

## PREPARACIÓN POR EXTRUSIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS ELECTROCONDUCTORAS CON USO POTENCIAL COMO SENSOR QUÍMICO

M.M. Castillo-Ortega<sup>1\*</sup>, T. Del Castillo-Castro<sup>1</sup>, V. J. Ibarra<sup>1</sup>, F. Brown<sup>1</sup>, S.M. Nuño-DonLucas<sup>2</sup>, J.E. Puig<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, [monicac@guaymas.uson.mx](mailto:monicac@guaymas.uson.mx), Apartado Postal No. 130, Hermosillo, Sonora C.P. 83 000

<sup>2</sup> Universidad de Guadalajara, Departamento de Ingeniería Química Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco C.P. 44460

**Abstract-** En este trabajo se reporta la preparación vía extrusión y la caracterización de materiales compuestos de poli(*n*-butil metacrilato)/polianilina-ácido *n*-dodecilsulfónico/ionómero (PBMA/PANI-DBSA-PSAK-40), donde PSAK-40 denota al ionómero formado por poli(estireno-co-acrilato de potasio), con un % mol de acrilato de potasio igual a 6.3. Las películas fueron preparadas en un extrusor de laboratorio tipo Maxwell modelo CS-194 AV Atlas, variando la relación de porcentajes en masa de polianilina y PBMA. La caracterización incluye propiedades eléctricas, microscopía electrónica de barrido y pruebas de sensibilidad de las películas a soluciones de NH<sub>4</sub>OH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además, se presenta el estudio comparativo de películas preparadas en iguales condiciones utilizando polianilina-DBSA sin ionómero con los de los materiales compuestos con ionómero. La presencia del ionómero permite la preparación de películas con valores de conductividad eléctrica satisfactorios para ser utilizados como sensores químicos y con mejores propiedades mecánicas.

### Introducción

Los polímeros electroconductores han sido estudiados durante las últimas décadas, debido entre otras razones, a sus múltiples aplicaciones en dispositivos electrónicos y como sensores químicos [1-3]. No obstante, la dificultad para preparar películas con estos polímeros limita sus aplicaciones. Uno de los métodos utilizados para la preparación de películas poliméricas es por evaporación de solventes. Sin embargo, este método presenta problemas por la contaminación ambiental que éste implica. En este trabajo se reporta la preparación vía extrusión y la caracterización de películas de materiales compuestos de poli(*n*-butil metacrilato)/polianilina-ácido *n*-dodecilsulfónico/ionómero (PBMA/PANIDBSA-PSAK-40), donde PSAK-40 denota al ionómero formado por poli(estireno-co-acrilato de potasio), con un % mol de acrilato de potasio igual a 6.3. La caracterización incluye propiedades eléctricas, microscopía electrónica de barrido y pruebas de sensibilidad de las películas a soluciones de NH<sub>4</sub>OH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además, se presenta el estudio comparativo de películas preparadas en iguales condiciones utilizando polianilina-DBSA sin ionómero con los de los materiales compuestos con ionómero.

### Sección Experimental

La polianilina-ácido dodecil bencensulfónico/ionómero (PANIDBSA/ionómero) fue sintetizado en un recipiente vidriado en el que se colocaron 0.06 y 0.05 moles de DBSA y NaCl, respectivamente. Se agrega una solución de etanol/agua al 30% hasta completar un volumen de 50 mL y se agita magnéticamente hasta completa disolución. A 0.02 moles de monómero de anilina, previamente destilado a presión reducida y atmósfera de nitrógeno, se le añade el 72 % de la solución previamente preparada. Se agita para homogenizar la mezcla, se adicionan 0.2 g del ionómero y se colocan en un matraz de reacción enfriado con

baño de hielo y cloruro de sodio, también con agitación magnética. Por otra parte, se pesan 0.01 moles de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  los cuales se disuelven en la solución etanol/agua/DBSA/NaCl y se colocan en un embudo de adición. La solución oxidante se deja caer gota a gota en la mezcla de reacción y una vez completada la adición, se deja reaccionar durante 2 horas. La síntesis se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno. El producto de reacción es precipitado con acetona y separado por filtración a presión reducida. El polvo obtenido es lavado con una solución etanol/agua al 30 % y enseguida con agua. Posteriormente, se seca a temperatura ambiente en una estufa a vacío y finalmente el producto se pulveriza en un mortero. Las películas fueron preparadas en un extrusor de laboratorio tipo Maxwell modelo CS-194 AV Atlas, variando la relación de porcentajes en masa de polianilina y PBMA. La conductividad eléctrica se evaluó por el método estándar de dos puntos. La microscopia electrónica de barrido (SEM) se realizó en un microscopio JEOL 5410LV.

## Resultados y Discusión

### 1. Propiedades eléctricas

En la tabla 1 se muestran los valores de conductividad eléctrica de las películas preparadas por extrusión con polianilina con o sin ionómero. En general, presentaron mayor conductividad eléctrica las películas preparadas con polianilina con ionómero, especialmente MC4 y MC5. Mayor proporción de PBMA en el material compuesto se ve reflejado en mejores propiedades mecánicas pero menor conductividad eléctrica. En un trabajo previo, se evaluó la sensibilidad química de películas del MC 1 Sistema A, éstas presentaron sensibilidad a  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sin embargo sus propiedades mecánicas eran pobres [3].

