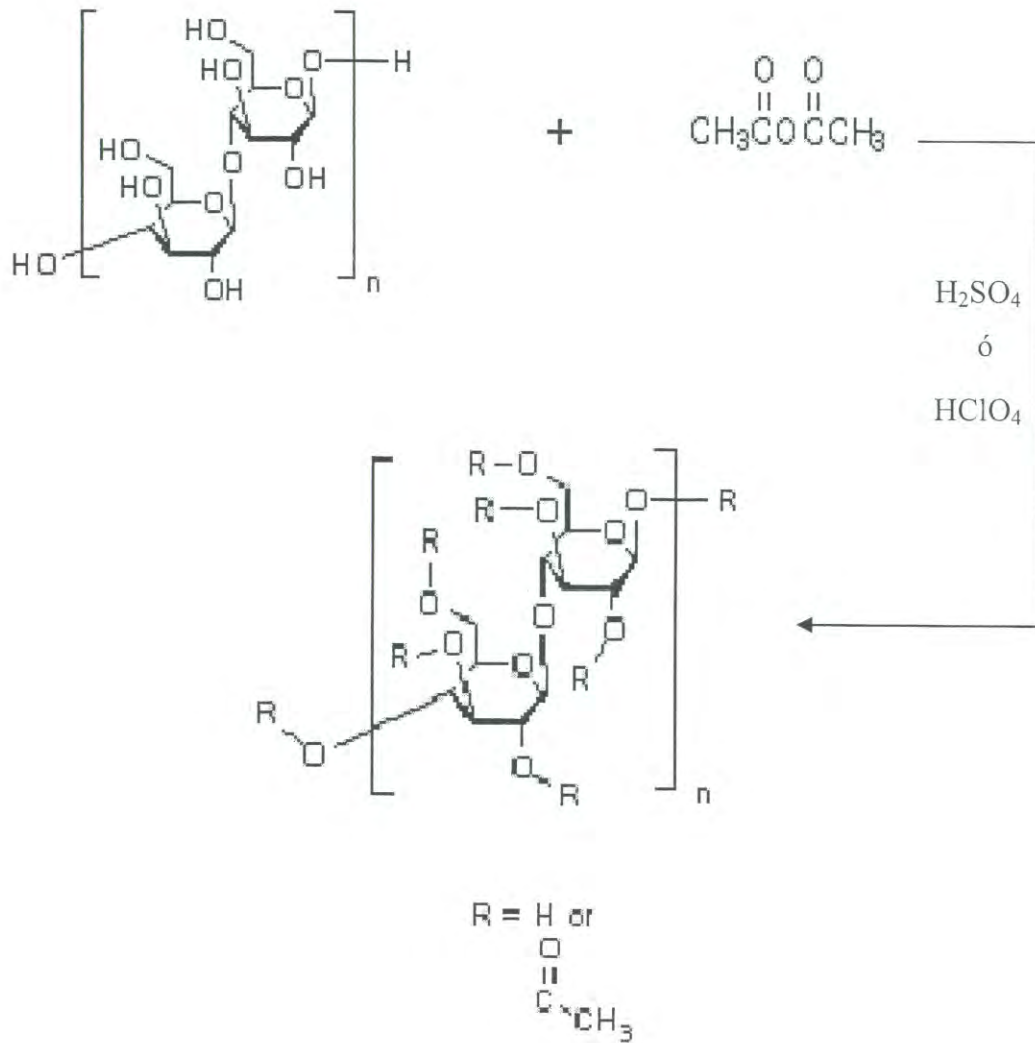


Figura 3. Reacción de preparación del acetato de celulosa.

Membranas Usadas en Electrodiálisis.

En los procesos de electrodiálisis se pueden utilizar membranas monopolares y bipolares. En las membranas monopolares se encuentran las membranas de intercambio catiónico y las membranas de intercambio aniónico [29]. La propiedad esencial de las membranas de intercambio catiónico y las membranas de intercambio aniónico es la selectiva permeabilidad a través de las membranas a los cationes ó aniones respectivamente [30]. Las membranas bipolares consisten en una estructura de capas poliméricas yuxtapuestas de las regiones de intercambio selectivo catiónico y la región de intercambio selectivo aniónico. La interfase de separación de las dos regiones es llamada unión de membrana, estas membranas han desarrollado un atractivo interés por varias razones. En años recientes mucha de esta atención es originada por la habilidad de originar iones hidrógeno y iones hidroxilo por disociación del agua vía electrodiálisis, esta propiedad es de particular importancia para el desarrollo de nuevos procesos industriales en la producción de ácidos HX y bases MOH se sus correspondientes soluciones de sales MX. [31].

Las membranas proporcionan barreras entre dos soluciones adyacentes para separación de iones. Se han realizado nuevos intentos para fusionar la membrana y el electrodo en uno solo. El modulo se compone de una membrana porosa conductora y de su electrodo contrario, que funciona como un anión o

un intercambiador de cationes dependiendo de la polaridad del potencial eléctrico [28].

Materiales Compuestos

Con el advenimiento de nuevas tecnologías, la demanda de materiales procesables con propiedades adecuadas se incrementa día a día. Una de las técnicas para desarrollar tales materiales es la formulación de materiales compuestos, donde se mezclan materiales compatibles que individualmente poseen propiedades deseables [27].

El término material compuesto ó composito surgió en ingeniería cuando dos o más materiales fueron combinados para rectificar cierto defecto de un componente particularmente útil [32].

La preparación de compositos entre polímeros electroconductores y polímeros procesables no conductores ha sido considerado una solución potencial al problema de baja procesabilidad de los polímeros conductores. Una manera de fabricar estos compositos implica la síntesis química ó electroquímica de polímeros conductores sobre matrices de polímeros convencionales [33].

Entre los polímeros convencionales más estudiados para la preparación de estos materiales tenemos el poli(metil metacrilato), los poliésteres, el poli(vinil alcohol), el poli(vinil cloruro) y los policarbonatos [34].

La muy buena formación de película de los derivados de la celulosa crea un excelente candidato para la creación de matrices para la polianilina, existen un gran número de estudios reportados sobre mezclas de polianilina con ésteres de celulosa [34].

Polímeros Electroconductores

Una definición general de polímeros es: cualquier sustancia natural o sintética que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10000. Etimológicamente la palabra polímero esta constituida por las raíces griegas poli, que significa muchos, y mero, que significa parte; es decir, los polímeros son moléculas de alto peso molecular integradas por muchas partes o elementos unidos por enlaces covalentes [35].

Los polímeros electroconductores (PEC) poseen electrones π conjugados en su estructura y presentan propiedades electrónicas inusuales tales como transiciones ópticas de baja energía, bajos potenciales de ionización y alta afinidad electrónica. Estas propiedades dan como resultado una clase de polímeros que pueden ser oxidados o reducidos reversiblemente de una

manera más fácil que los polímeros convencionales. Existen diferentes agentes de transferencia de carga llamados “dopantes” ó contaminantes que efectúan dicha oxidación o reducción para convertir a un polímero aislante a un polímero electroconductor con valores de conductividad eléctrica cercana a la metálica, en algunos casos [20].

Existen distintos tipos de procesamiento para los PEC. El primero es el procesamiento mecánico de polímeros electroconductores obtenidos por síntesis química. Entre los principales PEC tenemos la polianilina, el polipirrol y el politiofeno. Estos polímeros tienen pobres propiedades mecánicas, son insolubles y no procesables. Por tal motivo se han utilizado mezclas de PEC con materiales poliméricos usualmente procesables para mejorar sus propiedades mecánicas.

El segundo tipo de procesamiento es el recubrimiento de varios materiales, incluyendo plásticos, vidrios, metales, materiales micro y nanoporosos con finas capas de polímeros electroconductores [36].

Este tipo de polímeros electroconductores son pasados de un estado aislante a un estado electroconductor por medio de un proceso llamado dopaje [37].

Proceso de Dopaje

El proceso de dopaje consiste en extraer o introducir electrones de la cadena del polímero, por medio de una oxidación ó reducción, lo cual viene acompañado de una intercalación simultánea de contraiones para compensar el exceso de carga dentro de las cadenas de los polímeros. El dopaje en los polímeros electroconductores genera alta conductividad eléctrica, sobre todo por aumento de la concentración del agente dopante. Esto es realizado por oxidación o reducción, con aceptores o donadores de electrones respectivamente. Las conductividades alcanzadas están en el rango de aislantes a semiconductores y de semiconductores a conductores, como los metales [20].

El dopaje por oxidación de los polímeros electroconductores ocurre a lo largo de la cadena. Se puede presentar un dopaje químico ó electroquímico [38]. El catión radical resultante de la oxidación es nombrado “polarón” y se estabiliza polarizando el medio a su alrededor. En caso de que el proceso fuese de reducción, el polarón formado correspondería con un anión radical. Estas especies poseen un spin de $\frac{1}{2}$ por tener un electrón desapareado.

Si otro electrón es extraído de la estructura del polímero, se consideraría la formación de un nuevo polarón en un segmento diferente de la cadena del polímero. Sin embargo, es más favorable que el electrón sea removido de la estructura polarónica generándose un bipolarón, estructura más estable en

comparación a la existencia de dos polarones. A niveles altos de dopaje, la repulsión electrónica entre las cargas iguales del bipolarón, son contrarrestadas por los dopantes, contribuyendo a su estabilidad.

Los niveles energéticos de los bipolarones, al igual que en el caso de los polarones, se ubican en la banda prohibida. Éstos se encuentran vacíos si fueron generados por un proceso de oxidación o completamente llenos, si son el resultado de la reducción del polímero. Debido a ello, los bipolarones son especies sin spin, lo cual explica los resultados de resonancia de spin del electrón (RSE), en donde disminuye la intensidad de la señal de spin en polímeros con alto nivel de dopaje, sin afectación de sus propiedades eléctricas [39, 40].

En polímeros que poseen un estado basal degenerado, es decir, formas resonantes equivalentes, los bipolarones se disocian en dos cationes independientes que son también diamagnéticos, los cuales se conocen como solitones. Este caso se presenta en el poliacetileno [41].

Las formas descritas: polarones, bipolarones y solitones, son esencialmente distorsiones estructurales con cargas, que son movibles a lo largo de las cadenas. A niveles de concentración en el polímero suficientemente altos, éstas pueden moverse a lo largo de las cadenas y funcionar como portadores de cargas, haciendo posible el fenómeno de conductividad eléctrica.

Los polímeros electroconductores como el poliacetileno, el poli(p-fenileno), el poli(fenilvenileno) y el poli(2,5-piridina) pueden ser dopados química ó electroquímicamente mediante una oxidación (tipo p) ó una reducción (tipo n), estos polímeros dopados son generalmente insolubles en solventes comunes [42].

En el caso particular de la polianilina puede existir en tres estados de oxidación, en donde el único que puede ser dopado para pasar a un estado conductor alto es llamado "poliémeraldia" este consiste de igual proporción de grupos amino (-NH-) e imino (=N-), los grupos imino son protonados en preferencia para dar la forma de bipolaron (dicación sal). Sin embargo, este bipolaron experimenta una disociación y protonación a la forma de polaron deslocalizado el cual es un catión radical en forma de sal, las estructuras de cada etapa del proceso son mostradas en el la figura 4 [38].

Polianilina

La polianilina es una de las clases más importantes de los polímeros conjugados más intensamente estudiados en los últimos 20 años debido a sus propiedades químicas, ópticas, electrónicas y estabilidad ambiental.

Aunque la polianilina es uno de los polímeros electroconductores que promete tener más aplicaciones prácticas, una desventaja es que presenta propiedades mecánicas pobres. Para mejorar dichas propiedades se ha hecho

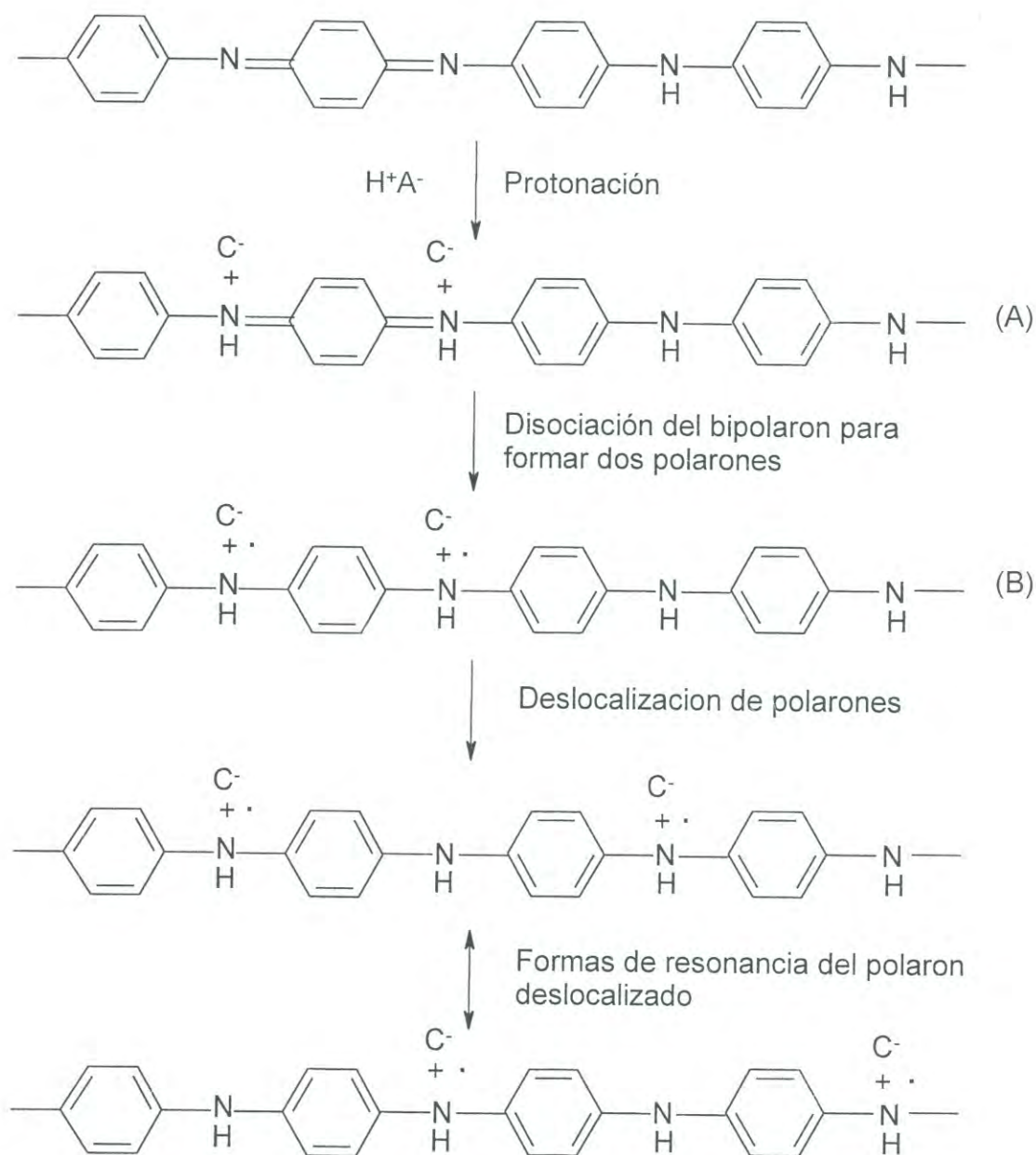


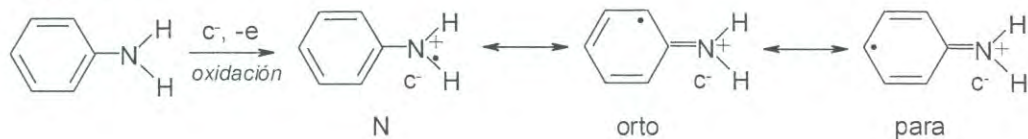
Figura 4. Dopaje de la poliemeraldina por protonación (A) forma bipolaronica y (B) forma polaronica

uso del método ordinario de Casting para la preparación de materiales compuestos poliméricos [43].

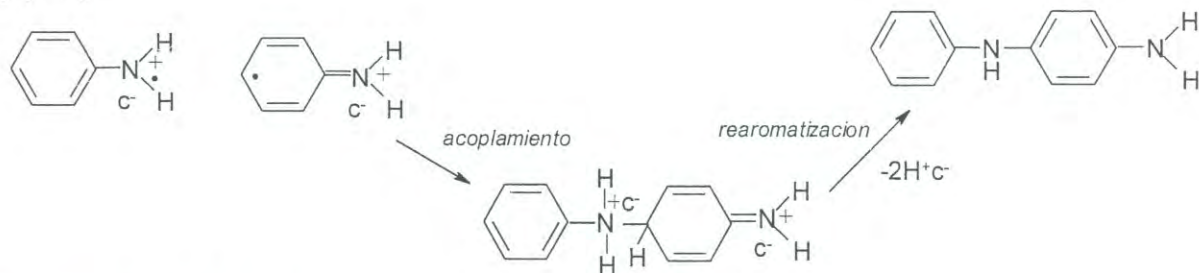
La estructura del polímero esta compuesta de unidades repetitivas de 1,4-amino-fenileno y sus propiedades son afectadas por oxidación ó reducción y también por la protonación/desprotonación de los átomos de nitrógeno amino en la cadena del polímero. Al igual que los otros polímeros conductores la polianilina puede ser sintetizada por métodos químicos o electroquímicos y enzimáticos dependiendo de su aplicación [10]. La polianilina polimeriza mediante cabeza – cola, donde el átomo de nitrógeno participa directamente en el proceso de polimerización además participa en la conjugación de la forma conductora del polímero [38].

En la figura 5 se muestra el mecanismo propuesto para la síntesis de la polianilina. El primer paso en la polimerización (iniciación, paso A) es la formación del catión radical de anilina, este es descrito como el producto oxidado del monómero neutral anilina ($-NH_2^+$) aunque mas de la anilina puede presentarse como ion anilinio ($-NH_3^+$). El catión radical tiene varias formas de resonancia. La forma de resonancia en la cual el radical se encuentra en el nitrógeno y en la posición *para* son mas probables de reaccionar en una reacción de acoplamiento, este producto por medio de un proceso de rearomatización (paso B) llega a su estado neutral. Las especies en donde el radical se encuentra en la posición *orto* tiene bajas probabilidades de reaccionar debido a la repulsión electrostática de los grupos aminos cargados

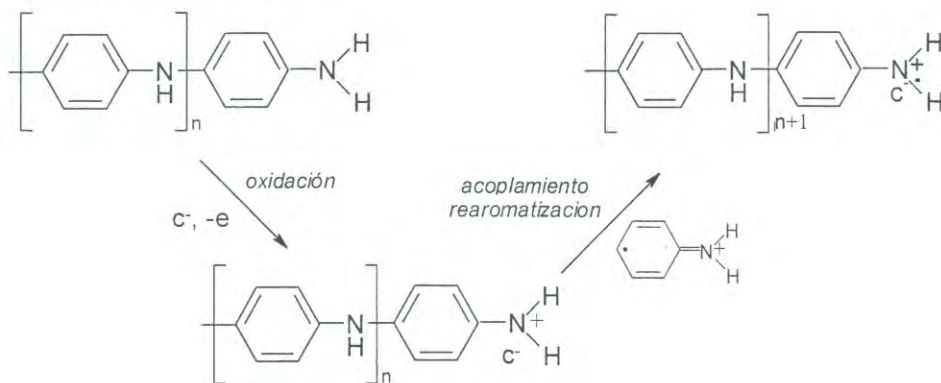
[A] iniciación



[B] acoplamiento



[C] propagación de la cadena



[D] dopaje del polímero

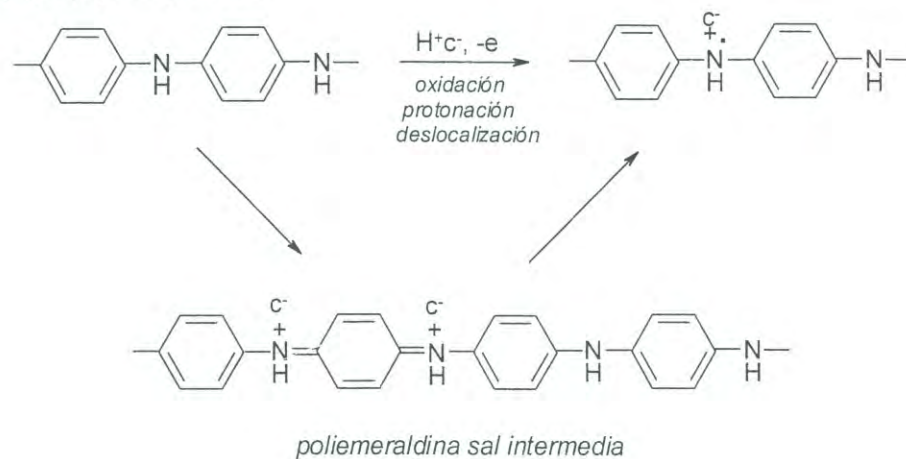


Figura 5. Mecanismo de polimerización propuesto para la polianilina

positivamente. Es importante señalar que el radical en la posición *orto* es más frecuente, por lo tanto es más posible que pudiera ocurrir en el crecimiento de cadena, cuyo producto interrumpe la conductividad de la polianilina formada.

La propagación de la cadena (paso C) requiere oxidación del oligómero a la forma de catión radical, el cual es deslocalizado sobre la unidad de anilina al final de la cadena. Lo anterior produce futuras reacciones de acoplamiento químico entre los cationes radicales para el crecimiento de la cadena. El dopaje por oxidación (paso D) de el polímero a la forma conductora ocurre a lo largo con el crecimiento de la cadena. La estructura resultante es el polaron, el cual es deslocalizado sobre el polímero. Un polaron es un tipo de “defecto electrónico” que ocurre dentro de los orbitales π de la cadena del polímero y son los acarreadores de carga responsables de la alta conductividad de la polianilina [38].

Como las especies polaronicas poseen espín de $\frac{1}{2}$ por tener un electrón desapareado, estas especies se pueden detectar usando resonancia de espín del electrón [40].

Desde que el polaron es formado durante el proceso de oxidación en el esquema de polimerización mostrado este posee carga positiva. En términos químicos, un polaron consiste de una carga positiva y un e^- radical que esta deslocalizado sobre la cadena del polímero. Como los polarones poseen carga positiva, un anión debe ser incorporado dentro del polímero para mantener la neutralidad de carga. Como la polianilina debe ser polimerizada en soluciones

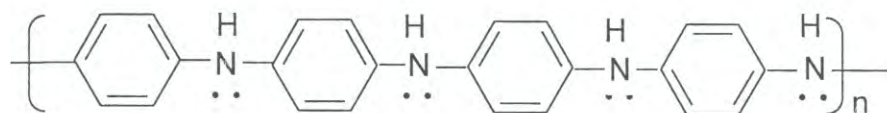
fuertemente ácidas para la formación del polímero conductor, esto limita las especies de contraiones a los aniones de ácidos fuertes, algunos otros aniones pueden ser incorporados de soluciones ácidas incluyendo polielectrolitos [38].

La estructura base de la polianilina se puede observar en la figura 6, donde el estado de oxidación puede ser definido por el valor de $(1 - y)$ y puede presentar cualquier estado de oxidación dependiendo del valor de y . El verdadero estado de oxidación de la polianilina conductora (emeraldilna) se refiere al material que contiene un número igual de unidades (monómeros) oxidados y reducidos o sea donde $(1 - y)$ es igual a 0.5 [44].

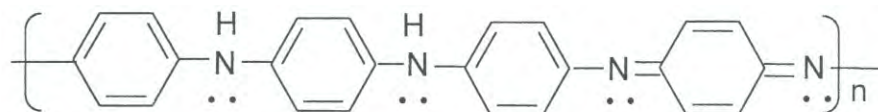
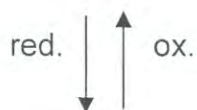
La polianilina se puede clasificar dependiendo el grado de oxidación de los átomos de nitrógeno en: leucomeraldina base (LB: forma completamente reducida), emeraldina base (EB: forma mitad oxidada) y como pernigranilina (PNB: forma completamente oxidada) estas formas pueden ser cambiadas reversiblemente por procesos de reducción y oxidación como se observa en la figura 6 [45].

La forma conductora emeraldina sal (ES) puede ser obtenida por dopaje oxidativo de la leucomeraldina base ó por protonación de la emeraldina base por dopaje con ácidos protónicos ($H^+ A^-$). La formación de la emeraldina sal es representada de dos maneras diferentes en la figura 7, [45].

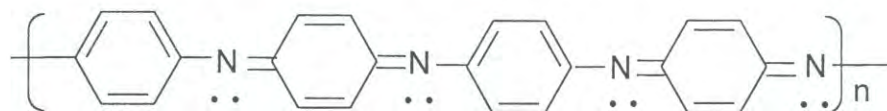
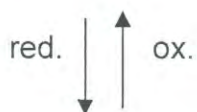
La polianilina puede ser dopada por protonación con un ácido protónico o por transferencia de carga con un agente oxidante, algunos ejemplos de



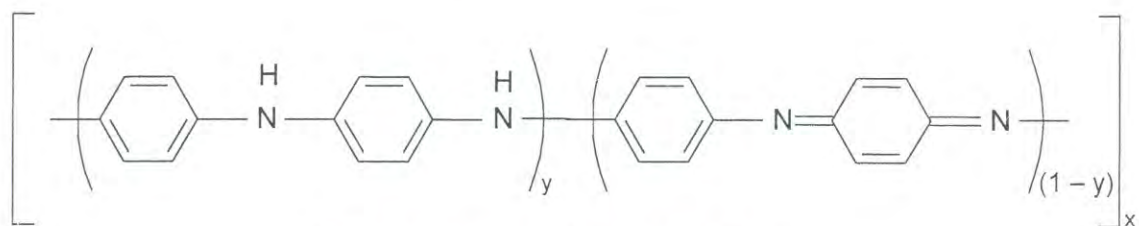
Leucoemeraldina base (LB)



Emeraldina base (EB)



Pernigranilina base (PNB)



Estructura base de la polianilina

Figura 6. Estados de oxidación de la polianilina.

