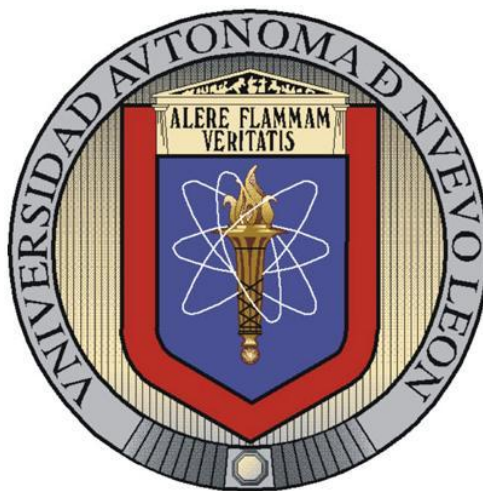


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPOSITOS MOLECULARES DE SOLUCIONES SÓLIDAS  
POLIMÉRICAS**

**P R E S E N T A:**

**JUAN FRANCISCO LUNA MARTÍNEZ**

**T E S I S**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**OCTUBRE 2007**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPOSITOS MOLECULARES DE SOLUCIONES SÓLIDAS  
POLIMÉRICAS**

**P R E S E N T A:**

JUAN FRANCISCO LUNA MARTÍNEZ

**T E S I S**

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE 2007

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **Compósitos moleculares de soluciones sólidas poliméricas**, realizada por el alumno **Juan Francisco Luna Martínez**, con número de matrícula **0837409**, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

\_\_\_\_\_  
Asesor

Dr. Virgilio A. González González

\_\_\_\_\_  
Co-Asesor

Dr. Ronald F. Ziolo

\_\_\_\_\_  
Revisor

Dr. Martín Edgar Reyes Melo

\_\_\_\_\_  
Vo. Bo.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Octubre del 2007

## DEDICATORIAS

**Gracias a dios** por haberme dado salud, fortaleza, y permitirme cumplir una meta más en mi vida y por bendecir siempre mis decisiones y por superarme día a día.

**A mis padres** Roberto Luna Torres y Juana Martínez Alejandro por todo el amor que me tienen y por ser mi motivación para ser mejor. A ellos, mi mas profundo amor y respeto.

**A mi esposa** Luz María Soledad por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas, por todo el cariño, comprensión y paciencia. También por esa nueva luz que ha llegado a mi vida, mi hija. Las amo.

**A mis hermanos** Roberto, Fernando y Elisa por el apoyo que me han dado en todo momento, por que de cada uno de ellos he aprendió cosas importantes para la vida. Gracias.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de postgrado y por el apoyo económico brindado para realizar la presente tesis.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por todo el apoyo y facilidades otorgadas por realizar mis estudios de postgrado.

Mis más profundos agradecimientos a mis asesores el Dr. Virgilio González González y el Dr. Ronald F. Ziolo sin cuya valiosa y paciente asesoría no hubiera sido posible la culminación de esta tesis. Y al Dr. Martín Edgar Reyes Melo por sus valiosos comentarios en la revisión de esta tesis que han hecho crecer este trabajo.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por su valioso apoyo técnico y académico en la realización de esta tesis. Así como a todo su personal que sin importarles mi formación académica nunca tuvieron inconveniente en brindarme su apoyo y paciencia para la realización de esta tesis. En particular a la M.C. Blanca Huerta (CIQA), Q.F.B. José Luis de la Peña Solís (CIQA) y LCQ Ma. Guadalupe Méndez Padilla (CIQA) por su invaluable apoyo con las técnicas de caracterización de materiales.

A todos mis amigos tanto del DIMAT como del CIQA por su amistad y sugerencias en la realización de esta tesis. A todas aquellas personas que colaboraron de manera directa e indirecta en durante el desarrollo de este trabajo.