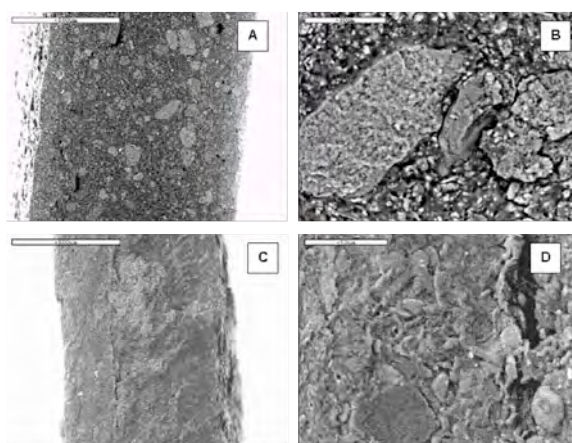
**Tabla 1.** Conductividad eléctrica de los materiales compuestos (S/cm)

Material Compuesto MC	Relación % en masa PANI/PBMA	Sistema PANIDBSA/ PBMA (Sistema A)	Sistema PANIDBSA- PSAK40/PBMA (Sistema B)	Tiempo de residencia en el extrusor (Sistema B) min
1	70/30	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	15
2	60/40	$4.1 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-5}$	13-14
3	50/50	$6.4 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-5}$	5
4	40/60	$< 10^{-9}$	$3.2 \times 10^{-5}$	4
5	30/70	$< 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-6}$	2-3
6	20/80	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$	1

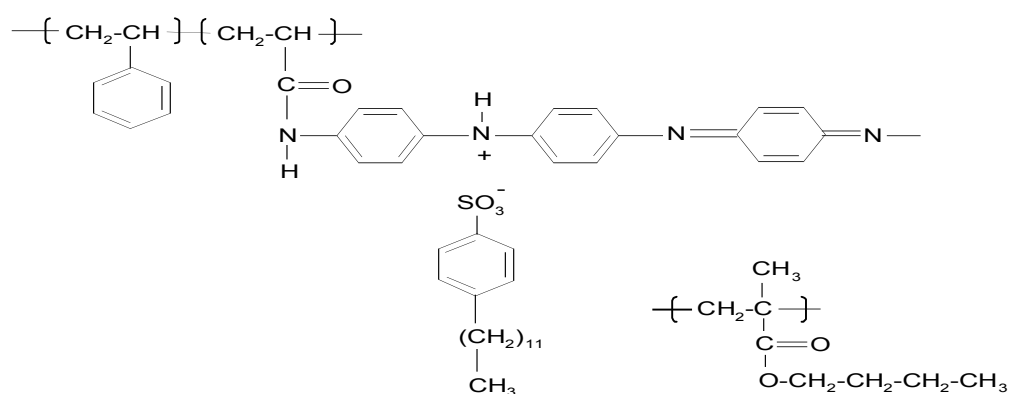
### 2. Microscopia electrónica de barrido, SEM

Micrografías obtenidas por SEM de la sección transversal de las películas se muestran en la Figura 1, las películas preparadas con polianilina con ionómero son más homogéneas que aquellas preparadas sin ionómero.

Posibles interacciones entre la polianilina modificada con el ionómero y el PBMA permite una mejor compatibilidad en el material compuesto PANI/PBMA con ionómero. Los componentes del material compuesto del Sistema B se representan a continuación:



**Figura 1** Micrografías por SEM de la sección transversal de las películas de (A) MC3 Sistema A con magnificación 100, (B) con 750, (C) MC3 Sistema B con magnificación 100 y (D) con 750.



### 3. Sensibilidad de las películas a soluciones de $\text{NH}_4\text{OH}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$

Películas de MC3 Sistema B fueron más sensibles a soluciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a concentraciones entre 2.5 y 25 mM que las películas de MC1 Sistema A. En la Figura 2 se muestran estos resultados y se pueden observar cambios más drásticos en su resistencia eléctrica,  $\Delta R$  (M $_{\Omega}$ ).



**Figura 2** Sensibilidad de las películas a soluciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$

En la figura 3 se muestra la sensibilidad de las películas de MC3 Sistema B a soluciones de  $H_2O_2$  a concentraciones entre 0.5 y 3 M. Películas preparadas con polianilina sin ionómero no fueron sensibles en este intervalo de concentraciones. El menor tiempo de residencia en el extrusor del material, al preparar las películas de MC3 Sistema B, trae como resultado un proceso con menos degradación térmica y por lo tanto una polianilina menos degradada y más sensible a la presencia del  $NH_4OH$  y de  $H_2O_2$ .



**Figura 3** Sensibilidad de las películas de MC3 Sistema B a soluciones de  $H_2O_2$

### Conclusiones

La presencia del ionómero en la síntesis de la polianilina resulta en un material compuesto con mayor estabilidad química, lo que permite la preparación de películas por extrusión con mejores propiedades de conducción eléctrica y sensibilidad comparados con aquellos materiales preparados por el mismo método y con polianilina sin ionómero. Al utilizar el método por extrusión para la preparación de las películas se evitó el grave problema de contaminación ambiental que se presenta con el método de evaporación de solventes. Además, las películas preparadas en este trabajo mostraron propiedades satisfactorias para ser utilizadas como sensores químicos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo concedido a través de los proyectos Salud-2003-C01-24 y 39805-Y.

### Referencias

- 1.- M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, D.E. Rodríguez, R. Olayo, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81, 1498.
- 2.- M.M. Castillo-Ortega, D.E. Rodríguez, J.C. Encinas, M. Plascencia, F.A. Méndez-Velarde, R. Olayo, *Sensors and Actuators B*, 2002, 85, 19.
- 3.- M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J.C. Encinas, M. Pérez-Tello, Marco-A. De Paoli, R. Olayo, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89, 179