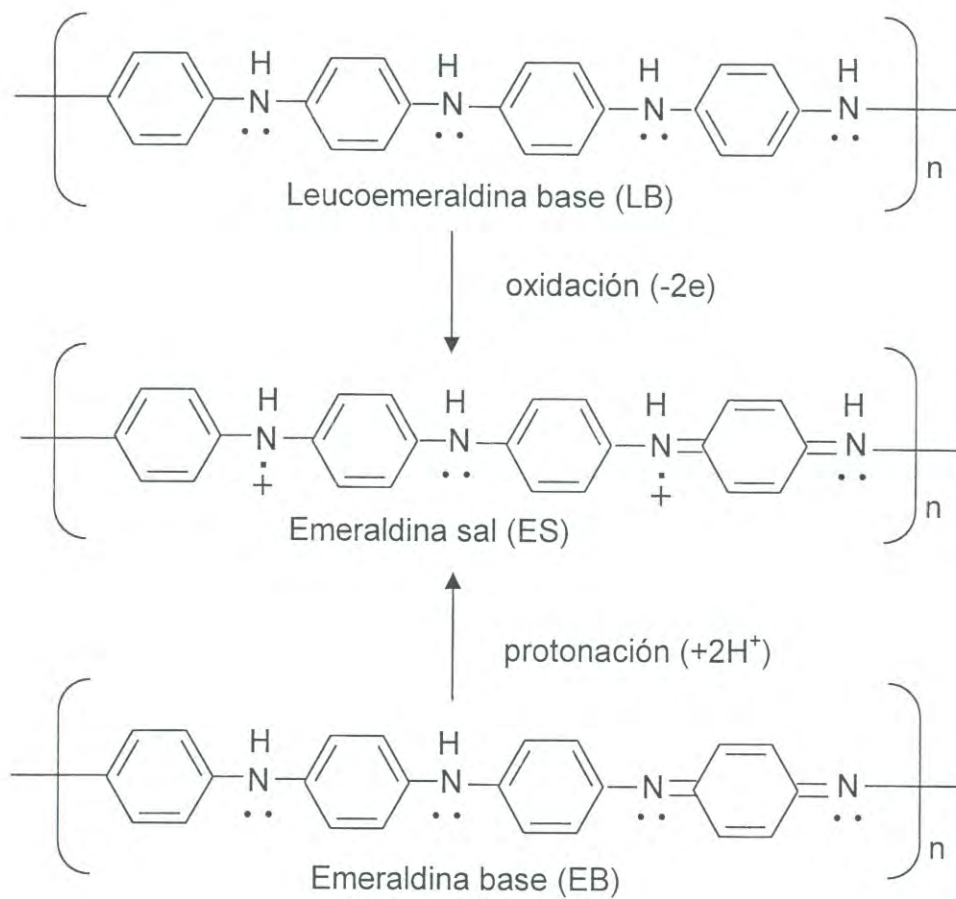


Figura 7. Formación de la emeraldina sal.

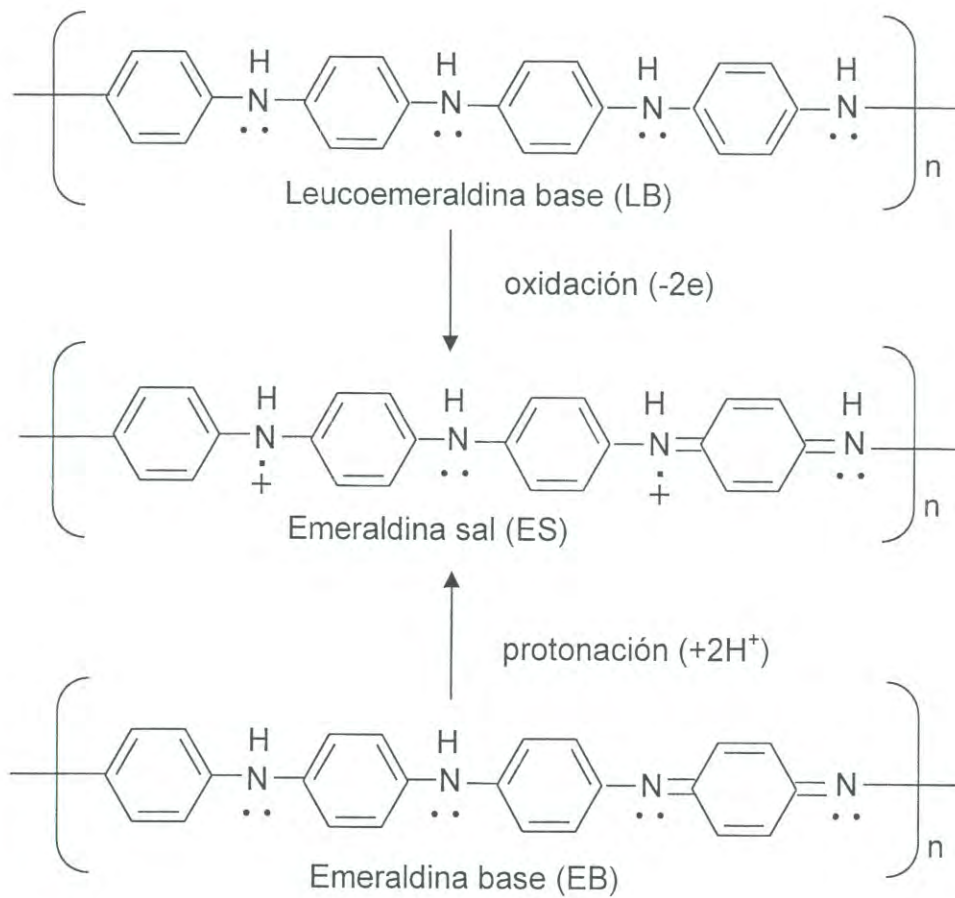


Figura 7. Formación de la emeraldina sal.

oxidantes utilizados mas comúnmente son el persulfato de amonio [46], el cloruro ferrico [47] y perclorato de cobre [48]. Ambos métodos de dopaje conducen a una polianilina dopada tipo p con un incremento de conductividad de 10^{-9} hasta alrededor de 1 S/cm [45].

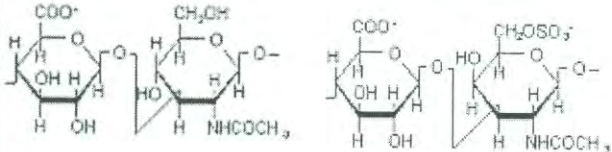
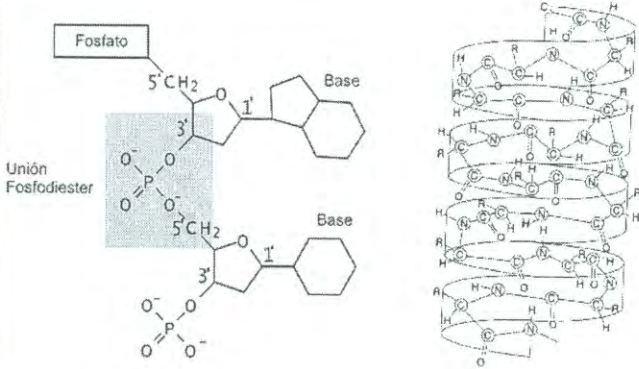
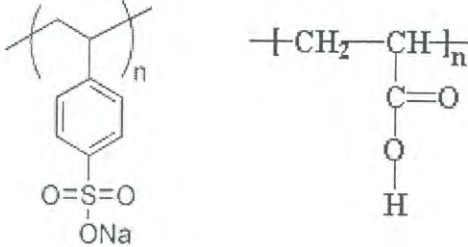
Polielectrolitos

El termino polielectrólito es empleado para sistemas poliméricos que consisten en macroiones, es decir; macromoléculas que contienen grupos aniónicos ó catiónicos que son utilizados como contraiones para asegurar electroneutralidad.

El poli(estiren sulfonato sodico) es disociado como macroión y contraión en soluciones acuosas en un rango de pH total de 0 – 14. También polímeros como el poli(ácido acrílico) ó poli(etilen amina) son usualmente clasificados como polielectrolitos, aunque sus formas como poli(ión) – contracción se limita solamente a un rango de pH, donde en un rango alcalino actúa como una polibase y en un rango ácido actúa como poliácido [49].

Existen una gran cantidad de polielectrólitos de cadenas lineales y estructuras ramificadas. En la tabla 2 se enlistan una serie de polielectrólitos que demuestra la variabilidad de su estructura química.

Tabla 2. Clases seleccionadas de polielectrolitos.

Polielectrolitos	Ejemplos
<p>Polisacaridos aniónicos, catiónicos y sus derivados</p>	
<p>Ácidos nucleicos</p> <p>Proteínas</p>	
<p>Poliamidas y poliaminas</p>	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n \text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH} \end{array} \right]$ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
<p>Ácido poli(estiren sulfónico)</p> <p>Ácido poli(acrílico)</p>	

Efecto de los Polielectrolitos en la Polimerización de la Anilina

La polianilina es un polímero conductor con interesantes propiedades. La estabilidad de la polianilina ante el aire nos proporciona la oportunidad de varias aplicaciones. Sin embargo, las sales de polianilina con pequeños aniones presentan baja solubilidad en solventes orgánicos comunes y se obtienen bajos resultados de conductividad eléctrica [8, 50].

La síntesis de complejos de polianilina - polielectrólitos incrementa sus solubilidad y conductividad eléctrica. La polianilina base puede ser dopada por ácidos poliméricos como el poli(estireno sulfonato) y el poli(ácido acrílico) siendo este el más usado en la preparación de películas de polianilina [51].

Los polielectrolitos han sido utilizados como plantillas para la polimerización de la anilina, en esta reacción el monómero de anilina es primero complejoado con el ácido polimérico. Una vez que el complejo es formado, la anilina es polimerizada de una manera controlada permitiendo el crecimiento de la cadena de polianilina alrededor de la cadena de poliácido y de tal modo previniendo la formación de redes interpenetradas [52].

Este método ha sido utilizado para la síntesis química y enzimática de la polianilina. Sing Wang y colaboradores han utilizado plantillas de poli(ácido acrílico) para la polimerización química de la polianilina, utilizando como agente oxidante persulfato de amonio y como agente dopante ácido camfor sulfónico, ellos obtuvieron nanocompositos eléctricamente conductores y a la vez solubles

en agua, en la figura 8 se muestra la representación esquemática de esta síntesis [53]. El uso de plantillas también ha sido un método muy utilizado en la polimerización enzimática de la polianilina, esto con el fin de minimizar las ramificaciones de la cadena de polianilina y a la vez aprovechar al polielectrolito como un contraion (dopante) que provee estabilidad y conductividad eléctrica a las cadenas de polianilina, además de proporcionar solubilidad en agua. Entre los polielectrolitos estudiados como plantillas tenemos el poli(ácido acrílico) [54] y el poli(estireno sulfonato) [55-57]. Para mejorar la polimerización enzimática de la polianilina utilizando la enzima peroxidasa del rabano picante (HRP) en presencia de peróxido de hidrógeno Lynne Samuelson y colaboradores han propuesto el uso del poli(estireno sulfonato) (PSS) que sirve como plantilla y a la vez como agente dopante de la polianilina, obteniendo una cadena de polianilina más lineal y ordenada con valores de conductividad eléctrica en el orden de 10^{-3} S/cm y soluble en agua, en la figura 9 se muestra esquemáticamente la comparación de las estructuras de polianilina obtenidas en presencia y ausencia del poli(estireno sulfonato) [55].

Conductividad Eléctrica

Las propiedades eléctricas de algunos materiales están determinadas por su estructura electrónica. La teoría que explica más razonablemente la estructura electrónica de los materiales es la teoría de bandas en el estado

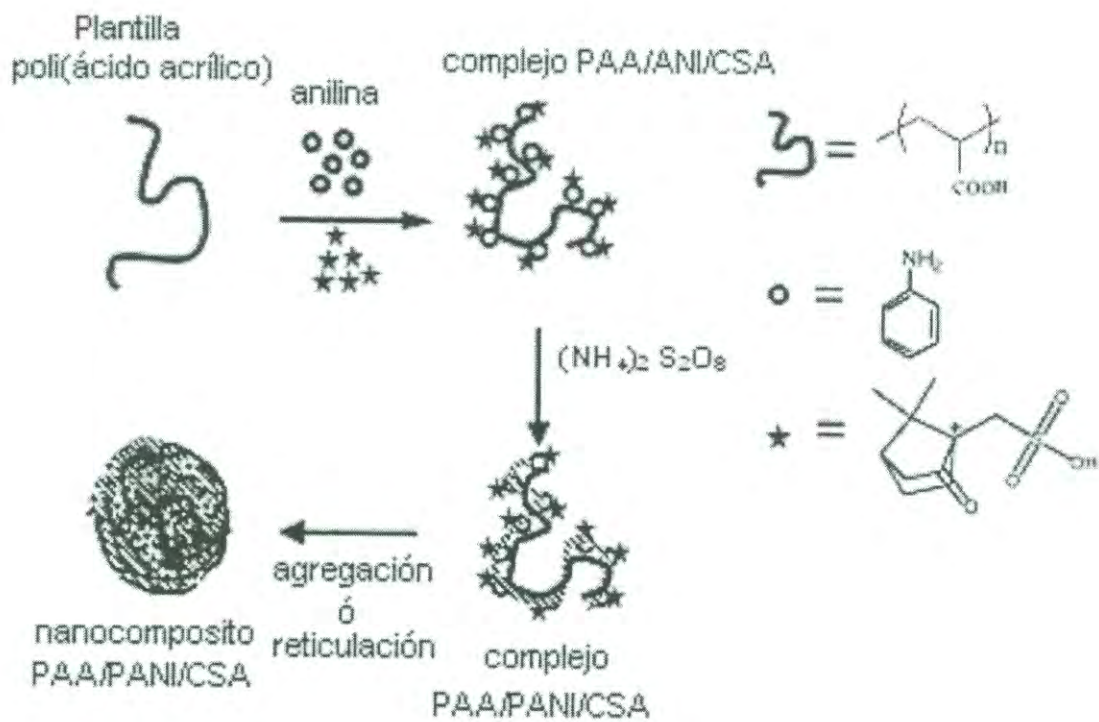


Figura 8. Representación esquemática de la síntesis de nanocompositos de polianilina utilizando al poli(ácido acrílico) como plantilla.

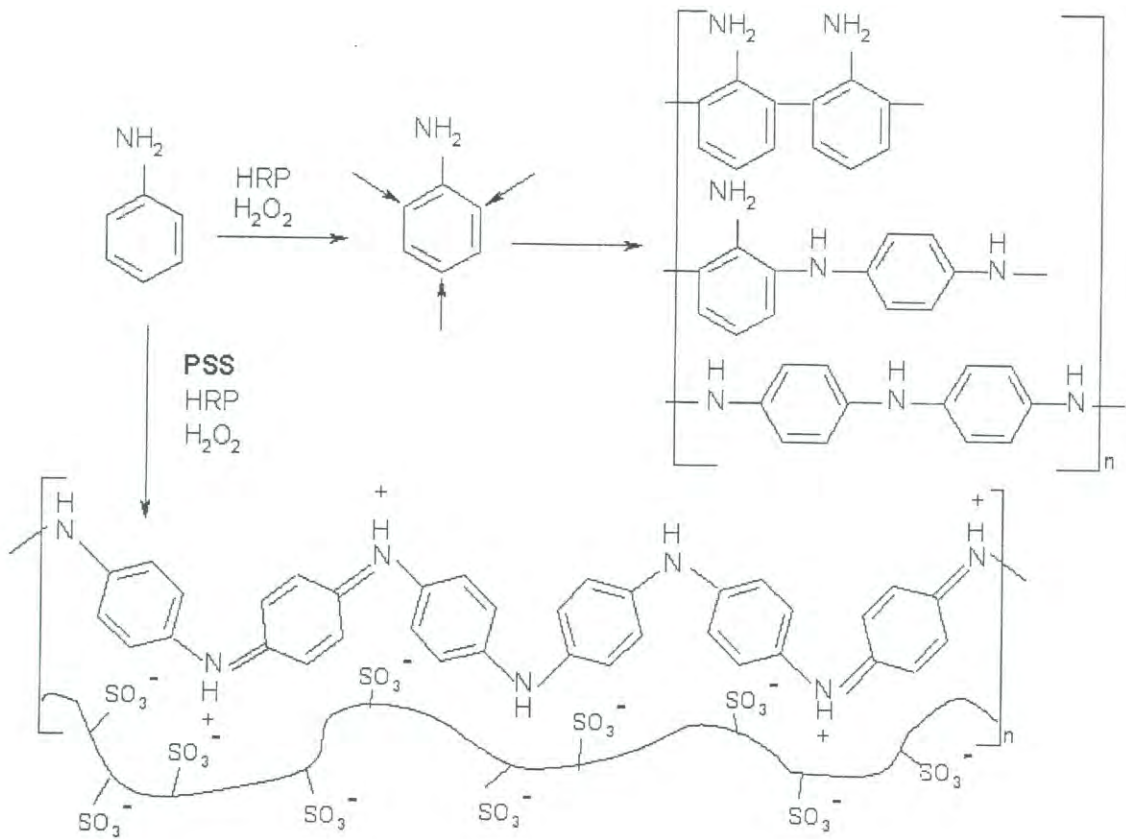


Figura 9. Representación esquemática de las estructuras de polianilina obtenidas por polimerización enzimática en presencia y ausencia del poli(estiren sulfonato).

sólido. Según ésta, los orbitales atómicos de cada átomo se traslapan con los orbitales de sus átomos vecinos en todas direcciones para producir orbitales moleculares similares a éstos. En moléculas pequeñas de un sólido, el número de orbitales atómicos es alrededor de 10^{22} por cm^3 y por tanto el mismo número de orbitales moleculares. Cuando muchos orbitales son espaciados al mismo tiempo en un rango dado de energías, forman bandas continuas de energía. La energía de espaciamiento entre la banda mas alta ocupada y la mas baja desocupada es llamado intervalo de banda prohibida. La banda mas alta ocupada es llamada banda de valencia y la banda mas baja desocupada es la banda de conducción, como se muestra en la figura 10, [48].

Las propiedades eléctricas de materiales convencionales dependen de como son llenadas las bandas. Cuando las bandas están llenas o vacías no ocurre conducción. Si el intervalo de banda es estrecho, la excitación térmica de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción proporciona conductividad a temperatura ambiente. Esto es lo que ocurre en semiconductores clásicos. Cuando el intervalo de banda es demasiado amplio, la excitación térmica a temperatura ambiente es insuficiente para excitar electrones a través del intervalo de banda y el sólido es entonces aislante. La alta conductividad de metales es debida a bandas parcialmente ocupadas, una banda de conducción parcialmente llena y una banda de valencia parcialmente vacía ó un intervalo de banda cero [48].

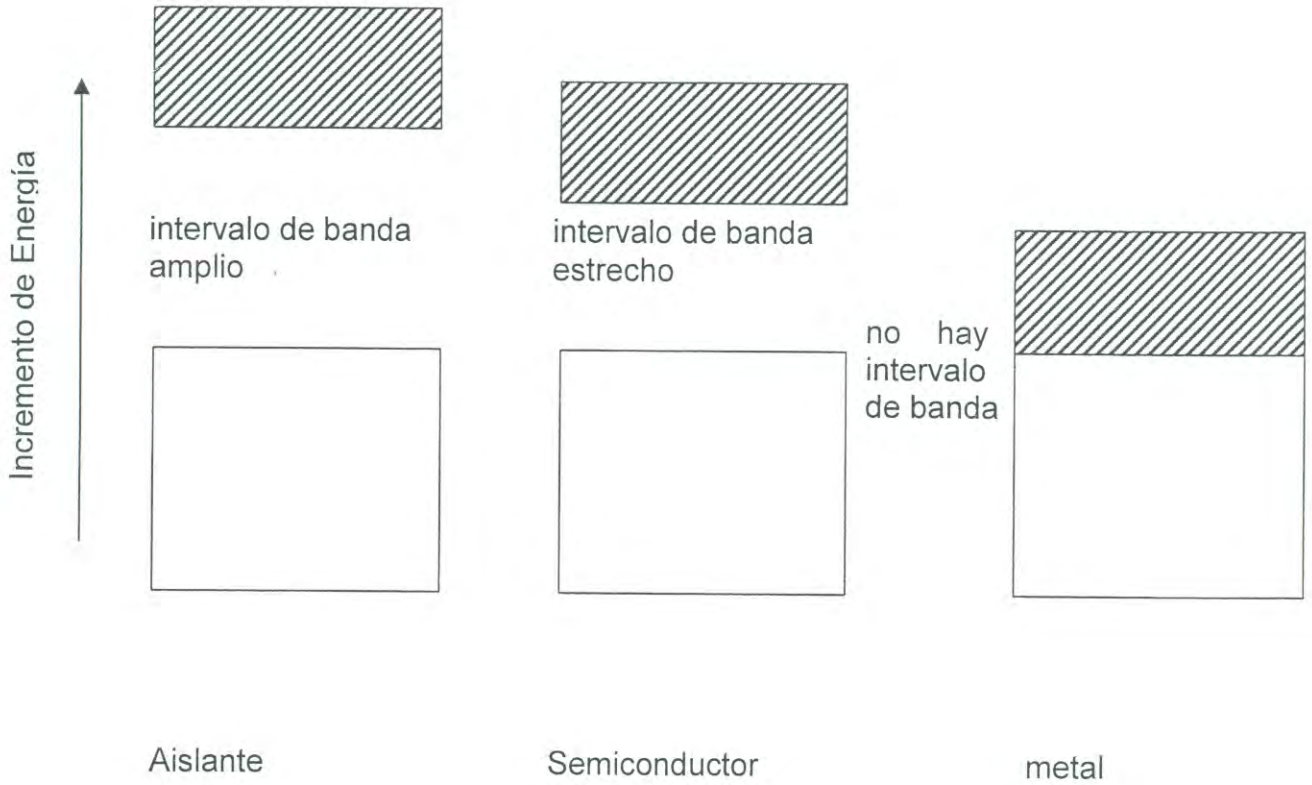


Figura 10. Teoría simple de bandas.  Niveles de energía en la banda de conducción.  Niveles de energía en la banda de valencia.

Los polímeros conductores son partículas que conducen corriente sin tener una banda parcialmente vacía ó parcialmente llena. Su conductividad eléctrica no puede ser bien explicada por la teoría simple de bandas, para explicar algunos de los fenómenos electrónicos en estos polímeros orgánicos, se han aplicado conceptos físicos que son nuevos para los químicos, donde se incluye polarones y bipolarones, desde 1980 [58].

Cuando un electrón es removido desde la parte superior de la banda de valencia de un polímero conjugado, tal como poliacetileno ó polipirrol, se crea una vacancia (hueco o catión radical) que no está deslocalizada completamente, como sería esperado desde la teoría clásica de bandas, sino que, únicamente ocurre una deslocalización parcial, extendiéndose sobre algunas unidades monoméricas y causando una deformación estructural. El nivel de energía asociado con este catión radical representa un orbital de enlace desestabilizado y tiene energía más alta que las energías en la banda de valencia. En otras palabras, esta energía es un intervalo de banda.

Este incremento de energía es similar al aumento de energía que toma lugar después que un electrón es removido desde un orbital molecular de enlace lleno [58].

En física del estado sólido, un catión radical que está parcialmente deslocalizado sobre algunos segmentos de polímeros es llamado polarón. Esto estabiliza al mismo por polarización alrededor del medio, de aquí el nombre. Puesto que es realmente un catión radical, un polarón tiene un spín de $\frac{1}{2}$ [48].

Si otro electrón es ahora removido desde el polímero oxidado conteniendo el polarón, dos cosas pueden ocurrir: un electrón podría aparecer desde otro segmento diferente de cadena de polímero, creando así otro polarón independiente, o desde el primer nivel de polarón (remoción de un electrón no apareado) para crear un dicación especial, al cual los físicos del estado sólido llamaron bipolarón [58].

Las dos cargas positivas del bipolarón no son independientes, sino que actúan como un par. Ambos, polarones y bipolarones, son móviles y pueden moverse a lo largo de la cadena del polímero por el arreglo del doble y simple enlace en el sistema conjugado que ocurre en un campo eléctrico. Si se forman una gran cantidad de bipolarones, se tiene como resultado un alto dopaje, sus energías pueden traslaparse en los bordes, lo que crea bandas de bipolarón estrechas en el intervalo de la banda [58].

En la Figura 11 se muestra un esquema para explicar este tipo de conducción eléctrica. En el caso de los materiales compuestos de materiales aislantes con polímeros electroconductores, el mecanismo de conductividad se puede explicar mediante la teoría de percolación.

