

Propiedades Dieléctricas de Polímeros Sulfobetáinicos

Cardoso J¹, Rocha J¹, Soria O², Ignacio González³

1. Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, UAM-I, México, D.F. 09340
2. Área Obtención y Producción de Compuestos Orgánicos, Depto. de Sistemas Biológicos, DCBS, UAM-X, México, D.F.04960
3. Área de Electroquímica, Depto de Química, , DCBI, UAM-I, México, D.F. 09340
jcam@xanum.uam.mx¹

1. Resumen

El desarrollo de conductores iónicos en estado sólido se debe a sus aplicaciones en baterías y sensores. Las propiedades deseables son: alta conductividad iónica a temperatura ambiente, estabildades electroquímicas y buenas propiedades mecánicas y químicas. En este trabajo presentamos las propiedades dieléctricas de polímeros sulfobetáinicos con 3 ó 4 grupos etóxidos, incorporando sales de litio (LiCl) en relación 1:1 y con adición de arcillas nanoestructuradas en relaciones de 1-5%. Fueron caracterizados por DSC, TGA y RX. Las Tg de los polímeros fueron de 18 y 27 °C, respectivamente. La conductividad iónica se determinó por Espectroscopía de impedancias y el mejor valor fue de 10^{-4} S/cm para el polímero PMBS-4, con un incremento de dos ordenes de magnitud por la incorporación de la sal y una disminución con la incorporación de la arcilla. Se propone el mecanismo de conducción como saltos del ión entre sitios preferenciales.

2. Introducción

El gran reto para generar baterías de alta energía, es el desarrollo de sistemas que sean amigables con el medio ambiente. En una batería de ión litio en estado sólido, el electrolito polimérico sólido debe funcionar tanto como electrolito como un separador. Los requerimientos para estos sólidos son: alta conductividad iónica, una amplia ventana de estabilidad electroquímica, fácil procesabilidad y baja densidad. Adicionalmente, se esperan aceptables propiedades térmicas y mecánicas [1]. Se han usado diferentes técnicas para la producción de los electrolitos sólidos poliméricos, tales como geles, polielectrolitos y compositos en forma de películas ultra delgadas con el fin de construir dispositivos más pequeños y mejorar la conductividad y sus propiedades mecánicas [2]. Estas nuevas geometrías han abierto nuevos programas de investigación conducentes al conocimiento del comportamiento de los materiales a estas escalas que resultan ser muy diferentes a los comportamientos del material en bloque.

La nanoestructuración de los polímeros conductores y sus compositos han emergido como un nuevo campo de investigación y desarrollo, dirigido a la creación de los materiales novedosos para su uso en tecnologías modernas. En particular, los aspectos relacionados a la conductividad iónica de este tipo de polímeros conductores nanoestructurados han despertado un gran interés debido a sus diversas aplicaciones como en sistemas de almacenaje de energía eléctrica, convertidores de energía química a eléctrica y viceversa (baterías recargables).

De esta manera el objetivo principal en este proyecto es el de obtener polímeros sulfobetaínicos con diferente longitud de cadena y sus nanocompositos con arcillas funcionalizadas del tipo montmorillonita, con la finalidad de tener materiales con alta conductividad iónica, buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, para que puedan ser utilizados como materiales que aseguren una excelente conducción iónica en una celda recargable de litio.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Preparación de muestras.

Se empleó el monómero N,N-dimetilaminaetilmetacrilato (DMAEM)(Aldrich, 98% de pureza), previamente purificado por destilación a presión reducida (84°C y 15 mm Hg) sobre CaH_2 y 1,3 dinitrobenzono como inhibidor de radicales. Los agentes cuaternizantes fueron: 1,3-propanosultona (Aldrich, Te: 156°C y 15 mmHg) y el 1,4-butanosultona (Aldrich, 186°C, 15 mmHg), los cuales fueron purificados por destilación a presión reducida. La reacción de cuaternización se realizó de acuerdo a [4]. La 1,3-propanosultona (14.64 g, 120 mmol) fue adicionada a una solución de DMAEM (17.14 g, 109 mmol) y m-dinitrobenzono en acetonitrilo seco (100 ml). La mezcla de reacción fue calentada a 70 °C en nitrógeno por 24 h. Rend: 94%. El producto fue etiquetado como MPS. El disolvente fue eliminado con vacío y el producto fue lavado con acetona. Para eliminar el inhibidor. De la misma forma se procedió con la 1,4-butanosultona (12.02g, 88 mmol) y el DMAEM (12.6 g, 80 mmol). El tiempo de la reacción fue de 8 días. Rend: 91%. El producto fue etiquetado como MBS. La polimerización de los productos obtenidos se realizó mezclándolos con el ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléico) (ACVA), previamente disuelto en una solución del 1% de NaOH, en una relación estequiométrica de 1:500. La reacción se realizó en masa en un horno de vacío a una temperatura de 70 °C por 48 h

3.2 Formación de los nanocompositos

La arcilla de silicato del tipo montmorillonita (MLS) empleada tiene un grado de intercambio iónico de 135 meq/100g (Aldrich). La arcilla se dispersó en 10 ml de trifluoroetanol y se adicionó lentamente el PMBS-3 ó 4 correspondiente, dejando el sistema con agitación, a temperatura ambiente, hasta obtener una mezcla homogénea. Se eliminó el disolvente en una estufa a 40°C hasta peso constante. Los nanocompositos tal como fueron sintetizados se molieron en un mortero de ágata para su caracterización.

3.3 Caracterización de los materiales

El Análisis Elemental fue utilizado para verificar la composición química de los polímeros. Los espectros de los materiales sintetizados fueron obtenidos con un aparato de FTIR (Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System Model 1600), en pastillas de KBr. El comportamiento térmico fue determinado por un aparato DSC (TA Instrument) unido a un microprocesador Thermal Analyzer 2100y una Termobalanza (Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. El análisis de Rayos X fue realizado en un difractómetro Philips PW1140/ utilizando la radiación de $\text{Cu}_{k\alpha}$ a 40 kV y 50 Ma y sus propiedades dieléctricas con un Analizador Dieléctrico (DEA, TA Instrument).

4. Resultados y discusión.

En la Tabla I se muestra los resultados de la caracterización térmica y dieléctrica de los materiales resultantes y

Tabla 1 El titulo de esta tabla ejemplifica las instrucciones descritas arriba para el encabezado

Materiales	% arcilla	% H_2O	Tg (°C)	Td _{inicial} (°C)	Conductividad a 100kHz		
					30°C	40°C	50°C
PMBS3		13		200			
PMBS4		17		202			
PMBS3-SB	5		23.4 36.6				

3. Condiciones Experimentales

Debe reportar el procedimiento seguido detallando los pasos más importantes y significativos involucrados.

En esta sección se deberá reportar el o los resultados más relevantes obtenidos dentro

del trabajo que se reporta.

5. Conclusiones

En esta sección se deberá describir la conclusión o conclusiones más relevantes del trabajo a presentar.

6. Referencias.

- [1] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal. Bell Labs Tech. J. 2005, **10**, 87.
- [2] A. Malinauskas, J Malinauskien, A Ramanavičius Nanotechnology 2005, **16** R51