Teoría de Percolación

Los materiales compuestos de polímeros aislantes y polímeros electroconductores poseen una gran cantidad de aplicaciones en diversos

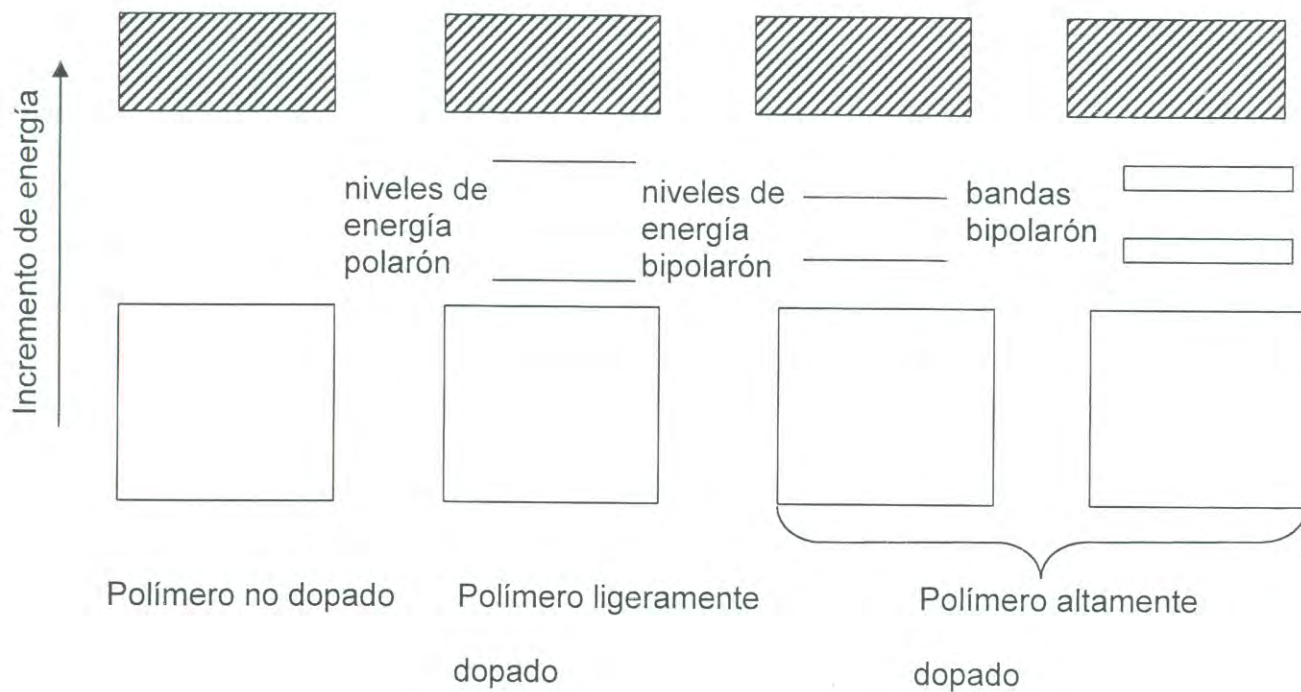




Figura 11. Teoría de bandas para polímeros.  Niveles de energía en bandas de conducción.  Niveles de energía en bandas de valencia.

campos. Existen varios modelos y teorías las cuales predicen la conductividad eléctrica de estos materiales compuestos. Pero la mas destacada es la teoría de percolación, la esencia de esta teoría es determinar como esta distribuido el polímero electroconductor dentro de la matriz aislante, es decir, si esta regular ó irregularmente interconectado [59]. Un modelo para explicar la teoría de percolación en tres dimensiones consiste en un vaso de vidrio con papel aluminio en el fondo conectado a un alambre, se llena el vaso con una mezcla de esferas de aluminio y esferas de vidrio, finalmente se cubren las esferas con otro trozo de papel aluminio bien comprimido sobre las esferas y se conecta a otro alambre. El papel aluminio comprimido sobre las esferas asegura un buen contacto entre las esferas y el alambre, de forma que se pueda establecer una diferencia de potencial eléctrico entre el fondo y la superficie del vaso, conectando los alambres a una batería.

El flujo de corriente eléctrica sólo puede efectuarse a través de las esferas de aluminio que se encuentran en contacto entre sí, mientras que las esferas de vidrio ocuparán el espacio que sirve como aislante.

Para que pueda existir flujo de corriente eléctrica en este sistema es necesario que exista al menos una ruta, formada por esferas de aluminio en contacto entre sí, que forme un puente desde el fondo del vaso hasta su superficie por donde puedan circular las cargas eléctricas. Si el número de esferas de aluminio es muy pequeño en relación al número de esferas de vidrio,

la probabilidad de que se forme esta ruta será muy baja y el sistema en conjunto se comportará como un aislante.

La probabilidad de formar caminos de conducción esta en función del arreglo que tengan las esferas. Partiendo de estructuras simétricas y regulares, Zallen [60] estudió analíticamente la probabilidad de que se formara el primer camino de conducción en función del porcentaje en número de esferas conductoras. Las estructuras que estudió y los valores encontrados se muestran en la tabla 3.

En la tercera columna se muestra el factor de llenado, que es la fracción de volumen de las esferas sin incluir espacios vacíos, en relación con el volumen total ocupado. Este es un valor característico de cada arreglo. Si multiplicamos los valores de la segunda y tercera columna se obtendrá el porcentaje en volumen del material conductor. Para todos los arreglos se encuentra un valor muy similar en el intervalo de 16 ± 2 . Este valor también concuerda con valores experimentales obtenidos en empaquetamientos al azar utilizando un frasco con esferas como el descrito anteriormente. El hecho de que este valor no tenga cambios significativos en distintos arreglos se ha tomado como base para concluir que se puede aplicar a cualquier arreglo tridimensional, independientemente de la estructura. Debido a lo anterior, se dice que el valor mínimo de fracción de volumen de un material conductor en una mezcla debe de ser 0.16 para que la mezcla posea conductividad, valor en el cual se forma el primer camino de conducción.

Tabla 3. Porcentaje necesario para formar el primer camino de conducción para distintas estructuras.

Arreglo	% de esferas conductoras	Factor de llenado
Cúbica centrada en las caras	19.8	0.7405
Cúbica centrada en el cuerpo	24.5	0.6802
Cúbica simple	31.1	0.5236
Arreglo de diamante	42.8	0.3401

En el caso de los materiales compuestos poliméricos, el umbral de precolación depende de muchas variables, entre las cuales se encuentran el tamaño del material compuesto, la penetración partícula-partícula, efecto túnel y dimensiones de las partículas [59]. La morfología y tamaño de las partículas de los materiales compuestos se pueden determinar mediante microscopia electrónica de barrido.

Microscopio Electrónico de Barrido

La idea de la fabricación de un microscopio electrónico fue primeramente sugerida por Knoll M. en 1935; y en 1938 Ardenne Von M. construye el primer microscopio electrónico de barrido cuyo principio se basa en un haz de electrones que focaliza y rastrea la superficie del espécimen de tal manera que los electrones no atraviesan la muestra, si no que son absorbidos por la superficie de la misma, produciendo una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor similar a los empleados en la televisión convencional [61, 62]. Las partes esenciales del microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 12.

La microscopia electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies.

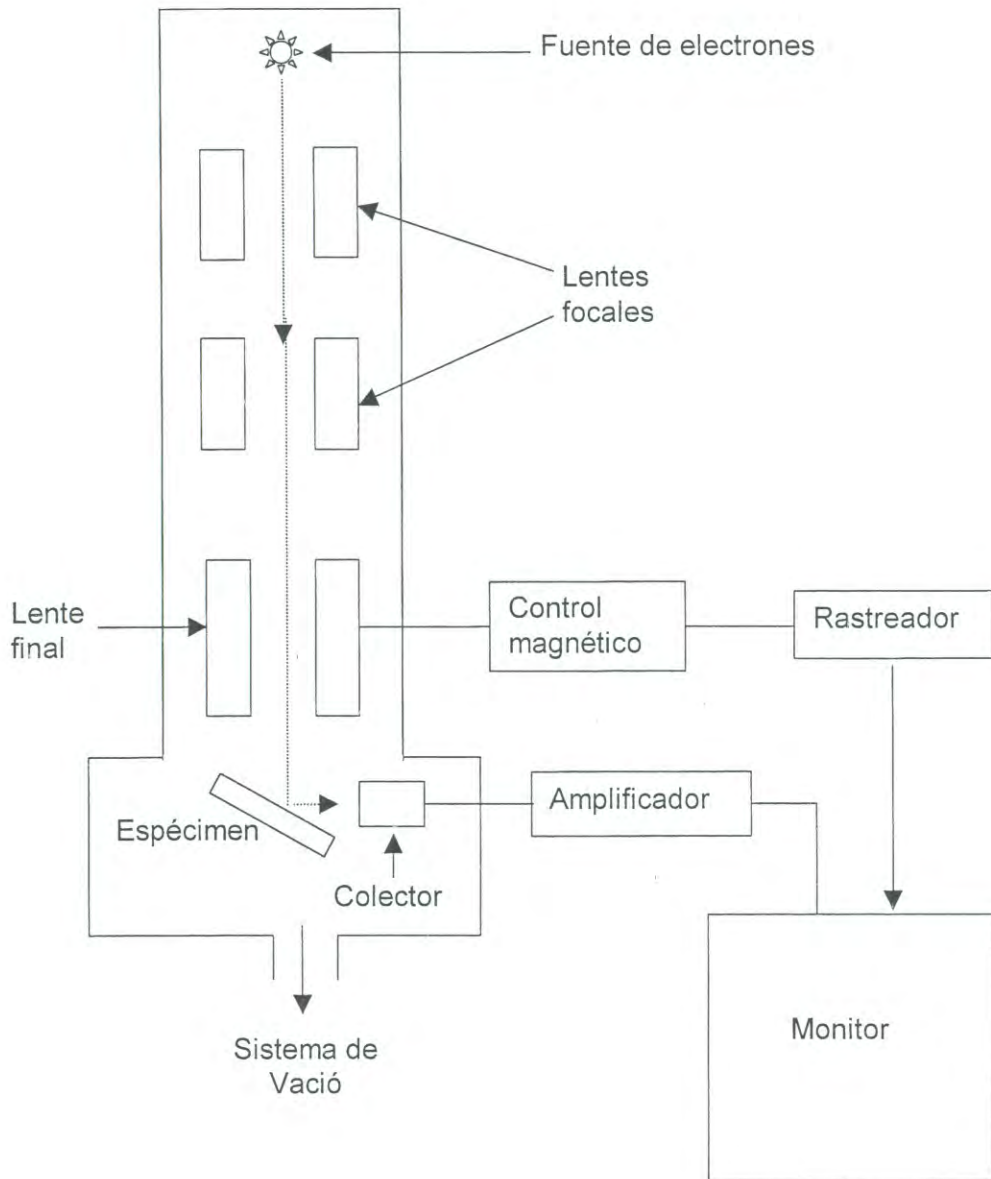


Figura 12. Diagrama del microscopio electrónico de barrido.

Así, un análisis por microscopia electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de un sólido [63]. Otras técnicas importantes para la caracterización de los sólidos son el análisis térmico, la espectroscopia de infrarrojo y la determinación de las propiedades mecánicas del material entre otras.

Análisis térmico

Con el análisis térmico se evalúa un parámetro físico determinado en función de la temperatura; las principales técnicas analíticas son la termogravimetría (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Termogravimetría.

La termogravimetría (TGA) es una técnica para evaluar el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura constante y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura se va aumentando y se varía la velocidad de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente este

último es lineal); así mismo es posible cambiar la atmósfera. La técnica se aplica principalmente, para conocer la estabilidad térmica, así como en la determinación de compuestos volátiles y cinéticas de reacción. El equipo consiste fundamentalmente, de un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura (figura 13) [35].

Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en que la temperatura de una muestra, comparada con la de un material térmicamente inerte, se monitorea en el tiempo como función de la temperatura del horno, de la muestra, o del material inerte, a medida que la muestra se calienta o enfría a velocidad constante [35].

En el caso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia. En este caso se monitorea la cantidad de calor, necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura. Las diferencias básicas entre DTA y DSC radican en el diseño del sistema de calentamiento y de operación de los equipos (ver figura 14). En DSC la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es

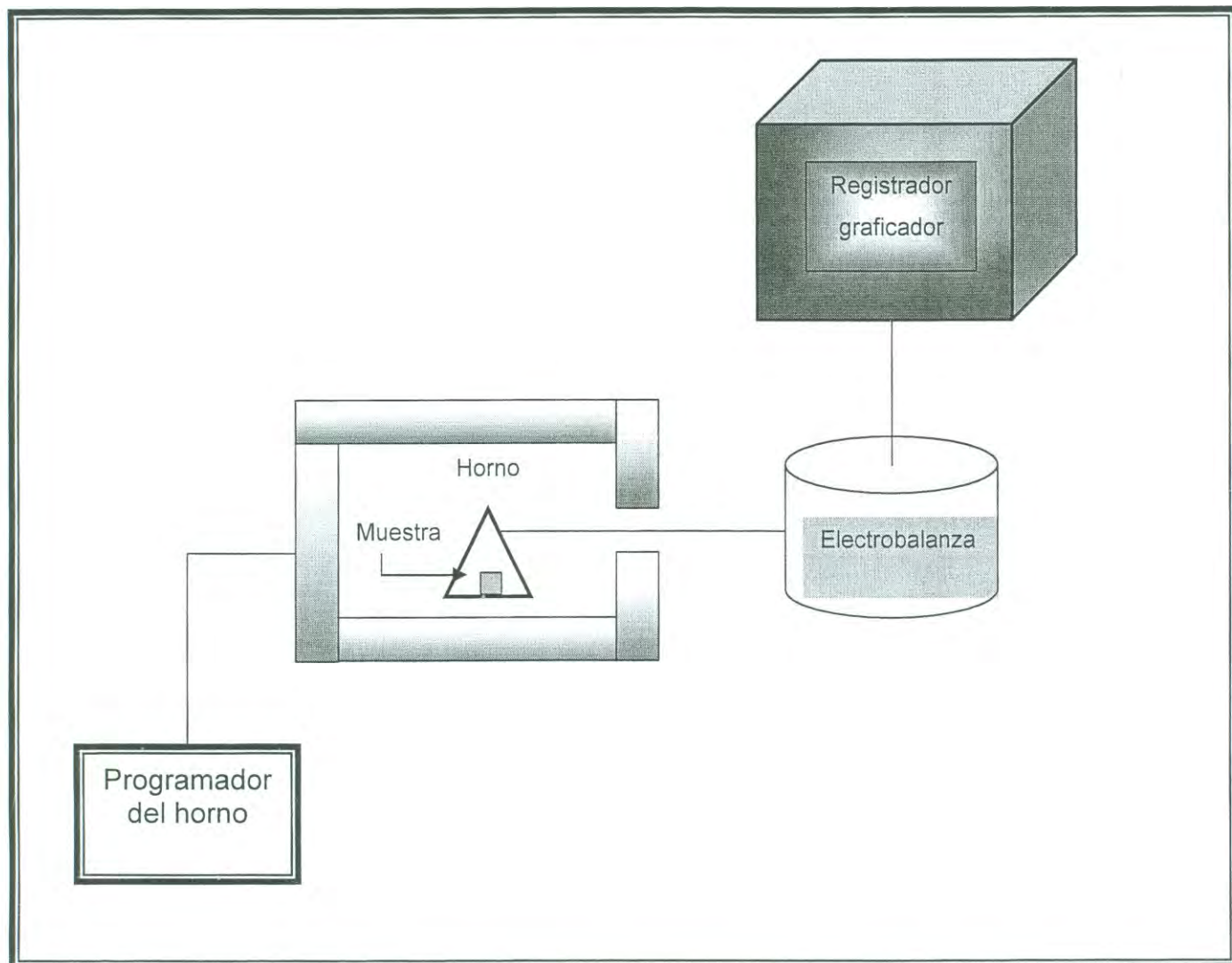


Figura 13. Diagrama de un equipo para termogravimetría.

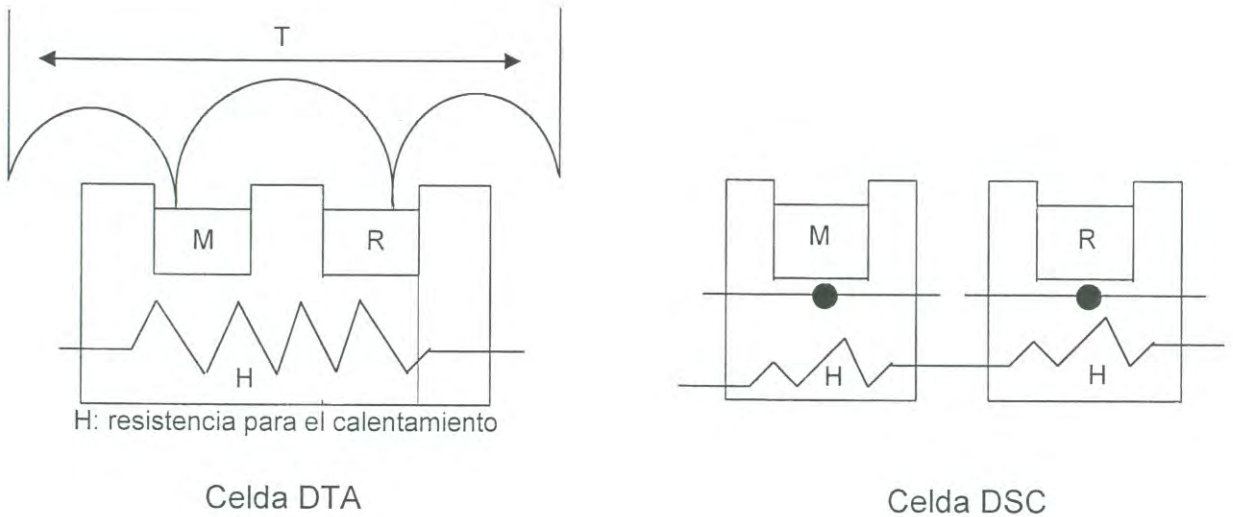
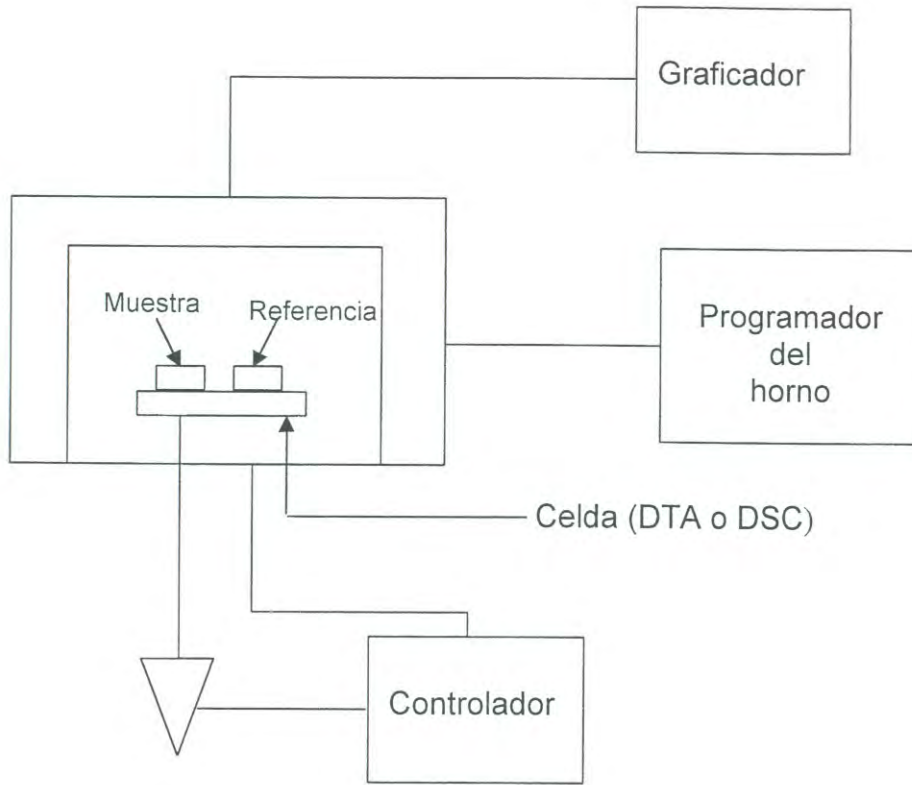


Figura 14. Diagrama del equipo para el análisis térmico diferencial y de barrido

proporcional a las características intrínsecas de la misma (como la capacidad calorífica), y a los cambios que ocurran en ellas durante la variación de la temperatura. La diferencia entre este consumo de energía y el de la referencia es lo que se monitorea. Debido a la forma en que se suministra y mide la cantidad de calor a la muestra y/o a la referencia se obtienen resultados cuantitativos en el caso de DSC y cualitativos en el DTA. En DTA el problema lo constituye la proporcionalidad entre las diferencias en temperaturas y energía, ya que la forma en que cambia la conductividad de la muestra no se conoce.

Por otra parte, en DSC la energía requerida por la muestra esta directamente relacionada con la condición de isotermicidad [35].

Espectroscopia de Infrarrojo

La radiación infrarroja fue descubierta en 1800 por el señor William Hersheld. Pero la investigación de la absorción infrarroja de materiales empezó en 1900, siendo hasta a finales de la segunda guerra mundial cuando fue disponible el primer espectrómetro de infrarrojo. La espectroscopia de infrarrojo es probablemente el método mas extensamente estudiado para la investigación de estructuras de polímeros y el análisis de grupos funcionales.

Dos condiciones primarias deben cumplirse para que ocurra absorción en el infrarrojo. Primero, la energía de la radiación debe ser igual a la diferencia de

energía de los estados excitado y basal de la molécula y segundo la vibración debe incluir un cambio en el momento dipolar de la molécula.

La espectroscopia de infrarrojo puede ser usada para estudiar muestras en estado gaseoso, líquido y sólido dependiendo de los tipos de accesorios empleados [64]. Actualmente existen una multitud de accesorios para la espectroscopia de IR que han logrado extender notablemente el campo de actuación y el accesorio de reflectancia es uno de ellos, el haz incidente se refleja en la superficie de la muestra en lugar de transmitirse hacia el interior. Si la muestra tiene un gran espesor (o absorbe mucha radiación) será opaca y da el espectro de reflectancia. Sin embargo, si la película fina es montada sobre una superficie (recubrimientos, lacas, pinturas, etc., sobre un sustrato) se produce un espectro de transmisión. Existen unidades de reflectancia de ángulos variables que permiten realizar estudios de reflectancia más completos [65].

Propiedades Mecánicas

Muchos materiales cuando están en servicio están sujetos a fuerzas o cargas. En tales casos es necesario conocer las características del material para diseñar el instrumento donde va a usarse de tal forma de que los esfuerzos a los que vaya a estar sometido no sean excesivos y el material no se fracture. La respuesta de un sólido a fuerzas internas o externas pueden variar

considerablemente, dependiendo de la magnitud de estas fuerzas y las características del material.

La respuesta de un material a una carga uniaxial es determinada generalmente mediante la realización de pruebas de tensión (Figura 15). En esta prueba un material es generalmente deformado a una velocidad específica y la fuerza requerida para causar la deformación δl es medida en una celda de carga y la deformación es medida a menudo por un dispositivo llamado extensómetro. El conocimiento de F , δl y la geometría de la muestra permite calcular la fuerza y la tensión.

El módulo elástico de un material puede ser medido por un procedimiento semejante, aunque para realizarse requiere de una medición exacta de la extensión ó deformación desde la tensión elástica lineal [66].

La utilidad de estas pruebas para diseños con materiales poliméricos puede ser grandemente acrecentada si se llevan acabo sobre un amplio intervalo de temperatura y velocidades de deformación [67].

En pruebas a carga constante, un espécimen es sujeto a una carga, y la deformación es medida como una función del tiempo. El espécimen de la prueba en un equipo de laboratorio puede ser una película plástica o barra sujeta a una orilla en un soporte rígido, mientras que la carga es aplicada súbitamente en la otra orilla. La elongación puede ser medida a intervalo tiempo usando un catetómetro o un microscopio ambulante. Las mediciones pueden

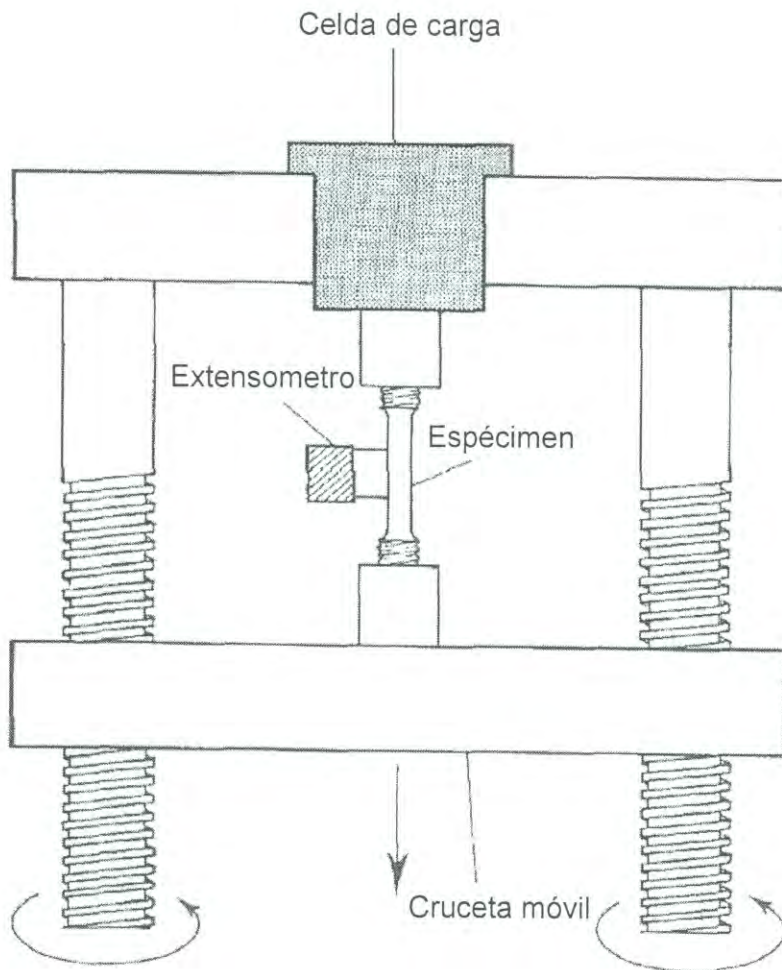


Figura 15. Representación esquemática de un ensayo de tensión a velocidad constante

ser conducidas en una cámara ambiental [67].

Las pruebas a la ruptura son hechas principalmente en tensión, pero también pueden ser hechos experimentos de ruptura en hoja, torsión flexión ó compresión. Los datos de la ruptura proveen información importante para la selección de un polímero que pueda sostener mucha carga por largos periodos [67].

En los experimentos de relajación de la elongación, la muestra es rápidamente extendida una cantidad dada y el esfuerzo requerido para mantener esta deformación constante es medido como una función del tiempo. El esfuerzo requerido para mantener la deformación constante decae con el tiempo. Cuando este esfuerzo es dividido por la deformación constante, la razón resultante es el módulo de relajación, el cual es una función del tiempo y temperatura. El dato de relajación de la deformación provee información útil de la naturaleza visco elástica de los polímeros [67].

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Los materiales utilizados en el presente trabajo son:

- Acetato de celulosa, marca Aldrich.
- Poli(ácido acrílico) sal de sodio, 35 Wt%, w 15000, marca Aldrich.
- Poli(estiren sulfonato de sodio), w 70000, marca Aldrich.
- Ácido acético glacial, marca Sigma.
- Anilina, marca Merck.
- Ácido clorhídrico, marca Merck.
- Persulfato de amonio marca Fermont.
- Dimetil ftalato, marca Aldrich.
- Dietil ftalato, marca Aldrich.
- Trifenil fosfato, marca Aldrich.

Métodos

Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa

Se prepararon membranas de acetato de celulosa plastificadas y sin plastificar. Se prepararon tres lotes de membranas sin plastificar y cuatro lotes de membranas utilizando distintos plastificantes, basándose en el método propuesto por Estrada y cols [15].

Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa sin Plastificar. El primer lote correspondió a membranas de acetato de celulosa sin modificar, el segundo lote correspondió a membranas modificadas con poli(ácido acrílico) y el tercer lote a membranas modificadas con poli(estiren sulfonato).

Para la preparación del primer lote de membranas se pesaron 1.6 g de acetato de celulosa y se disolvieron en 20 mL de ácido acético glacial, con agitación constante durante 4 h. Se dejó reposar la solución durante 3 días.

Para la preparación del segundo lote de membranas se pesaron 4 g de acetato de celulosa y se disolvieron en 50 mL de ácido acético glacial, con agitación constante durante 4 h. Enseguida se le agregó 5 mL de poli(ácido acrílico) y se dejó agitar durante 1 h. La solución se dejó reposar durante 3 días.

Para la preparación del tercer lote de membranas se pesaron 4 g de acetato de celulosa y se disolvieron en 50 mL de ácido acético glacial, con

agitación constante durante 4 h. Enseguida se le agregó 5 mL de una solución de 2.0 g de poli(estiren sulfonato) disueltos en 2 mL de agua destilada. Se dejó agitar la solución durante 1 h. Por último se dejó reposar durante 3 días.

Las membranas se obtuvieron por el método de inversión de fases. Se colocó sobre una placa de vidrio redonda de 10 cm de diámetro una alícuota de la solución de acetato de celulosa disuelto en ácido acético glacial y el polielectrolito empleado según el lote de membrana.

Se desechó el exceso de la solución dejando la placa cubierta solo por una fina capa. Se dejó reposar durante 30 segundos sobre una mezcla de agua destilada con hielo. Enseguida se sumergió en este baño de agua destilada con hielo durante 15 minutos.

Finalmente la membrana se despegó del molde, se lavó en la misma mezcla y se dejó secar a temperatura ambiente sobre un papel filtro durante 24 h. Se utilizó la misma metodología para cada lote de membranas.

Una vez obtenidas las membranas se prosiguió a recubrirlas con polianilina.

Recubrimiento de las Membranas Preparadas con Polianilina. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado de la siguiente manera; primeramente se prepararon soluciones 0.33 M de anilina disuelta en HCl a distintas concentraciones (0.005 – 0.1 M). Las membranas se recortaron en tiras y se sumergieron en estas soluciones durante 5 minutos. Posteriormente se sacaron

y se sumergieron en una solución de persulfato de amonio 0.3 M durante 5 minutos, el persulfato de amonio se utilizó como agente oxidante para la polimerización del monómero anilina a polianilina. Luego se sacaron las membranas y se pusieron a secar a temperatura ambiente durante 24 h. Se fue midiendo la conductividad eléctrica hasta encontrar la mínima concentración de HCl para que las membranas fueran conductoras. La medición de la conductividad eléctrica se llevó a cabo por el método estándar de dos puntos.

Ya que se encontró la concentración de HCl óptima se realizó otro experimento variando la concentración de anilina en un intervalo de 0.1 – 0.8 M, manteniéndose constante la concentración de HCl. La concentración de persulfato de amonio permaneció constante al igual que los tiempos de contacto de las membranas con la solución de anilina y la solución de persulfato de amonio.

Ya que se encontraron las concentraciones óptimas de HCl y anilina se prosiguió a variar el tiempo de contacto de la membrana con la solución de anilina en un intervalo de 1 – 7 minutos.

Una vez encontradas las condiciones de reacción óptimas se prosiguió a preparar las membranas plastificadas.

Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa Plastificadas. Para este estudio solo se tomaron las membranas modificadas con poli(ácido acrílico) ya que mostraron mejor formación de membrana. Se prepararon cuatro lotes de

membranas. Al primer lote se le agregó el plastificante dimetilftalato (lote A), al segundo dietilftalato (lote B) y al tercero trifenilfosfato (lote C) para estos tres lotes se utilizó una relación en peso de acetato de celulosa:poli(ácido acrílico):plastificante 100:50:25 y por último se prepararon las membranas del lote D a las cuales se le agregó una mezcla de los tres plastificantes en una relación en peso dimetilftalato:dietilftalato:trifenilfosfato 25:25:2, relación comúnmente usada para plastificar a la celulosa [1,9].

En la preparación de las soluciones se utilizó la misma metodología que para las membranas sin plastificar, solo se agregaron los distintos plastificantes y se dejó en agitación durante 2 horas más.

Para obtener estos lotes de membranas se utilizó la misma metodología que para las membranas sin plastificar.

Recubrimiento con Polianilina de las Membranas Plastificadas. Se usó la misma metodología que para las membranas sin plastificar.

Primeramente se utilizó una solución de anilina 0.4 M variando la concentración de HCl donde se disolvió la anilina. Esto con el fin de encontrar la concentración de HCl mínima para disolver a la anilina y que la membrana presente conductividad eléctrica aceptable, la polimerización del monómero de anilina a polianilina fué vía química, se empleó como agente oxidante una solución de persulfato de amonio acuosa. Luego se prosiguió a variar la concentración de anilina. Se utilizó una relación molar monomero:oxidante 1:1.

Una vez recubiertas las membranas se prosiguió a caracterizarlas mediante medición de conductividad eléctrica, microscopía electrónica de barrido, infrarrojo FTIR y análisis termogravimétricos TGA.

Caracterización.

Medición de la Conductividad Eléctrica. Para medir la conductividad eléctrica se midió la resistencia eléctrica de las membranas por el método estándar de dos puntos para lo cual se utilizó un multímetro PROAM 602-040, para esta medición se realizaron pequeños cortes circulares de las membranas en estudio sin ningún tratamiento previo y se colocaron entre dos electrodos de tungsteno de área constante, estos electrodos fueron conectados a un multímetro y se midió la resistencia eléctrica. Luego se determinó el espesor de la membrana mediante un micrómetro MITUTOYO 115-25. Los valores de resistencia eléctrica (R) y espesor (E) encontrados se sustituyen en la siguiente ecuación tomando en cuenta que el área de contacto (A) la cual es constante mide 0.2827cm^2 de esta forma encontramos el valor de la resistividad (ρ) y el inverso de la resistividad corresponde al valor de la conductividad eléctrica (σ), los valores de conductividad eléctrica son obtenidos en S/cm ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

$$R \times A / E = \rho \quad \sigma = 1/\rho$$

Microscopia Electrónica de Barrido. La evaluación del tamaño de poro se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV. Se realizaron microfotografías de cada lote de membranas antes y después de recubrirlas con polianilina. Para las membranas recubiertas con polianilina se tomaron como muestra aquellas que dieron la mayor conductividad eléctrica. Se utilizó un haz de electrones de 15kv de intensidad a alto vacío.

Espectroscopia de Infrarrojo. Para la obtención de los espectros de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR) se utilizó la técnica de reflectancia difusa para lo cual se hicieron pequeños cortes circulares de las membranas en estudio y se colocaron en el accesorio para reflectancia, se utilizó un equipo espectro FT-IR Nicolet 510P, se usó como blanco aire y las membranas examinadas no tuvieron un tratamiento previo.

Propiedades mecánicas. La evaluación de las propiedades mecánicas de las membranas se realizó siguiendo la norma ASTM D 1708-93 para pruebas microtensiles. Se utilizaron probetas de forma rectangular de 22.25 mm de largo por 4.75 mm de ancho. Las muestras fueron acondicionadas por una semana a 23°C y 50% de humedad. Se practicaron ensayos de esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura a las membranas de acetato de celulosa con una velocidad de 0.1 mm/min, haciendo uso de una maquina universal Tinius

Olsen 1000. Se utilizó un calibrador digimatic para medir la anchura y un micrómetro mitutoyo absolute para medir el espesor de las probetas.

Análisis Termogravimétrico TGA. Para este análisis se utilizó un equipo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA TA instruments. Se tomaron muestras de aproximadamente 4 mg y se calentó hasta 600°C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C min⁻¹ bajo un flujo de 23 mL min⁻¹ de aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de Membranas de Acetato de Celulosa

Las membranas sin plastificar presentaron las siguientes características macroscópicas; las del lote # 1 son transparentes y mostraron mayor flexibilidad que las membranas del lote # 2 y # 3. Las membranas del lote # 2 y # 3 son de color blanco, esta diferencia de color se debe a que las membranas del lote # 2 y # 3 fueron modificadas con poli(ácido acrílico) ó poli(estiren sulfonato) respectivamente y no poseen una buena compatibilidad entre sus componentes. Este fenómeno se puede explicar como la existencia de multifases en la membrana y debido a la microseparación de fases se puede dar el fenómeno de difracción de la luz y con ello este cambio de apariencia en color [20], en cambio las membranas del lote # 1 las cuales se encuentran sin modificar solo presentan una fase por lo cual se observan transparentes. Los tres lotes de membranas se obtuvieron con diferentes valores de espesor. Las membranas plastificadas fueron de color blanco, esta apariencia de color puede ser explicado de la misma forma que para las membranas del lote # 2 y # 3. Estas membranas presentaron mayor flexibilidad que las membranas sin plastificar. También se obtuvieron diferentes valores de espesor.

Evaluación de la Conductividad Eléctrica

Membranas sin Plastificar.

Recubrimiento con Polianilina de Membranas de Acetato de Celulosa sin Plastificar Utilizando Distintas Concentraciones de HCl. En el recubrimiento de las membranas se utilizó una concentración constante de anilina (0.33 M) y se varió la concentración de HCl en que se disolvió la anilina.

La polimerización de la anilina a polianilina se llevo acabo utilizando persulfato de amonio como agente oxidante. En la figura 16 se muestra el efecto que tiene la concentración de HCl sobre la conductividad eléctrica de las membranas. Se encontró para lotes # 2 y # 3 a una concentración de HCl de 0.02 M la mayor conductividad eléctrica con un valor de 3.08×10^{-6} y 1.64×10^{-5} S/cm respectivamente y a medida que se aumentó la concentración de HCl disminuyó la conductividad eléctrica de las membranas, esto posiblemente se debe a que a mayor concentración de HCl se degrada la cadena de polianilina [38] y por lo tanto disminuye su conductividad eléctrica. Pero a una concentración muy baja de HCl (0.005 M) se observó que la conductividad disminuyó hasta casi cero debido a que para la polimerización de la anilina se requiere un pH ácido. También se pudo observar que las membranas que fueron modificadas con poli(estiren sulfonato) mostraron mayor conductividad eléctrica, esto se debe a que tienen un tamaño de poro mayor (4.5 a 10 μm)

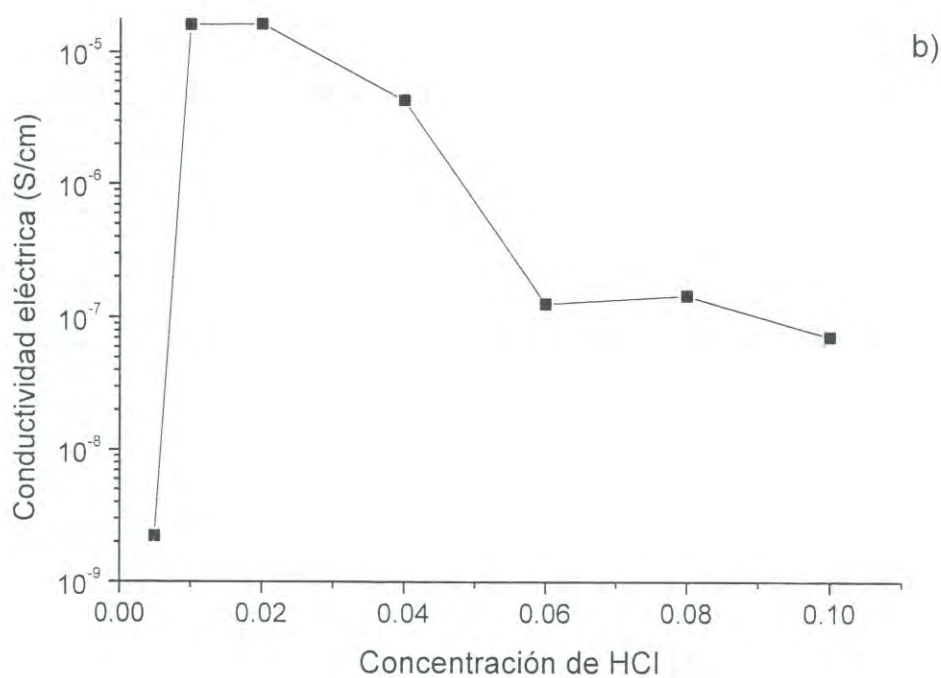
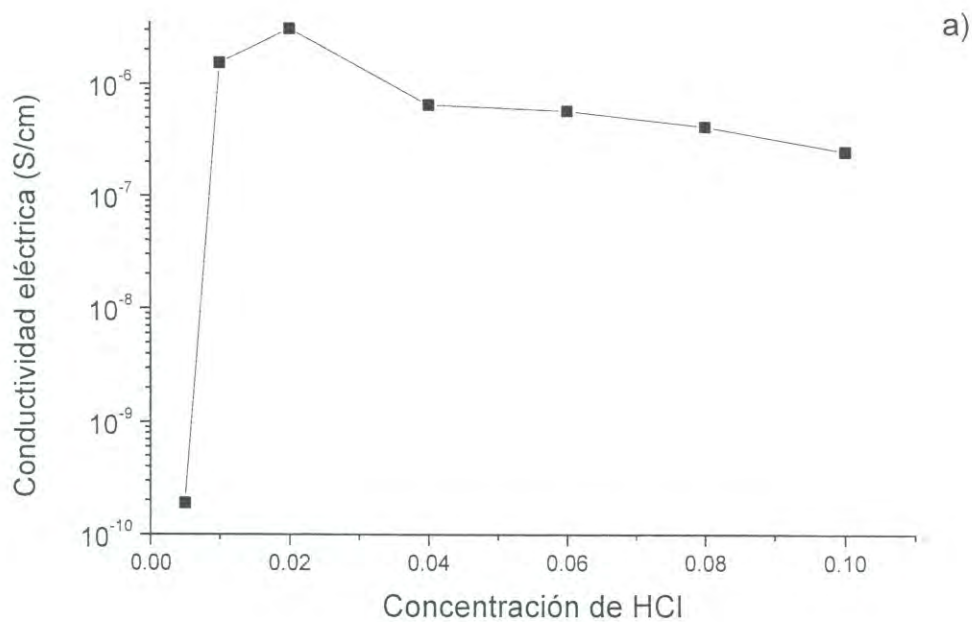


Figura 16. Efecto de la concentración de HCl sobre la conductividad eléctrica de las membranas sin plastificante, recubiertas con polianilina a) lote # 2 y b) lote # 3

que las membranas modificadas con poli(ácido acrílico) de 0.5 a 2 μm . Cuando el tamaño de poro es mayor se facilita el camino a la polianilina para atravesar la membrana y generar la conductividad eléctrica.

Recubrimiento con Polianilina de Membranas de Acetato de Celulosa sin Plastificar Utilizando Distintas Concentraciones de Anilina. Al variar la concentración de HCl se encontró que a la concentración de 0.02 M las membranas de los lotes # 2 y # 3 presentaron la conductividad eléctrica mayor. Sin embargo para disolver la anilina se usó una concentración de 0.01 M, aunque al momento de ser polimerizada la anilina utilizando persulfato de amonio para obtener la polianilina presentó una conductividad mas baja pero en el mismo orden (10^{-6} y 10^{-5} para cada lote respectivamente) ya que nuestro interés es dopar a la polianilina con el poli(ácido acrílico) ó con el poli(estiren sulfonato) y no con los iones cloruros del HCl. En la figura 17 podemos ver que para una concentración de anilina 0.4 M se obtiene la mayor conductividad eléctrica para los lotes # 2 y # 3 (1.51×10^{-5} y 5.63×10^{-5} S/cm respectivamente) y a medida que se aumentó la concentración de anilina la conductividad eléctrica de la polianilina sintetizada sobre la superficie de las membranas de acetato de celulosa disminuyó. Estos resultados se atribuyen a las concentraciones elevadas de anilina que pueden degradar la membrana. Esta degradación se debe que el acetato de celulosa se hidroliza convirtiéndose en celulosa a concentraciones altas de bases como lo es la anilina [23].

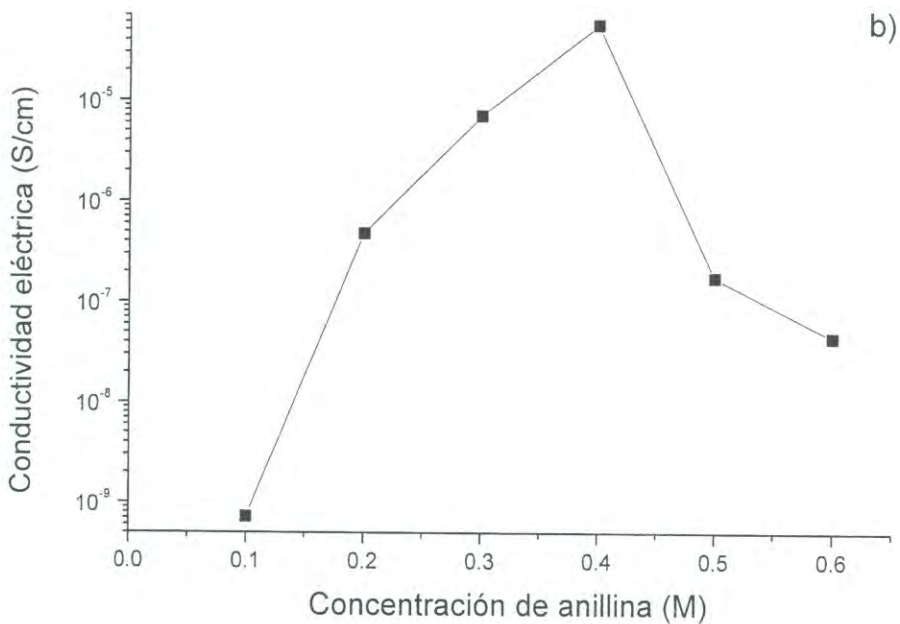
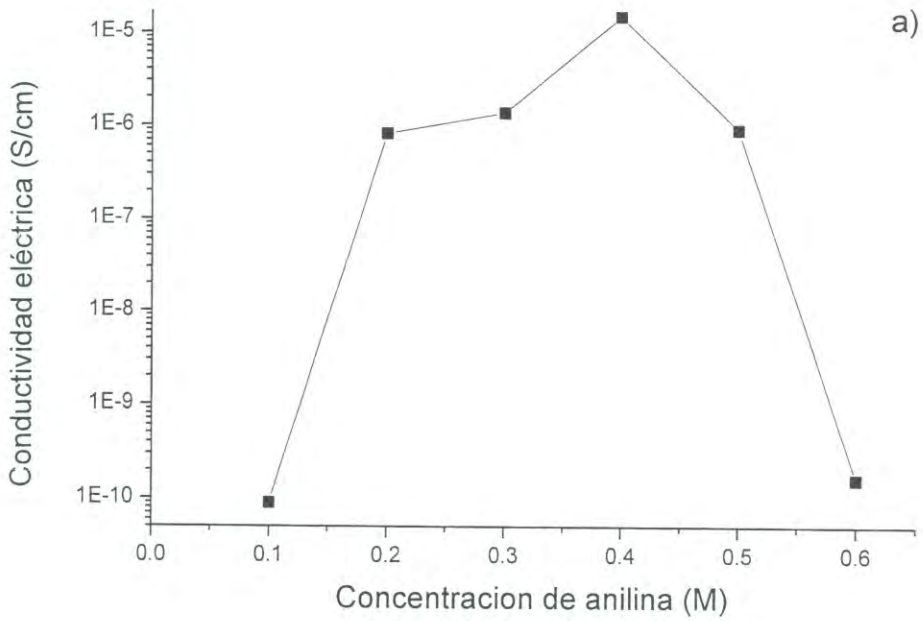


Figura 17. Efecto de la concentración de anilina disuelta en HCl 0.01 M sobre la conductividad eléctrica de membranas recubiertas con polianilina a) lote # 2 y b) lote # 3

Recubrimiento con Polianilina de membranas de Acetato de Celulosa Variando el Tiempo de Contacto con la Solución de Anilina. Una vez encontradas las concentraciones óptimas de la anilina y el HCl se varió el tiempo de contacto de las membranas con la solución de anilina. Encontrándose para ambos lotes que el valor mas alto de conductividad se produjo cuando se sumergió la membrana en la solución de anilina durante 5 minutos, para posteriormente sumergirla en una solución oxidante de persulfato de amonio y de esta manera sintetizar la polianilina que es la responsable de la conductividad eléctrica de la membrana. A medida que se aumentó el tiempo de contacto de la membrana con la solución de anilina el valor de conductividad eléctrica de la membrana recubierta con polianilina disminuyó, esto se debe, a que a mayor tiempo de contacto de la membrana con la solución de anilina esta puede sufrir degradación a causa de la anilina. Los resultados de conductividad eléctrica encontrados se muestran en la figura 18.

Una vez encontradas las concentraciones óptimas de anilina, HCl y los tiempos de contacto entre las membranas y la solución de anilina, se recubrieron las membranas sin modificar, correspondientes al lote #1.

Se obtuvo un valor de conductividad eléctrica de 1.032×10^{-8} S/cm el cuál es muy bajo y se encuentra dentro del rango de los materiales aislantes. Este valor de conductividad eléctrica se obtuvo bajo las condiciones óptimas de reacción para las membranas modificadas con poli(ácido acrílico) ó poli(estiren sulfonato) las cuales presentaron valores de conductividad eléctrica

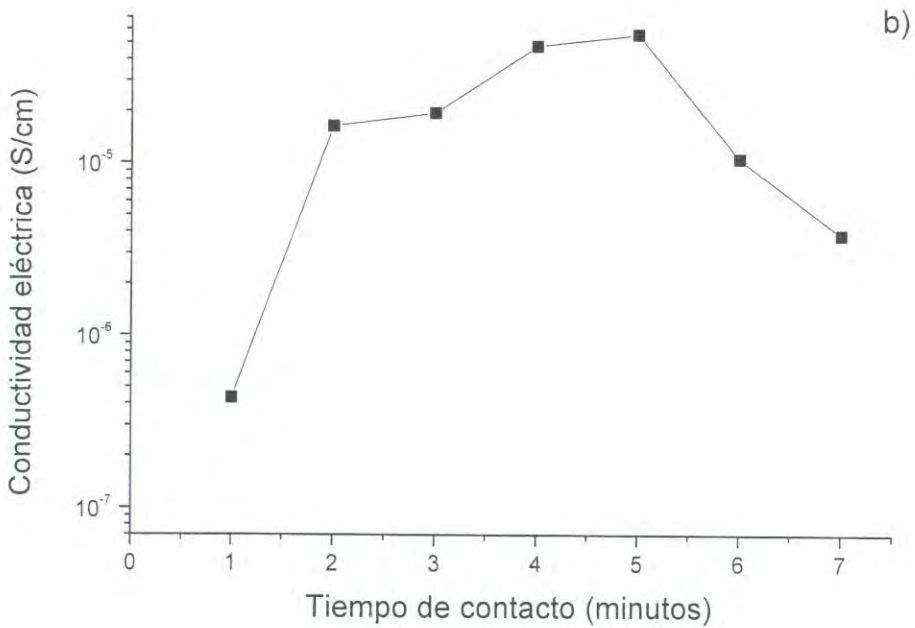
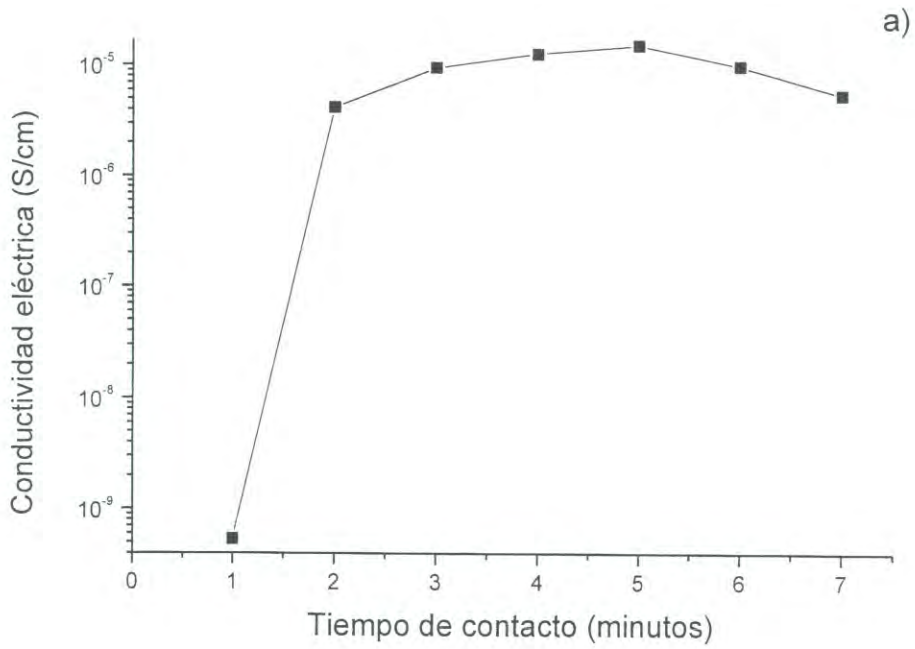


Figura 18. Efecto del tiempo de contacto de las membranas en solución de anilina 0.4 M y HCl 0.01 M sobre la conductividad eléctrica de a) lote # 2 y b) lote #3

en el orden de 10^{-5} S/cm cuyo valor se debe a la modificación hecha a las membranas con los polielectrolitos ya mencionados, los cuales le sirven como agentes dopantes a la polianilina. Además, se puede observar que la conductividad eléctrica varía en relación con el tamaño de poro de las membranas. A mayor tamaño de poro, presentan mayor conductividad eléctrica, esto está directamente relacionado con el umbral de percolación de la polianilina.

Membranas Plastificadas.

Recubrimiento con Polianilina de las Membranas Plastificadas del lote # 2 Utilizando Distintas Concentraciones de HCl. En el recubrimiento de las membranas se utilizó una concentración constante de anilina (0.4M) y se varió la concentración de HCl en que se disolvió la anilina. El resto de las condiciones se mantuvieron sin cambio. Se evaluó la conductividad eléctrica de los distintos lotes de las membranas recubiertas con polianilina cuyos resultados aparecen en la tabla 4. En la figura 19, se muestra el efecto de la concentración del HCl sobre la conductividad eléctrica de las membranas en estudio, donde se observa que para el lote A al cual se le agregó el plastificante dimetil ftalato, a una concentración de HCl de 0.06 M se obtiene un valor máximo de conductividad (7.59×10^{-5} S/cm) y a medida que aumentó la

Tabla 4. Conductividad eléctrica de membranas recubiertas con polianilina 0.4M utilizando diferentes concentraciones de HCl.

Concentración HCl (M)	Conductividad eléctrica (S/cm)			
	Lote A	Lote B	Lote C	Lote D
0.005	2.11E-07	1.65E-05	1.86E-06	9.78E-05
0.01	5.05E-05	2.32E-05	3.63E-05	2.31E-04
0.02	3.82E-05	1.89E-05	1.07E-04	3.41E-04
0.04	2.80E-05	7.04E-05	1.58E-04	6.14E-05
0.06	7.59E-05	1.67E-05	1.92E-04	1.74E-05
0.08	1.16E-05	2.24E-05	2.99E-05	1.64E-05
0.1	8.28E-06	1.53E-05	3.03E-05	1.12E-05
1.0	<4.24E-10	<5.129E-10	<4.952E-10	<4.421E-10

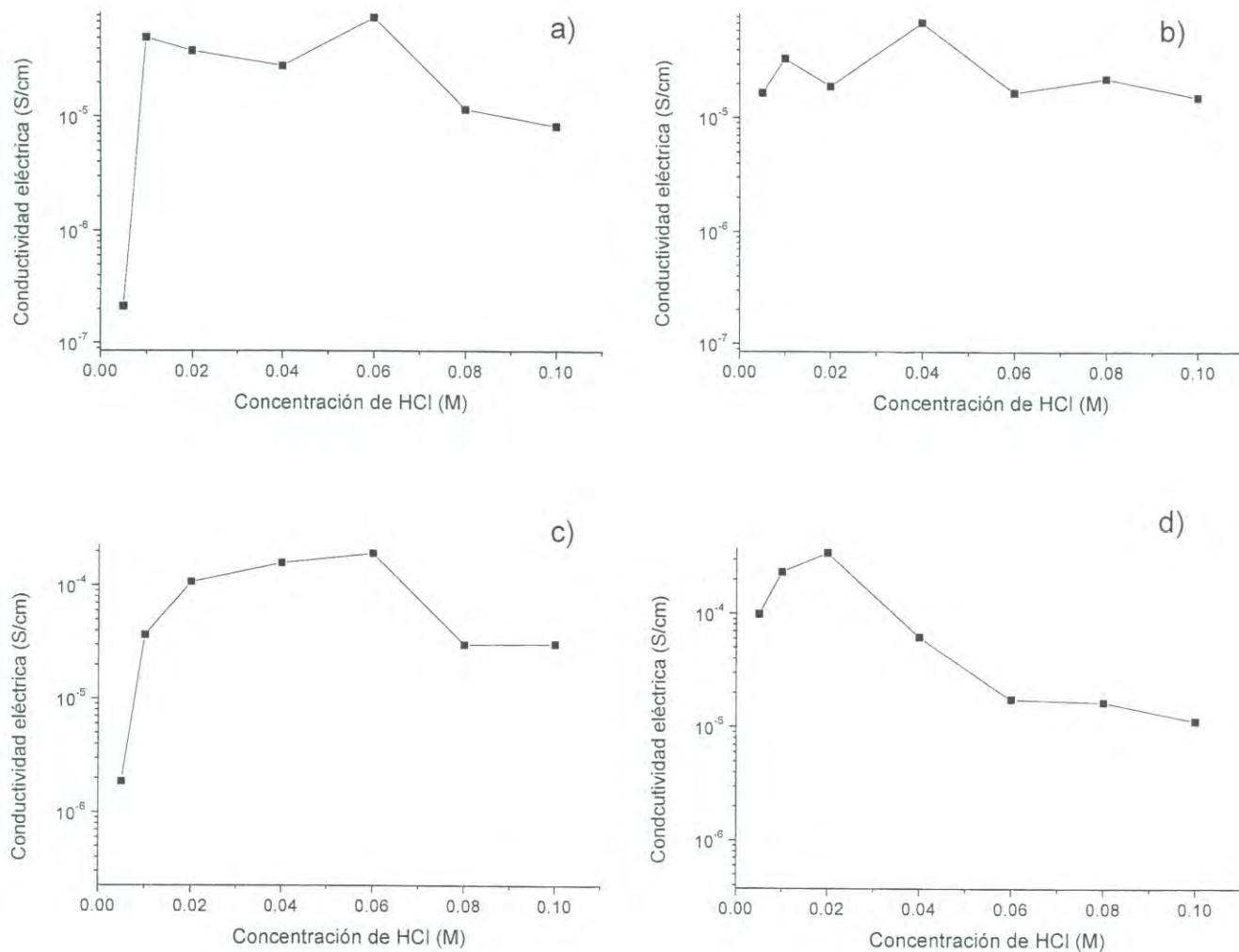


Figura 19. Efecto de la concentración del HCl sobre la conductividad eléctrica de membranas con plastificante recubiertas con polianilina 0.4 M a) lote A, b) lote B, c) lote C y d) lote D

concentración de HCl la conductividad disminuyó, esto posiblemente se debe a que a mayor concentración de HCl se degrada la cadena de polianilina y por lo tanto disminuye la conductividad eléctrica, pero a una concentración muy baja (0.005 M) se observó que la conductividad disminuyó hasta casi cero, esto posiblemente se debe a que la polimerización de la anilina se realiza a pH bajo.

El mismo comportamiento se puede observar para los demás lotes de membranas modificadas con los diferentes plastificantes. Aquí se tomó una concentración de 0.01M de HCl para el lote A el cual fue modificado con el plastificante dietil ftalato y lote B al que se le agregó el plastificante trifenil fosfato, como la concentración ideal para disolver a la anilina debido a que el valor de conductividad están en el mismo orden (10^{-5}) que el valor máximo de conductividad. En el caso de las membranas del lote C y D se tomó una concentración de 0.02 M de HCl como óptima para disolver a la anilina, encontrando valores en el orden de 10^{-4} S/cm.

Recubrimiento con Polianilina de Membranas del lote # 2 Plastificadas Utilizando Distintas Concentraciones de Anilina. Al variar la concentración de anilina se encontró en general un comportamiento similar a las membranas sin plastificar, este comportamiento se puede apreciar en la figura 20, donde se ve que al llegar a una concentración 0.5 M de anilina las membranas presentan la máxima conductividad eléctrica, la cual empieza a decaer al aumentar la concentración de anilina. En la figura también se observa

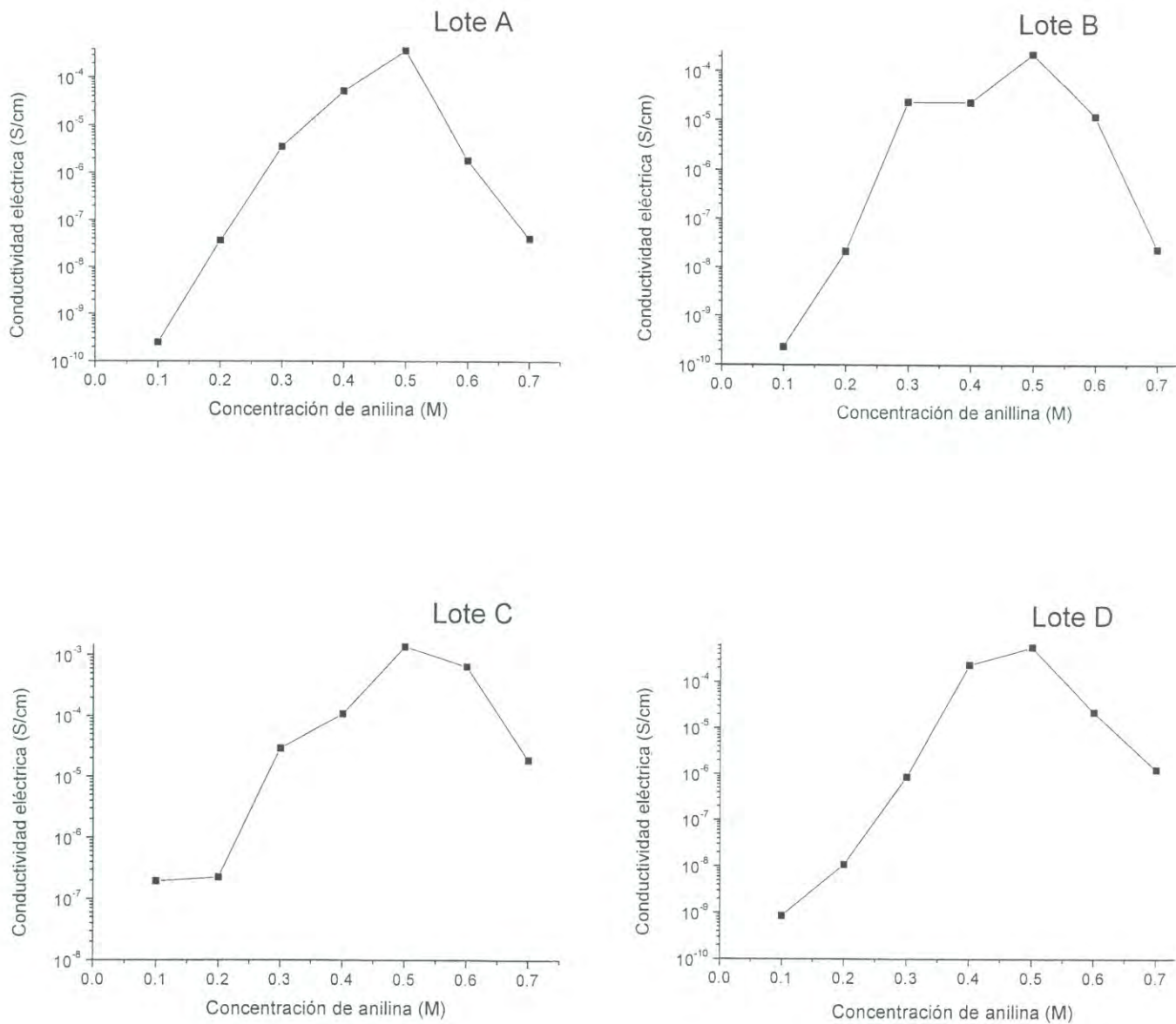


Figura 20. Efecto del recubrimiento con polianilina de membranas de acetato de celulosa plastificadas, lotes A-D, utilizando anilina a distintas concentraciones, evaluando la conductividad eléctrica.

que a concentraciones bajas de anilina, la conductividad también es baja. En este experimento encontramos que utilizando el plastificante trifenil fosfato (lote C) y recubriendo la membrana con una concentración de anilina 0.5 M se obtuvo el valor mas alto de conductividad eléctrica en el orden de 10^{-3} S/cm superando en dos ordenes de magnitud a las membranas sin plastificar y en un orden de magnitud a las otras membranas plastificadas, esto posiblemente se debe a que este plastificante ayuda a ordenar más a las cadenas de polianilina y al tener mayor orden se facilita mas el mecanismo de conducción [68]. Los valores de conductividad eléctrica encontrados en este experimento se reportan en la tabla 5.

Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante de microscopia electrónica de barrido se evaluó la morfología y el tamaño de poro de las membranas .

Membranas sin Plastificar.

Se tomaron microfotografías de las membranas sin plastificar del lote # 1 antes y después de recubrirlas con polianilina. Se observó que las membranas no presentaron poros apreciables, ni antes ni después del recubrimiento. Las membranas sin recubrir presentan un color claro como se

Tabla 5. Valor de conductividad eléctrica de membranas plastificadas recubiertas, utilizando distintas concentraciones de anilina

Concentración de anilina (M)	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (S/cm)			
	Lote A	Lote B	Lote C	Lote D
0.1	2.47E-10	2.29E-10	1.93E-07	8.37E-10
0.2	3.59E-08	2.11E-08	2.25E-07	1.07E-08
0.3	3.48E-06	2.34E-05	2.92E-05	8.58E-07
0.4	5.05E-05	2.30E-05	1.08E-04	2.31E-04
0.5	3.68E-04	2.21E-04	1.37E-03	5.57E-04
0.6	1.81E-06	1.22E-05	6.50E-04	2.18E-05
0.7	4.01E-08	2.36E-08	1.91E-05	1.23E-06

observa en la figura 21. La morfología observada es semejante a la reportada en la literatura [23]. Las membranas recubiertas con polianilina presentan una fina capa de color oscuro correspondiente a la polianilina como se puede ver en la figura 21.

Para las membranas del lote # 2 se tomaron microfotografías antes y después del recubrimiento con polianilina. Se encontró que las membranas tienen poros, esto se le atribuye a la modificación con poli(ácido acrílico). El tamaño de poro observado varía de 0.5 a 2 μm y no se ve afectado a simple vista por el recubrimiento con polianilina. Estas microfotografías se pueden observar en las figura 22.

Por último se tomaron microfotografías de las membranas del lote # 3 antes y después del recubrimiento con polianilina. Observándose porosidad antes y después del recubrimiento. Esta porosidad se le atribuye a la modificación con poli(estiren sulfonato). El tamaño de poro observado varia entre 4.5 a 10 μm y como se puede observar en las figuras 23 que no existe variación apreciable en el tamaño de poro a causa del recubrimiento con polianilina.

Membranas Plastificadas.

Se realizó microscopia de barrido para cada lote de membranas antes y después del recubrimiento con polianilina, además se examinó la

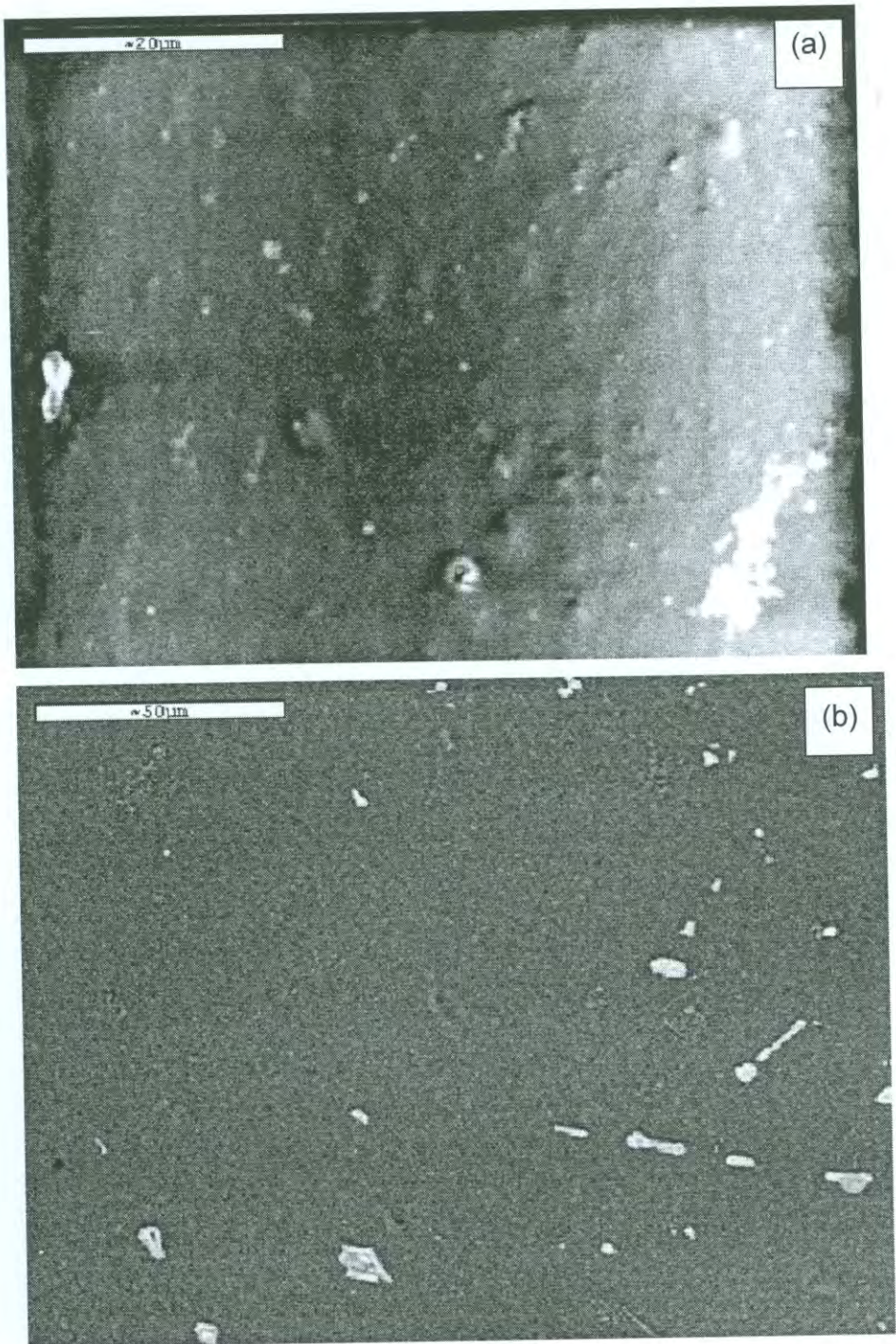


Figura 21. Microfotografía de una membrana del lote #1, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.

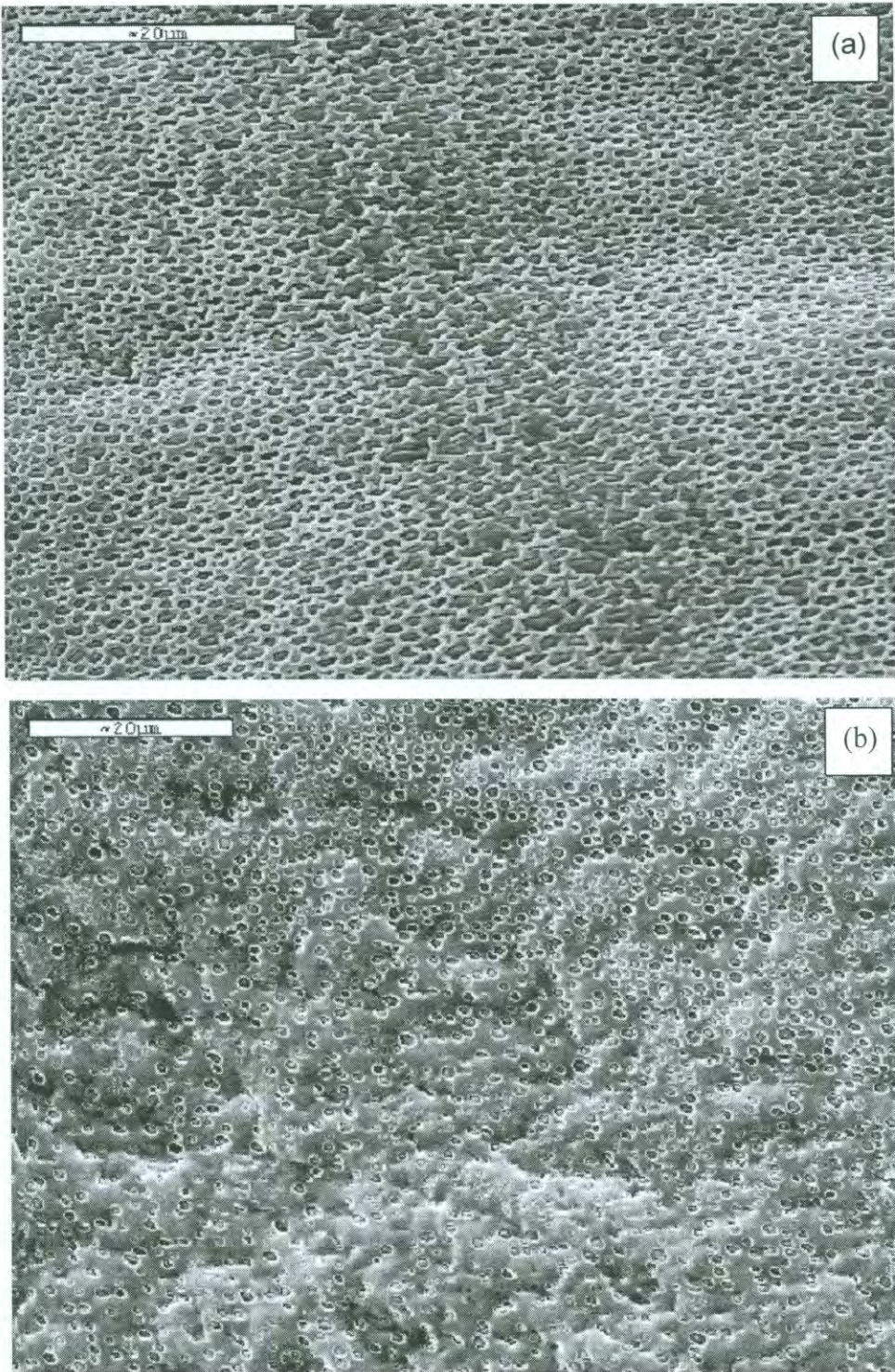


Figura 22. Microfotografía de una membrana del lote #2, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.

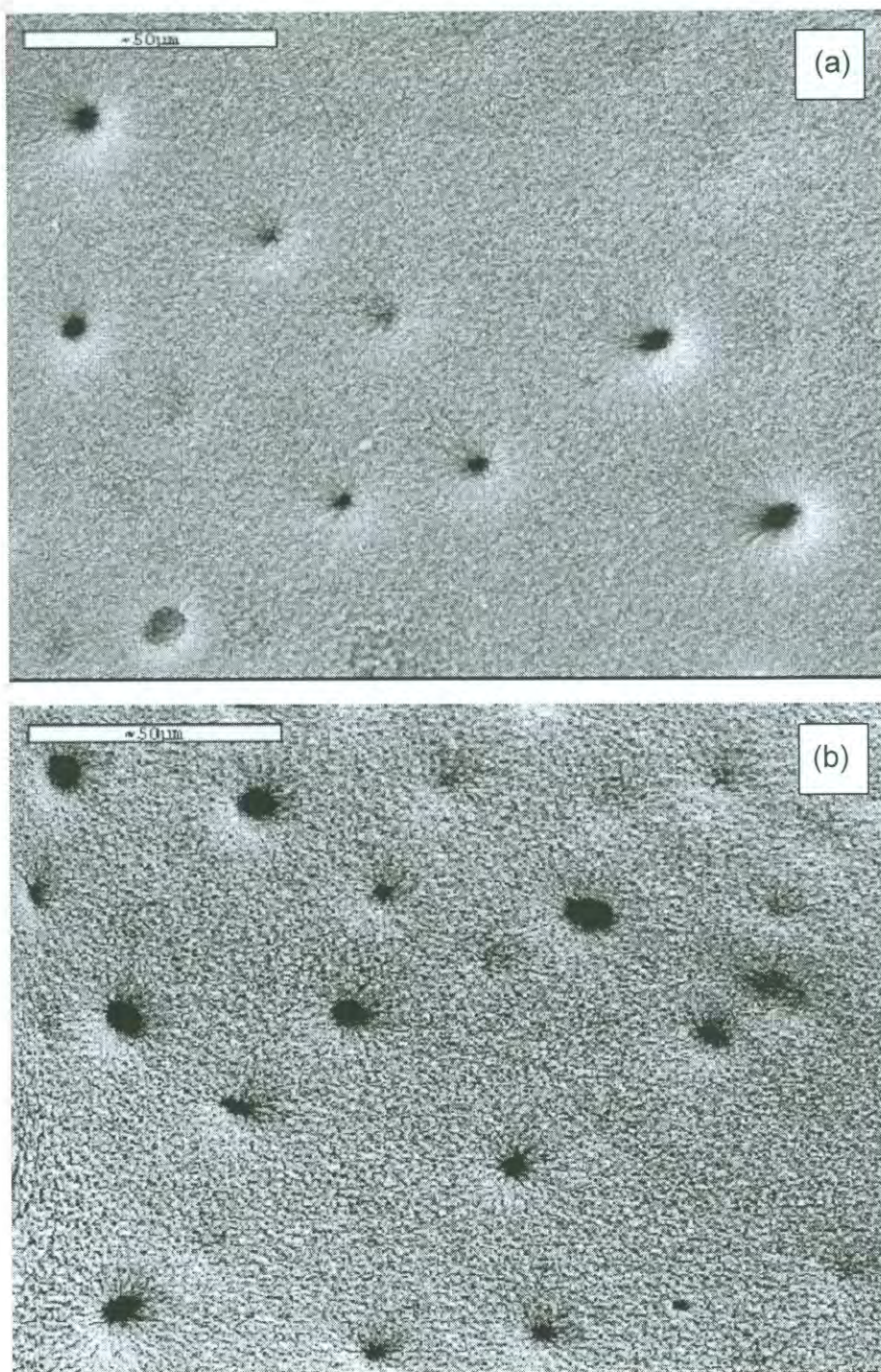


Figura 23. Microfotografía de una membrana del lote #3, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.

sección transversal de la membrana con el fin de ver si presenta simetría el tamaño de poro, encontrándose para el lote A el cual se le había adicionado el plastificante dimetilftalato como se puede apreciar en la figura 24, que el tamaño de poro de la membrana sin recubrir están en el intervalo de 2 – 6 μm y una vez recubierta con polianilina el tamaño de poro aumenta en un intervalo de 3 - 11 μm . Se puede observar que con el aumento de tamaño de poro se acompaña también un aumento en la conductividad eléctrica de las membranas esto con relación a las membranas sin plastificar que una vez recubiertas presentaron un tamaño de poro mas pequeño y un orden de conductividad por debajo de estas membranas. Al poseer un tamaño de poro más grande se le facilita el camino a la polianilina para atravesar la membrana y de esta forma crear una membrana electroconductora. Con la finalidad de determinar la asimetría de la membrana se realizó microscopia de la sección transversal de la misma pudiendo observar primeramente en la figura 25 (a) con un aumento de 200x los poros de la superficie y de la sección transversal donde claramente se ve como los poros de la superficie son de mayor tamaño en relación con los de la superficie transversal y con un aumento de 750x podemos observar que el poro superficial puede seguir varios caminos para llegar hacia el otro lado de la membrana.

En la figura 26 se presentan las microfotografías de una membrana del lote B antes y después del recubrimiento con polianilina. Las membranas antes de recubrirlas tienen un tamaño de poro entre 3–11 μm y una vez

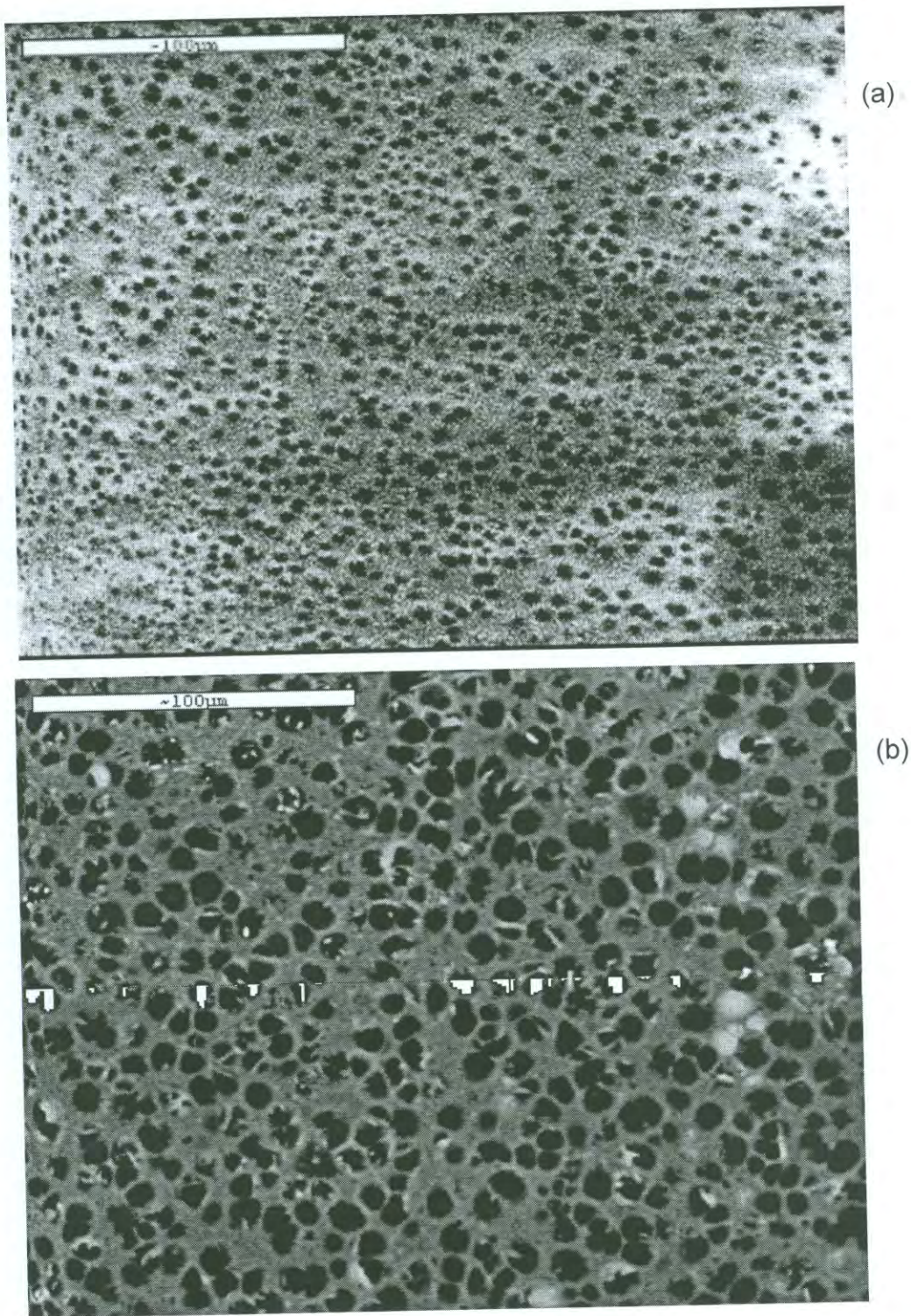
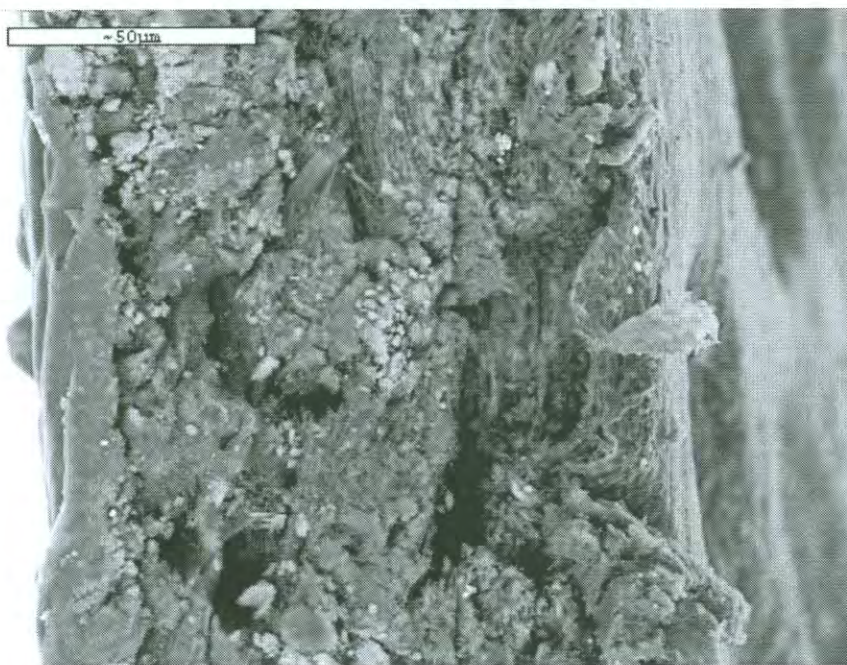


Figura 24. Microfotografía de una membrana del lote A, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.



(a)



(b)

Figura 25. Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote A, (a) 200x, (b) 750x.

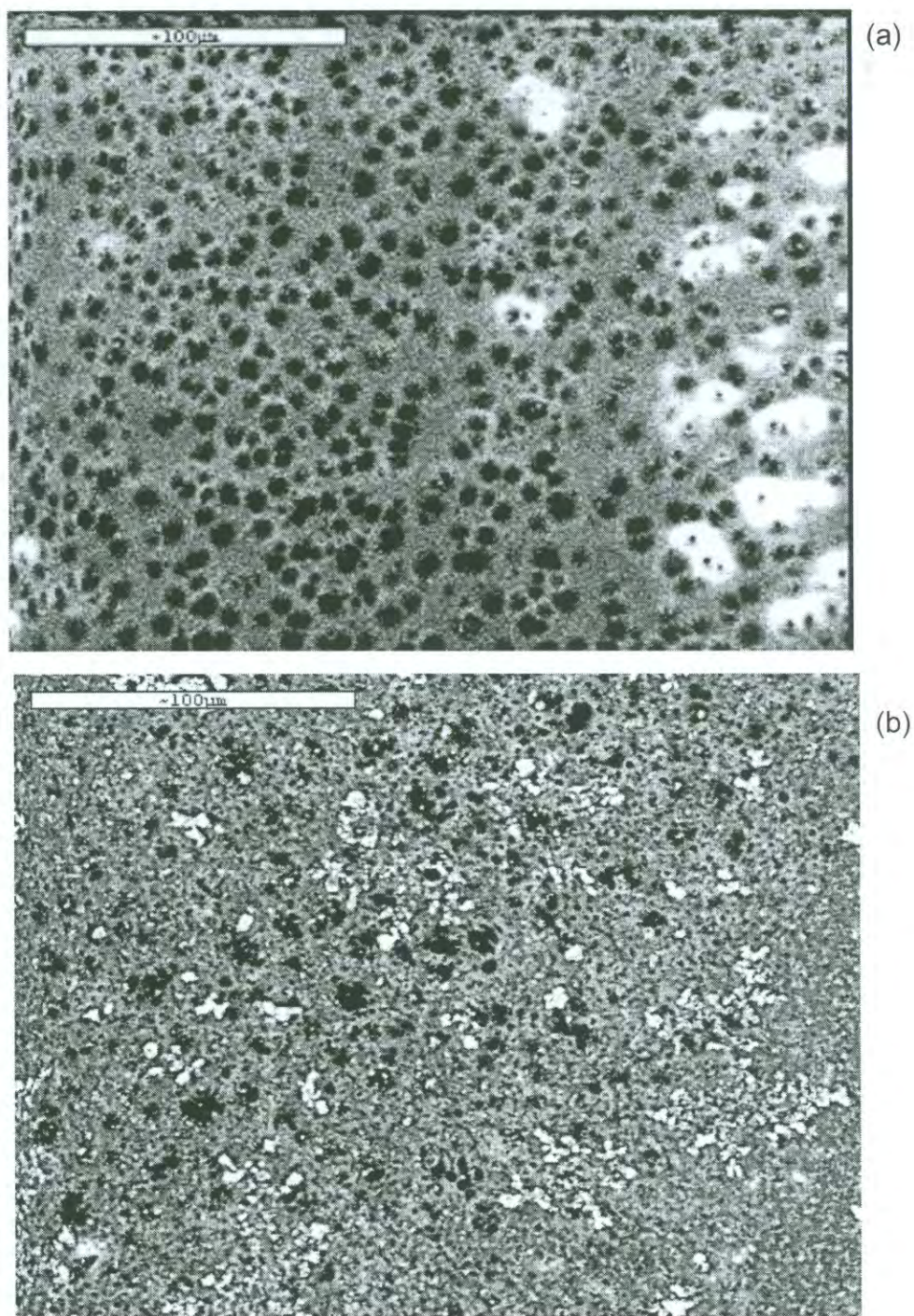


Figura 26. Microfotografía de una membrana del lote B, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.

recubiertas el tamaño de poro aumenta encontrándose en un intervalo entre 6 – 15 μm . Las microfotografías de la sección transversal dejan ver en la figura 27 que poseen una estructura asimétrica y que el tamaño de poro cambia a través de la sección transversal de la membrana.

Para el lote C no se observó gran diferencia en tamaño de poro después del recubrimiento con polianilina. El tamaño de poro de las membranas sin recubrir fue aproximadamente entre 3 y 9 μm y una vez recubierta la membrana con polianilina el tamaño oscila entre 3 y 11 μm como se puede observar en la figura 28. Se examinó la sección transversal de las membranas encontrándose que presentaron estructura asimétrica figura 29.

Por último para el lote D se observó un tamaño de poro grande de hasta 154 μm antes del recubrimiento con polianilina y se pudo observar claramente como se encuentran poros de tamaño menor dentro de los poros grandes, se observó claramente la asimetría de la membrana. Esta es la membrana modificada con la mezcla de los tres plastificantes. Al momento de recubrirlas con polianilina el tamaño de poro no se ve muy afectado, figura 30.

En la microfotografía de la sección transversal figura 31, se puede observar como cambia el tamaño de poro a través de la membrana.

El hecho de que sean membranas asimétricas tiene la ventaja que no influye tanto el tamaño de poro superficial para darles aplicación, porque a medida que se pasa a través de la membrana se va haciendo el poro mas pequeño pudiendo así separar materiales pequeños.

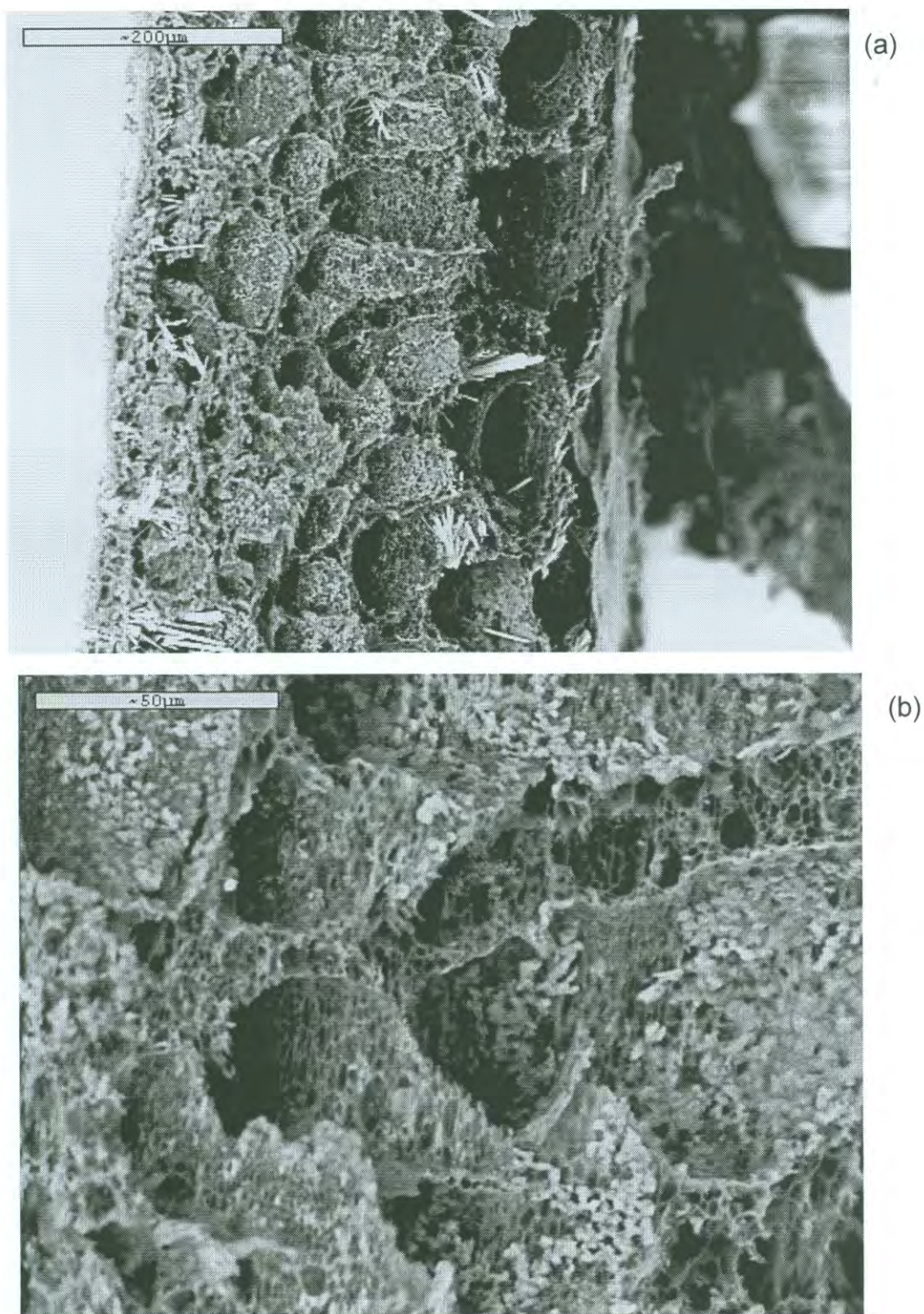


Figura 27. Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote B, (a) 200x, (b) 750x.

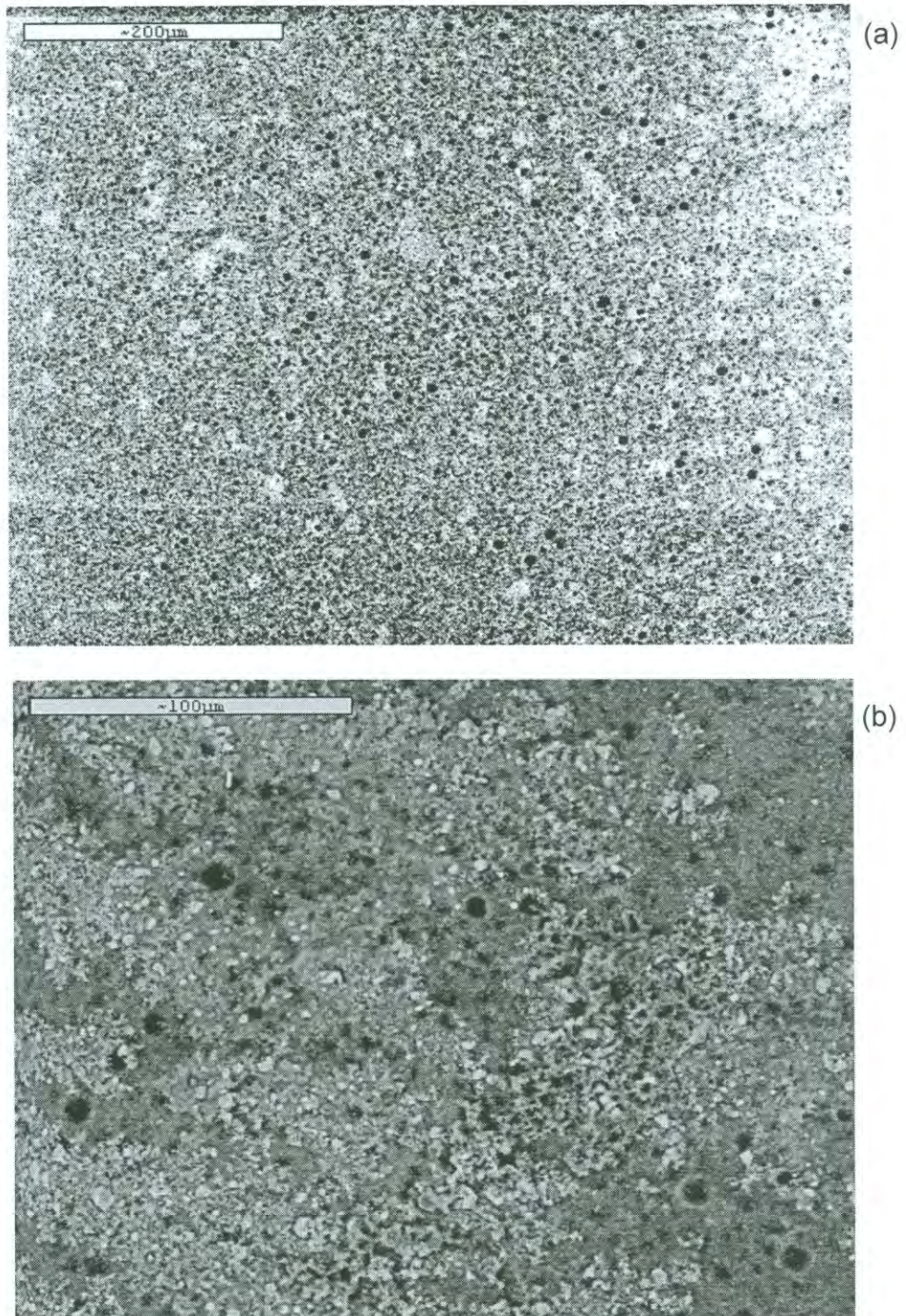
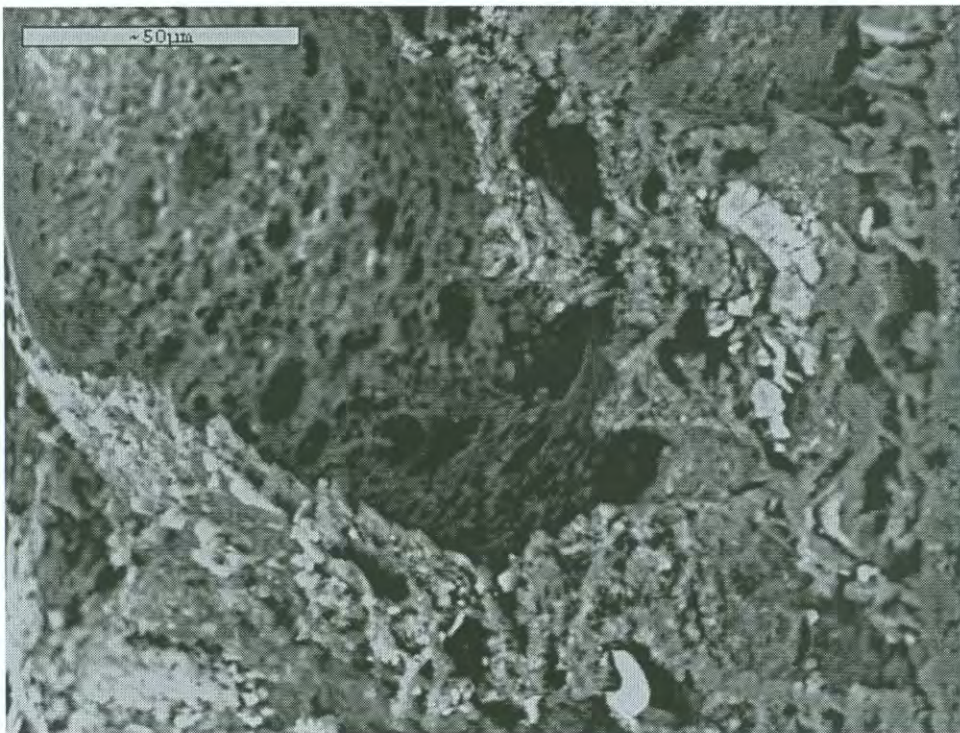


Figura 28. Microfotografía de una membrana del lote C, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.



(a)



(b)

Figura 29. Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote C, (a) 200x, (b) 750x.

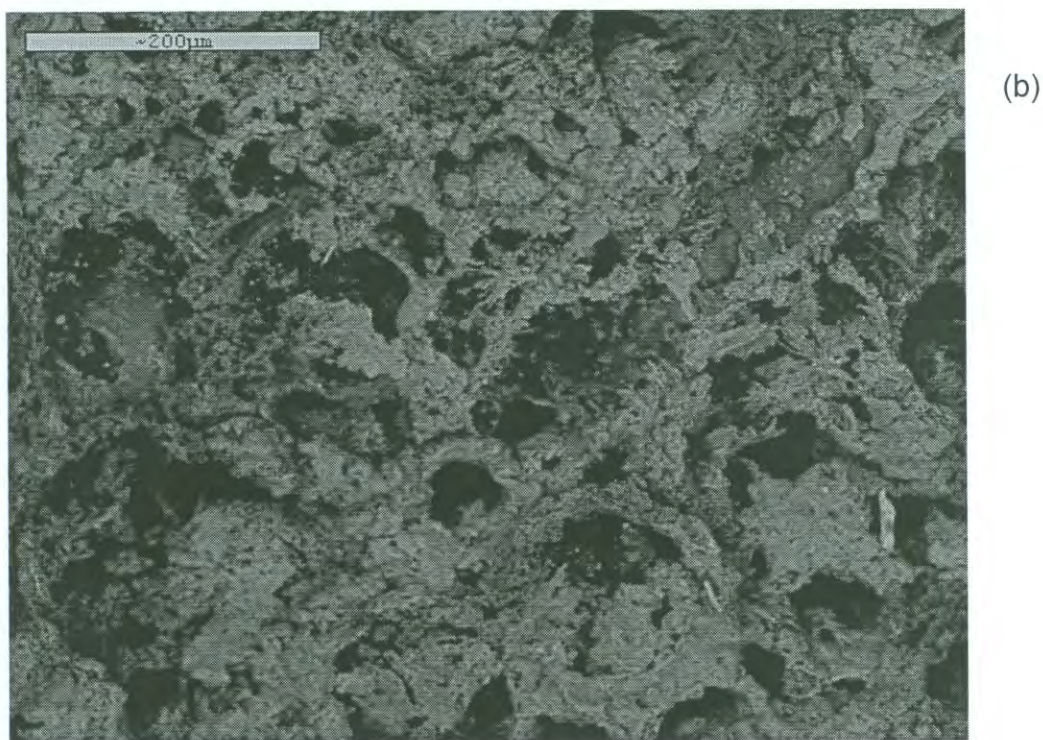
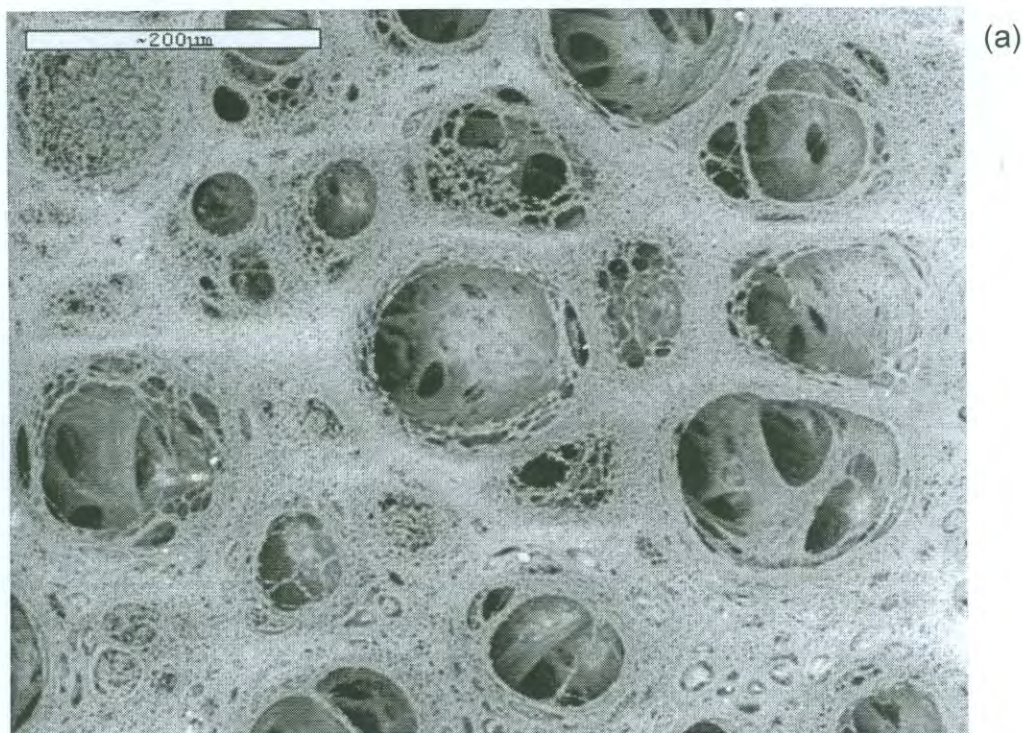


Figura 30. Microfotografía de una membrana del lote D, antes (a) y después (b) del recubrimiento con polianilina.

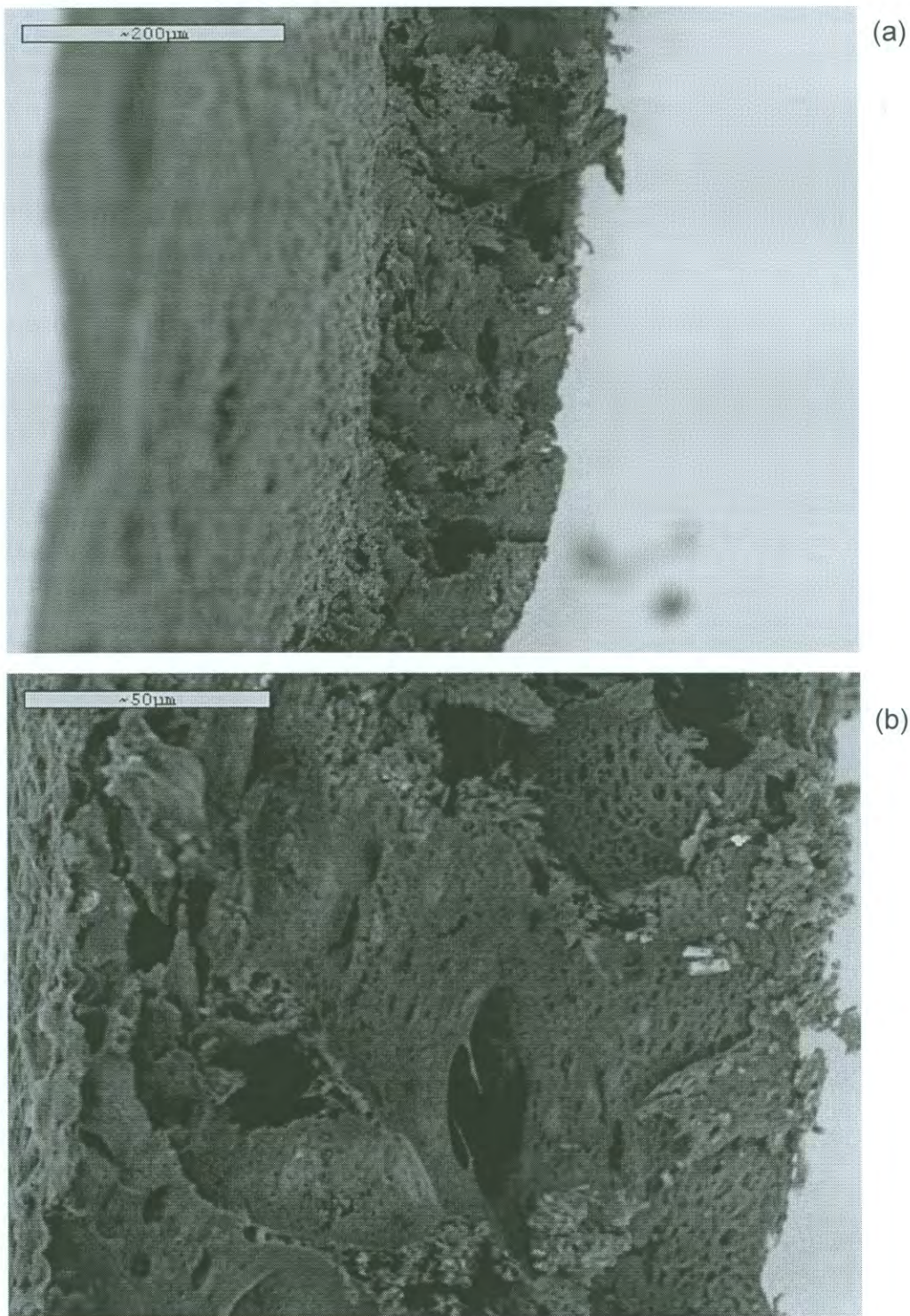


Figura 31. Microfotografía de la sección transversal de una membrana del lote D, (a) 200x, (b) 750x.

Propiedades Mecánicas.

Los valores obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas de las membranas se presentan en la tabla 6.

En el ensayo de resistencia a la tensión se encontró un valor máximo 25.23 Mpa para las membranas de acetato de celulosa sin modificar y a medida de que a las membranas se le adicionaron los demás componentes esta resistencia disminuyó hasta un valor de 0.75 Mpa para las membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico), plastificante trifenilfosfato y recubiertas con polianilina. Esta disminución en resistencia a la tensión se debe a que los plastificantes incrementan la distancia intermolecular de las cadenas de acetato de celulosa, de tal modo que disminuyen las fuerzas de enlace intermolecular [57] pero a la vez estas membranas presentaron el mayor porcentaje de elongación (4.4%).

Las membranas modificadas con poli(ácido acrílico) sin plastificar mostraron el valor mas pequeño de elongación (0.2%) valor muy bajo comparado con las membranas plastificadas lo que nos sugiere que los plastificantes mejoran las propiedades mecánicas de las membranas modificadas con poli(ácido acrílico). Las membranas a las cuales se les agregó la mezcla de plastificantes según lo aconsejado por la literatura [1,9] presentaron valores de resistencia a la tensión y % de elongación muy

Tabla 6. Propiedades mecánicas de las distintas membranas preparadas.

Membrana	Esfuerzo a la ruptura (Mpa)	Elongación a la ruptura (%)
AC	25.23 ± 4.81	3.8 ± 0.2
AC/PAA	9.38 ± 1.29	0.2 ± 0
AC/PAA/DMF (A)	1.81 ± 0.11	2.6 ± 0.5
AC/PAA/DEF (B)	2.02 ± 0.18	3.8 ± 0.4
AC/PAA/TFF (C)	1.86 ± 0.04	3.5 ± 0.3
AC/PAA/MEZCLA	1.74 ± 0.13	3.2 ± 0.4
(C) / PANI	0.75 ± 0.11	4.4 ± 1.6

parecidos a las membranas que solo se le había adicionado solo un plastificante.

Espectroscopia de Infrarrojo

Para conocer posibles interacciones químicas entre los distintos componentes de las membranas se realizó espectroscopia de infrarrojo, primeramente para las membranas de acetato de celulosa sin modificar observándose en la figura 32 sus bandas características, primeramente una amplia banda a 3545 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H libre. Se observa una banda intensa a 1770 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace del grupo C=O, la vibración correspondiente al alargamiento del enlace C-O aparece a 1101 cm^{-1} y la banda correspondiente al alargamiento asimétrico C-O-C aparece a 1279 cm^{-1} , por último la banda correspondiente a la flexión O-H aparece a 1393 cm^{-1} .

En la figura 33 se muestra el espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), se observa la banda de estiramiento libre del O-H a 3515 cm^{-1} un poco más ensanchada porque aumenta la concentración de OH, además presenta la banda de estiramiento C=O a 1769 cm^{-1} un poco más definido e intenso, la aparición de la banda de OH libre y el no corrimiento de la banda C=O nos sugiere que no existe interacción química entre el acetato de celulosa y el

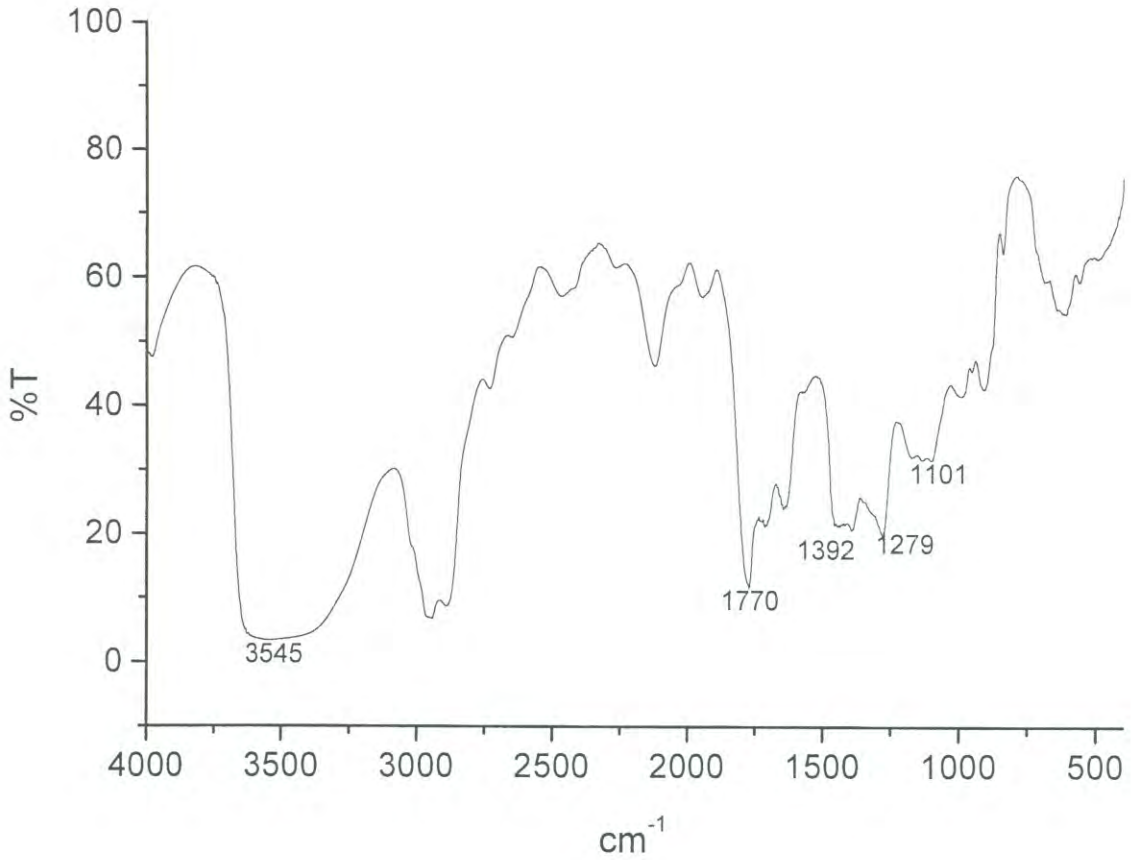


Figura 32. Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa, en forma de película.

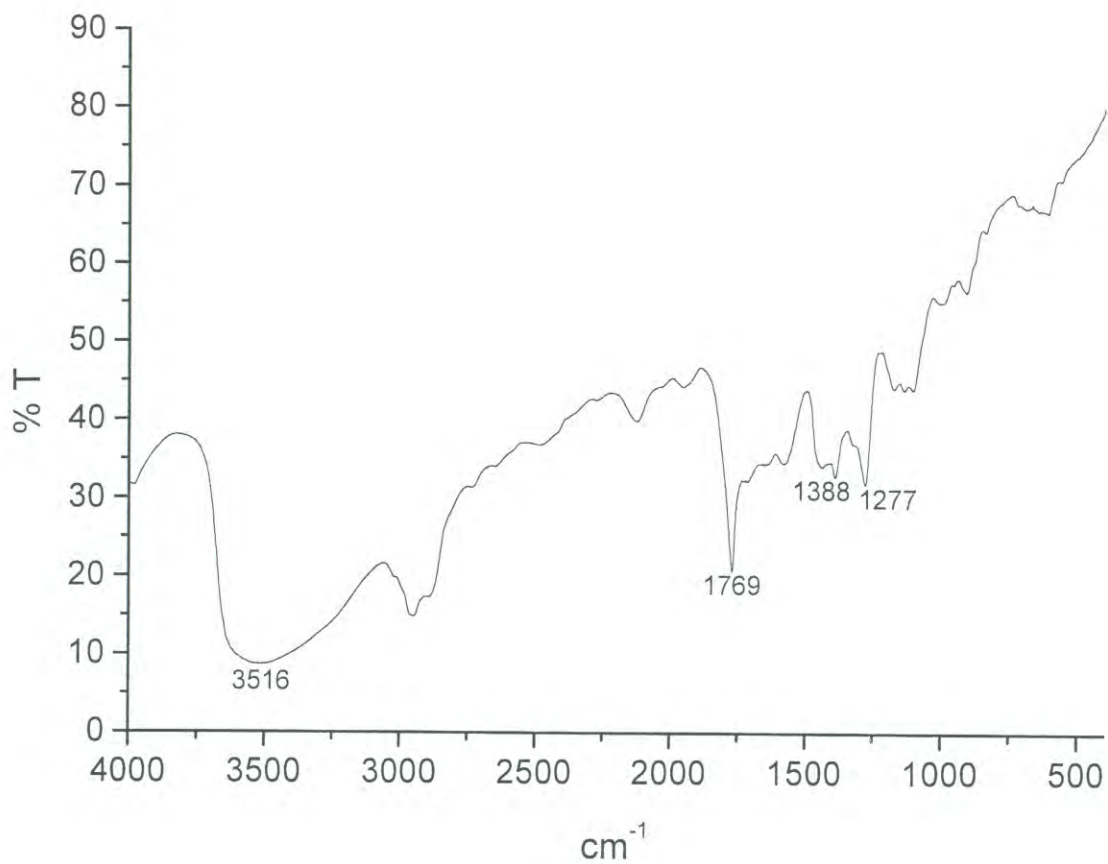


Figura 33. Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), en forma de película.

poli(ácido acrílico). Además podemos observar la banda correspondiente al alargamiento C-O a 1277 cm^{-1} y la banda de flexión O-H a 1388 cm^{-1} .

En la figura 34 se presenta el espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico) agregándole el plastificante trifenil fosfato. Donde aparece una banda a 1267 cm^{-1} correspondiente a ester aromático, podemos observar las bandas correspondientes al benceno monosustituido, dos picos uno a 692 y otro a 782 cm^{-1} correspondiente a la flexión C-H. La banda de estiramiento C=O a 1766 y además la banda de estiramiento de O-H libre a 3493 cm^{-1} nos indican que no existe interacción vía puente de hidrógeno entre los componentes de la membrana. También podemos observar las bandas características de los otros componentes de la membrana como el alargamiento del enlace C-O a 1094 cm^{-1} .

Por último se presenta en la figura 35 el espectro de infrarrojo de la membrana anterior pero recubierta con polianilina donde podemos observar la vibración de flexión C-H fuera del plano del anillo para de benceno p-disustituido a 848 cm^{-1} , la bandas correspondientes a las vibraciones N-B-N y N=Q=N (B= bencenoide, Q=quinoide) aparecen a 1490 y 1600 cm^{-1} correspondientemente, las cuales ya han sido reportadas [27]. Existe un corrimiento en la banda de estiramiento del grupo C=O la cual se presenta a 1747 cm^{-1} e inicialmente en la membrana de acetato de celulosa se encontraba a 1770 cm^{-1} este corrimiento hacia niveles de menor energía nos puede indicar

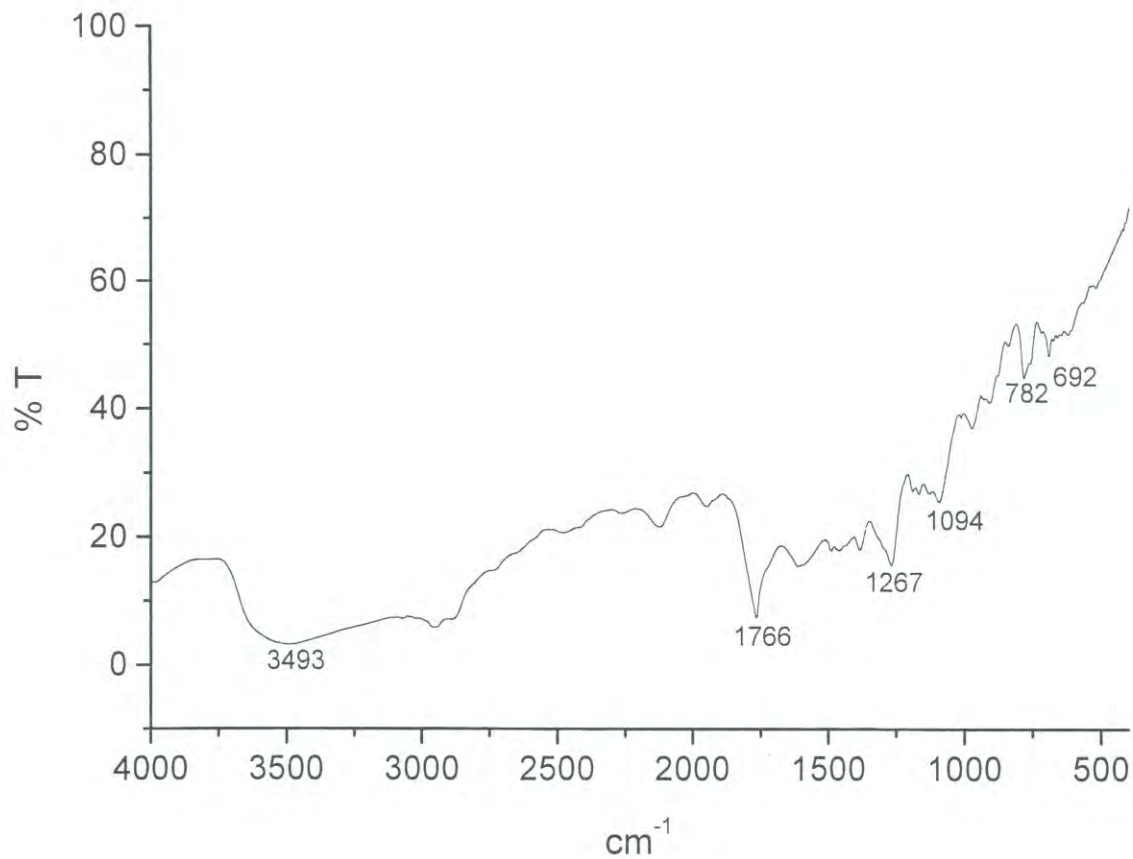


Figura 34. Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), adicionándole el plastificante trifenílfosfato, en forma de película.

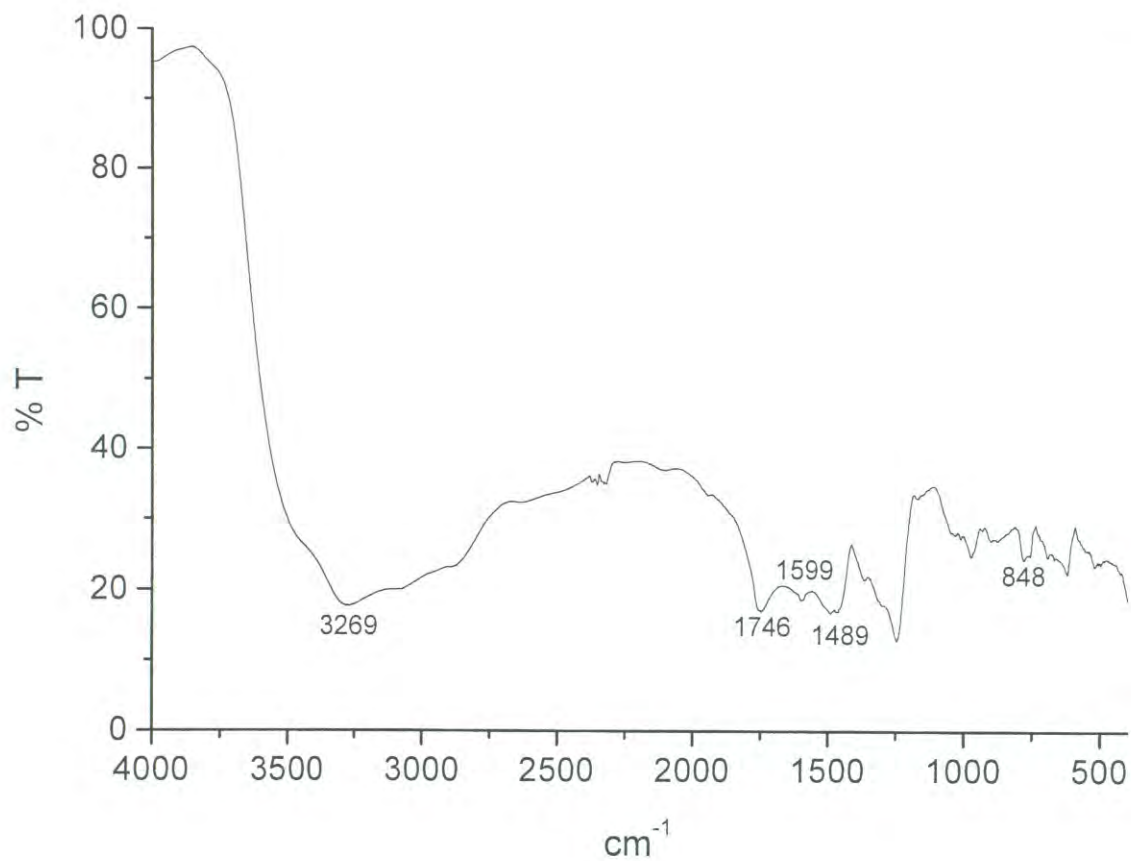


Figura 35. Espectro de infrarrojo de una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico), plastificante trifenilfosfato y recubierta con polianilina, en forma de película.

interacción vía puente de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo amino de la polianilina y el grupo carbonilo tanto del acetato de celulosa como del poli(ácido acrílico), además la banda que aparece a 3269 cm^{-1} correspondiente al modo de estiramiento O-H asociado o unido a puente de hidrógeno nos confirma que existe interacción vía puente de hidrógeno entre la polianilina y los componentes de la membrana.

Análisis Termogravimétricos

Para la evaluación de la estabilidad térmica de las membranas de acetato de celulosa se utilizó análisis termogravimétrico (TGA). Primeramente se evaluó una membrana de acetato de celulosa, en la figura 36(a) se muestra el termograma en el que se observa que a 206°C presenta una pérdida de peso del 3% que se atribuye a la remoción de humedad. Presenta otra pérdida de peso significativa a los 369°C donde se pierde el 84.4% de la muestra y una última pérdida aparece a los 465°C correspondiente a la degradación total del acetato de celulosa.

La figura 36 (b), corresponde a una membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico) donde la primera pérdida de peso de 5.3% sucede a los 100°C la cual es atribuible a la pérdida de humedad, a los 224°C empieza un decaimiento en la curva hasta llegar a los 351°C con una

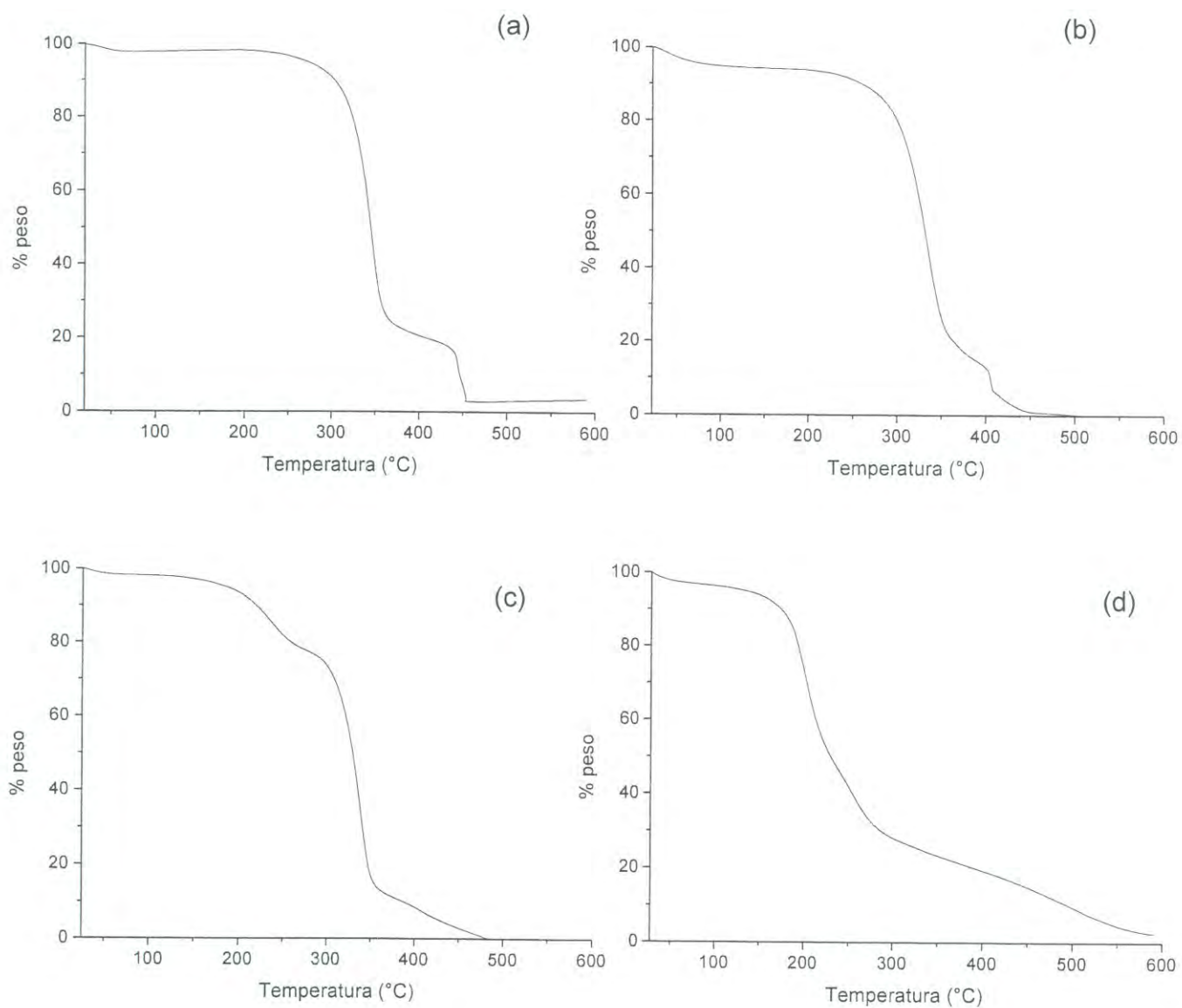


Figura 36. Termogramas de membranas (a) acetato de celulosa, (b) acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico), (c) acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) añadiendo el plastificante trifenilfosfato y (d) membranas recubiertas con polianilina.

pérdida en peso de 76.6% la cual corresponde a pérdida del poli(ácido acrílico) y parte del acetato de celulosa, por último se observa que la muestra presenta una pérdida total a los 475°C.

El termograma para la membrana de acetato de celulosa modificada con poli(ácido acrílico) adicionando trifetil fosfato se muestra en la figura 36 (c) donde podemos observar una primera pérdida de peso de 2.5 % a los 100°C correspondiente a pérdida de humedad. Luego a los 137°C empieza un decaimiento hasta llegar a los 252.9°C con una pérdida de peso de 18.8% correspondiente a la pérdida del plastificante, la siguiente pérdida se muestra a los 352°C con una pérdida de 88.1% atribuible a parte del acetato de celulosa y al poli(ácido acrílico) por último se llega a una degradación total a los 486°C.

Por último se muestra el termograma para la membrana recubierta con polianilina (d), donde una pérdida de 3.5% a 100°C nos indica pérdida de humedad, una pérdida de 30.5% a 285°C nos indica la eliminación del plastificante trifetilfosfato y del agente dopante (iones cloruro). A los 600°C se observó que existía 2.6% de muestra, esto se debe a que la polianilina se degrada completamente hasta los 650°C [27].

CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas de reacción para la preparación de las membranas electroconductoras de acetato de celulosa sin plastificar, tanto para el lote # 2 como para el lote # 3 son: una concentración de anilina 0.4 M disuelta en HCl 0.01 M, un tiempo de contacto de 5 minutos de las membranas con la solución de anilina, usando solución de persulfato de amonio, como agente oxidante para polimerizar la anilina.

Bajo las condiciones óptimas de reacción encontradas para el recubrimiento de las membranas del lote # 2 y # 3, se recubrieron las membranas del lote # 1 con polianilina. Se obtuvo un valor de conductividad eléctrica de 1.032×10^{-8} S/cm el cual es un valor muy bajo comparado con el de las membranas del lote # 2 y # 3, de 1.51×10^{-5} y 5.63×10^{-5} S/cm respectivamente, por lo que se concluye que los polielectrólitos usados en estos lotes, aumentan la conductividad eléctrica de las membranas de acetato de celulosa recubiertas con polianilina.

Según las microfotografías tomadas a las membranas, se observó que las membranas del lote # 1 no presentan porosidad antes ni después de recubrirlas con polianilina, en cambio las membranas del lote # 2 y # 3 si presentan porosidad, por lo cuál se concluye que los polielectrolitos usados son los causantes de la porosidad. La porosidad se forma inicialmente por la

disolución del ácido acético glacial y por la disolución de poli(ácido acrílico) ó poli(estiren sulfonato) en el agua donde se sumerge la membrana. Se concluye que la conductividad eléctrica aumenta con el tamaño de poro de la membrana esto es explicable por la teoría de percolación, debido a que las membranas del lote # 3 que poseen un tamaño de poro entre 4.5 y 10 μm presentan un valor de conductividad mas alto que las membranas del lote # 2 las cuales mostraron un tamaño de poro entre 0.5 y 2 μm , por último las membranas del lote # 1 las cuales no mostraron porosidad no presentan conductividad eléctrica.

Para las membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) utilizando distintos plastificantes, se concluye que las condiciones optimas de reacción tanto para las membranas del lote A y B son: una concentración de anilina 0.5 M disuelta en HCl 0.01 M, mientras que para las membranas de los lotes C y D son una concentración de anilina 0.5 M disuelta en HCl 0.02 M.

En general se concluye que las membranas plastificadas poseen mayor conductividad eléctrica que las membranas sin plastificar debido que los plastificantes le dan mas orden a las cadenas poliméricas y tienden a aumentar el tamaño de poro de las membranas facilitando así el umbral de percolación. Se concluye que usando el plastificante trifenil fosfato encontramos el valor de conductividad eléctrica mas alto en el orden de 10^{-3} S/cm, mientras que usando los otros plastificantes se obtienen conductividades un orden mas bajo (10^{-4}

S/cm) esto se le atribuye a que este plastificante le da mayor orden a las cadenas poliméricas.

Mediante la evaluación de las propiedades mecánicas de las membranas se concluye que los plastificantes ayudan mejorar las propiedades mecánicas del material y que utilizando la relación propuesta (25%w) se obtienen resultados semejantes que utilizando una mezcla de los tres plastificantes en una proporción en peso 25:25:2.

Mediante la caracterización por espectroscopia de infrarrojo se concluye que existe interacción vía puentes de hidrógeno entre el hidrógeno amino de la polianilina y los grupos carbonilo del poli(ácido acrílico) y del acetato de celulosa.

Por ultimo mediante estudios de termogravimetría se concluye que las membranas poseen buena estabilidad térmica por debajo de los 200°C.

REFERENCIAS:

- 1.- Pron, A., Nicolau F., Genouud, M. Flexible, Transparent, and Conductive Polyaniline-Cellulose Acetate Composite Films. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. 63:971-977
- 2.- Dufour, B., Rannou, P., Fedorko, P., Djurado, D. Effect of Plasticizing Dopants on Spectroscopic Properties, Supramolecular, Structure, and Electrical Transport in Metallic Polyaniline. *Chem. Mater.* 2001. 13:4032-4040
- 3.- Tallman, D. E., Wallace, G. Preparation and Preliminary Characterization of a Poly(4-Vinylpyridine) Complex of a Water-Soluble Polyaniline. *Synth Met.* 1997. 90:13-18
- 4.- Randriamahazaka, H., Vidal, F., Dassonville, C., Chevrot, D. Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Modified Cellulose and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth. Met.* 2002.128:197-204
- 5.- McCarthy, P. A., Huang, J., Yang, S. C. Synthesis and Characterization of Water-Soluble Chiral Conducting Polymer Nanocomposites. *Langmuir.* 2002. 18:259-263

- 6.- Wang, J. Polyaniline Coatings: Anionic Membrane Nature and Bipolar Structures for Anticorrosion. *Synth. Met.* 2002. 9312:1-4
- 7.- Li, W., McCarthy, P. A., Liu, D., Huang, J. Towar Understanding and Optimizing the Template-Guited Synthesis of Chiral Polyaniline Nanocomposites. *Macromolecules.* 2002. 35:9975-9982
- 8.- Kulszewicz-Bajer, I. Prón, A., Abramowicz, J. Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization. *Chem Mater.* 1999. 11:552-556
- 9.- Prón , A., Zagorska, M., Nicolau, Y., Nechtschein, M. Highly Conductive Composites of Polyaniline With Plasticized Cellulose Acetate. *Synth. Met.* 1997. 84: 89-90
- 10.- Neves, S., De Paoli, M.-A. Photoelectrochemistry of Polyaniline Supported in a Microporous Cellulose Acetate Membrane. *Synth. Met.* 1998. 96:49-54
- 11.- Niziol, J., Iaska, J. Conductivity of Blends of Polyaniline With PMMA and Cellulose Acetate: Aging Studies. *Synth. Met.* 1999. 101: 720-721

- 12.- Nikpour, M., Chaouk, H., Mau, A., Chung, D. J. Porous Conducting Membranes Based on Polypyrrole-PMMA Composites. *Synth. Met.*. 1999. 99:121126
- 13.- Ho Ye, S., Watanabe J., Iwasaki, Y. Antifouling Blood Purification Membrane Composed of Cellulose Acetate and Phospholipid Polymer. *Biomaterials*. 2003. 24:4143-4152
- 14.- Lakshmi, B. B., Martin, C. R. Enantioseparation Using Apoenzymes Immobilized in a Porous Polymeric Membrane. *Nature* , 1997. 388:758
- 15.- Estrada, R. F., Gayoso, C.A., Castaño, V.M. Preparation of Cellulose Acetate Film With Controlled Porosity. *e-Polymers*. 2002. 54:1-5
- 16.- Zhou, Q., Zhang, L., Wang, B. Miscibility, Free Volume Behavior and Properties of Blends From Cellulose Acetate and Castor Oil-Based Polyurethane. *Polymer*. 2003. 44:1733-1799
- 17.- Ferjani, E., Lajimi, R.H., Deratani A., Roudesli, M. S. Bula and Surface Modification of Cellulose Diacetate Based RO/NF Membranes by Polymethyl Hydrosiloxane Preparation and Characterization. *Desalination*. 2002. 146:325-330

- 18.- Lee, H. S., Hong, J. Chemical Synthesis and Characterization of Polypyrroles Coated on Porous Membranes and its Electrochemical Stability. *Synth. Met.* 2000. 113: 155
- 19.- Estrada, R. , Rodríguez, R. Castaño, V. M. Smart Membranas With Adjustable Pore Size. *J. Polym. Mater.* 2003. 52: 833
- 20.- Jacqueline, I. Concise, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley-Interscience, USA, 1990
- 21.- Fernandes, G. R., Pinto, J. C., Nobrega, R. Modeling and Simulation of the Phase-Inversion Process During Membrane Preparation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. 82:3036-3051
- 22.- Kaner, B. R. Gas Liquid and Enantiomeric Sparations, Using Polyaniline. *Sinth. Met.* 2002. 125:65-71
- 23.- Takeshi, M. Synthetic Membrane and Membrane Separation Processes. CRC Press Inc, USA, 1994.
- 24.- Diminitrios, F. S., Dias, R. C., de Pinho, M. A. Structure and Permeation Properties of Cellulose Esters Asymetric Membranes. *Biomacromolecules.* 2000. 1:564-570

- 25.- Stropnik, C., Germic, L., Zerjal, B. Morphology Variety and Formation Mechanisms of Polymeric Membranes Prepared by Wet Phase Inversion. *J. Appl. Polym Sci.* 1996. 61:1821-1830
- 26.- Stropnik, C., Kaiser, V. Polymeric Membranes Preparation by Wet Phase Separation: Mechanisms and Elementary Processes. *Desalination*. 2002. 145: 1-10
- 27.- Amir, A., Mohammad, F., Zaki, M. Composites de Polyaniline and Cellulose Acetate: and Preapration, Characterization, Thermo-Oxidative Degradation and Stability in Terms of DC Electrical Conductivity Retention. *Synth. Met.* 2004. 144:29-49
- 28.- Pismenskiiaia, N., Sistas, P., Huguet, P. Chronopotentiometry Applied to the Study of Ion Transfer Through Anion Exchange Membranes. *J. Membr. Sci.* 2004. 228:65-76
- 29.- Sata, T., Yang, W. Studies on Cation-Exchange Membranes Having Permselectivity Between Cations in Electrodialysis. *J. Membr. Sci.* 2002. 206:31-60
- 30.- Hurwitz, H., Dibiani, R. Experimental and Theoretical investigations of Steady and Transient States in Systems of ion Exchange Bipolar Membranes. *J. Membr. Sci.* 2004. 228:17-43

- 31.- Han, S., Hong, J. Chemical Synthesis and Characterization of Polypyrrole Coated on Porous Membranes and its Electrochemical Estability. *Synth. Met.* 2000. 113:115-119
- 32.- Kelly, A. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Pergamon, USA, 1994
- 33.- Mukut, C., Mukherjee, D. C., Mandal, B. M. Interpenetrating Polymer Network Composites of Polypyrrole and Poly(Vinyl Acetate). *Synth. Met.* 1999. 998:193-200
- 34.- Marques, A. P., Brett, C. M., Burrows, H. D., Monkman, A. P. Spectral and Electrochemical Studies on Blends of Polyaniline and Cellulose Esters. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. 86:2182-2188.
- 35.- Sánchez Angulo. Caracterización Fisicoquímica de Polímeros. Limusa, México, 1994
- 36.- Malinauskas, A. Chemical Deposition of Conducting Polymers. *Polymer.* 2001. 42:3957-3972
- 37.- Rupprecht, Larry. Conductive polymers and Plastics. Plastic Design Library, Canada, 1999

- 38.- Gordon, G. W., Geoffrey, M. S., Peter, R. T. Conductive Electroactive Polymers. Technomic publishing, USA, 1997
- 39.- Chandrasekhar, P. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: a Practical Approach. Kluwer Academic Publishers, USA, 1999
- 40.- Wang J., Wan, M. X. Electrical Magnetic Characteristics of Doped PANI With FeCl_4 as Counterions. *Synth. Met.* 1999. 101:848-849
- 41.- Kanatzidis M. G. Conductive Polymers. *Chem. Eng. News.* 1990. 68:36-40
- 42.- Mu, Y. H., Gue, W. H. Soluble n-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization. *Macromolecules.* 2000. 33:6235-6238
- 43.- Akira, K., Ken, I. Y., Sadatoshi, M. Properties of Elastic Polyaniline. *Synth. Met.* 1997. 84:8-84
- 44.- Asturias, G. E., Mac Diarmid, A. G. The Oxidation State of Emeraldine Base. *Synth. Met.* 1989. 29:157-162
- 45.- Know, O., Mc Kee, L. M. Calculations of Band Gaps in Polyaniline from Theoretical Studies of Oligomers. *J. phys. Chem.* 2000. 104:1686-1694

- 46.- Stejskal, J., Gilbert, R. Polyaniline. Preparation of Conducting Polymer. *Pure Appl. Chem.* 2002. 5:857-867
- 47.- Yasuda, A., Shimidzu, T. Chemical Oxidative Polymerization of Aniline With Ferric Chloride. *Polym. J.* 1993. 25:329-338
- 48.- Castillo-Ortega, M., Rodríguez, D., Encinas, J. Conductometric Uric Acid and Urea Biosensor Prepared From Electroconductive Polyaniline-Poly(n-Butyl Methacrylate) Composites. *Sensors actuat B.* 2002. 85:19-25
- 49.- Philipp, B., seidd, C., Dautzenberg, H. Polyelectrolytes, Formation, Characterization and Application, Hanser, USA. 1994
- 50.- Alva, K. S., Jayant, K., Kenneth, A. M. Enzymatic Synthesis and Characterization of Novel Water-Soluble Polyaniline: Poly(2,5-diaminobenzensulfonate). *Macromolecules.* 2000. 33:8117-8119
- 51.- Li, D., Jiang, Y., Li, C., Wu, Z. Self –Assembly of Polyaniline/poly Acrylic Acid Film Via Acid-Base Reaction Induced Depostion. *Polymer.* 1999. 40:7065-7070
- 52.- Angelopoulos, M. Conducting Polymers in Microelectronics. *J. Res. Dev.* 2001. 45 :57-75

- 53.- Wenguang, L., Patrick, A., Dingguo, L. Toward Understanding and Optimizing the Template-Guided Synthesis of Chiral Polyaniline Nanocomposites. 2002. 35:9975-9982
- 54.- Muthiah, T., Lynne, A., Jayant, K. Helical Conformational Specificity of Enzymatically Synthesized Water-Soluble Conducting Polyaniline Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125:11502-11503
- 55.- Lynne, A., Anagnostopoulos, A., Shridhara, A. Biologically Derived Conducting and Water Soluble polyaniline. *Macromolecules*. 1998. 31:4376-4378
- 56.- Liu, W., Anagnostopoulos, A., Bruno, F. Biologically Derived Water Soluble Conducting Polyaniline. *Synth. met.* 1999. 101:738-741
- 57.- Wei, I., Jayant, K., sukant, T. Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. 121:71-78
- 58.- Maruorl, G. K. Conductive Polymer. Chemical & Engineering New. 1990. 98:193-200
- 59.- Rupprecht, L. Conductive polymers and plastics in industrial applications, Plastics design library, Canada, 1999

- 60.- Zallen, R. The Physics of Amorphous Solids, John Willey, New York, 1983
- 61.- Hearle, J. W. S., Sparrow, E. The Use of the Scanning Electron Microscope. Pergamon Press, Canada, 1972
- 62.- López, R. R., Tsutsumi, V., Frixione, E. Temas Selectos de Biología Celular, Microscopio Electrónico. SEP/COSNET/CINVESTAD, México, 1986
- 63.- Skoog, D. A., Leary, J. J. Analisis Instrumental. Cuarta edición, McGraw Hill, México, 1999
- 64.- Sandler, S. R., Karo, W. Bonestell, J. Polymer Synthesis and Characterization, Academic Press, USA, 1998
- 65.- Perez, V. A., Giron, A. J. Radiación Infrarroja y Ultravioleta, Tecnología y Aplicaciones, McGraw Hill, España, 1998
- 66.- Courtney, T. H. Mechanical Behavior of Materials, McGraw Hill, USA, 2000
- 67.- Ebewele, R. O. Polymer Science and Technology, CRC Press, USA, 1996

68.- Doufour, B., Rannou, P., Fedorko, P. Effect of Plasticizing Dopants on Spectroscopic Properties, Supramolecular Structure, Electrical Transport in Metallic Polyaniline. *Chem. Mater.* 2001. 13:4032-4040

ANEXO

Artículo enviado para su publicación relacionado con la tesis de maestría.

“Preparation of Electrically-Conductive Polymeric Membranes”

*J.C. Encinas, M. M. Castillo-Ortega, F. Rodríguez
and
V.M. Castaño*

Journal of Membrane Science

> De: "Journal of Membrane Science" <jms@che.gatech.edu>
> Fecha: 13 de mayo de 2005 13:01:04 GMT-05:00
> Para: <castano@fata.unam.mx>
> Asunto: Submission Confirmation for your article
>
> Dear Prof. Dr. Castano,
>
> Your submission entitled "Preparation of
> Electrically-Conductive Polymeric Membranes" has been received by the
> Journal of Membrane Science.
>
> You will be able to check on the progress of your paper by logging on
> to the Elsevier Editorial System of the journal as an author. The URL
> is <http://ees.elsevier.com/memsci/>.
>
> Your manuscript will be given a reference number once an Editor has
> been assigned.
>
> Thank you for submitting your work to this journal.
>
> Sincerely,
>
> Journal of Membrane Science
>
>
>
>

Victor M. Castaño
Director
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Universidad Nacional Autónoma de México
A.P. 1-1010
Santiago de Querétaro, 76000 Querétaro
México
Tels.: 52-(442)-2340820
 (55)-2381150
 (55)-2381151
Faxes:52-(442)-2381165
 (55)-2381165
castano@fata.unam.mx
www.fata.unam.mx

> De: "Journal of Membrane Science" <jms@che.gatech.edu>
> Fecha: 13 de mayo de 2005 15:04:23 GMT-05:00
> Para: <castano@fata.unam.mx>
> Asunto: A manuscript number has been assigned to your manuscript

>
> Dear Prof. Dr. Castano,
>

> Your submission entitled "Preparation of
> Electrically-Conductive Polymeric Membranes" has been been
assigned

> the following manuscript number: [REDACTED]
>

> You will be able to check on the progress of your paper by logging on
> to the Elsevier Editorial System of the Journal of Membrane Science
as
> an author.

>
>
>

> Thank you for submitting your work to this journal.

>
> Sincerely,

>
> Journal of Membrane Science

>
>
>
>

Victor M. Castaño
Director
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Universidad Nacional Autónoma de México
A.P. 1-1010
Santiago de Querétaro, 76000 Querétaro
México
Tels.: 52-(442)-2340820
 (55)-2381150
 (55)-2381151
Faxes:52-(442)-2381165
 (55)-2381165

castano@fata.unam.mx
www.fata.unam.mx