# ÍNDICE

|   | Página |
|---|--------|
| ÍNDICE .....  | 1      |
| RESUMEN.....  | 3      |
| CAPÍTULO 1 .....  | 4      |
| Introducción .....  | 4      |
| 1.1 Justificación .....   | 4      |
| 1.2 Hipótesis. ....   | 6      |
| 1.3 Objetivo .....  | 7      |
| CAPÍTULO 2 .....  | 8      |
| Antecedentes y Fundamentos .....  | 8      |
| 2.1 Aspectos generales de los polímeros .....   | 8      |
| 2.1.1 Desarrollo histórico de los polímeros.....  | 8      |
| 2.2 Propiedades eléctricas de los polímeros.....  | 10     |
| 2.2.1 Clasificación de los polímeros en base a sus propiedades<br>eléctricas. (Aislantes eléctricos, semiconductores y conductores) ..... | 10     |
| 2.2.2 La constante dieléctrica.....   | 15     |
| 2.2.3 Fenómenos de polarización.....  | 16     |
| 2.2.4 Parámetros eléctricos importantes para el estudio del<br>comportamiento dieléctrico de los polímeros.....                           | 21     |
| 2.2.4.1 Conductividad eléctrica.....  | 22     |
| 2.2.4.2 Propiedades dieléctricas.....   | 23     |
| 2.2.4.2.1 Tiempo de relajación. ....  | 27     |
| 2.2.4.2.2 Rigidez dieléctrica.....  | 28     |
| 2.2.4.2.3 Envejecimiento .....  | 28     |
| 2.3 Soluciones sólidas polimérica .....   | 30     |
| 2.3.1 Introducción a las soluciones.....  | 30     |
| 2.3.2 Una visión molecular del proceso de disolución. ....  | 32     |
| 2.3.3 Energía libre de Gibbs. ....  | 34     |
| 2.3.4 Las soluciones sólidas poliméricas sal-polímero. ....   | 35     |
| 2.3.5 Proceso de obtención de las soluciones sólidas poliméricas<br>(Complejo sal-polímero). ....   | 37     |
| 2.3.6 Disolución de la sal en el polímero. ....   | 38     |
| 2.3.6.1 Sales y polímeros que forman complejos (sal-polímero). ....   | 40     |
| 2.3.7 Movimiento iónico de la sal en el polímero. ....  | 42     |
| 2.3.8 Aplicaciones de los complejos sal-polímero. ....  | 43     |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO 3 .....</b>   | <b>45</b> |
| <b>Materiales y metodología experimental. ....</b>  | <b>45</b> |
| <b>3.1 Reactivos utilizados en la elaboración de muestras.....</b>                                    | <b>45</b> |
| <b>3.2 Procedimiento para la preparación de los compuestos sal-<br/>                polímero.....</b> | <b>46</b> |
| <b>3.3 Técnicas de caracterización.....</b>   | <b>48</b> |
| 3.3.1 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR). ....  | 48        |
| 3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). ....   | 48        |
| 3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....   | 48        |
| 3.3.4 Difracción de Rayos X. ....   | 48        |
| 3.3.5 Espectroscopia Uv-vis. ....   | 49        |
| 3.3.6 Espectroscopia Dieléctrica. ....  | 49        |
| <b>CAPÍTULO 4 .....</b>   | <b>50</b> |
| <b>Resultados y discusión. ....</b>   | <b>50</b> |
| 4.1 Observaciones Generales. ....   | 50        |
| 4.2 Análisis termogravimétrico .....  | 51        |
| 4.3 Resultados del análisis del FTIR.....   | 54        |
| 4.4 Resultados del análisis del DSC. ....   | 59        |
| 4.5 Resultados del análisis de difracción de Rayos X. ....  | 61        |
| 4.6 Resultados del análisis de Uv-vis.....  | 66        |
| 4.7 Resultados de análisis preliminares de espectroscopia<br>dieléctrica. ....                        | 74        |
| <b>CAPÍTULO 5 .....</b>   | <b>79</b> |
| 5.1 Conclusiones y trabajo futuro.....  | 79        |
| 5.2 Trabajo futuro .....  | 80        |
| <b>REFERENCIAS.....</b>   | <b>81</b> |
| <b>LISTA DE FIGURAS. ....</b>   | <b>86</b> |
| <b>LISTA DE TABLAS.....</b>   | <b>91</b> |

## ***RESUMEN***

Fundamentado en los antecedentes de formación de soluciones sólidas de sales inorgánicas en polímeros, se planteó la posibilidad de que el 2,2-dimetoxipropano actuara como agente de secado cuando las soluciones se preparan ya sea en medios húmedos o a partir de sales hidratadas, así se estableció un diseño de experimentos para determinar si era posible tener tiempos cortos de preparación de las muestras, para tal efecto se seleccionaron cinco sales hexahidratadas ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ) para ser formuladas en composiciones cercanas al 50% en poli (propilenglicol). Los materiales compuestos fueron preparados con tiempos de secado de 48 Hrs. y su composición fue caracterizada mediante termogravimetría y espectroscopia de infrarrojo. Además utilizando calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos-X y espectroscopia de ultravioleta – visible, se estableció la característica de soluciones sólidas, que incluyó un posible orden de intensidad de las interacciones entre las sales y el polímero. Por último la espectroscopia dieléctrica preliminar de disoluciones de los materiales en etanol, mostró diferencias en el comportamiento entre las diversas soluciones sólidas cuya correcta interpretación requiere de un trabajo experimental caracterizando los materiales en estado sólido. De esta manera se estableció que el 2,2-dimetoxipropano actúa como agente de secado en la preparación de disoluciones sólidas de las sales estudiadas en poli (propilenglicol), reduciendo los tiempos de preparación de los materiales, de alrededor de tres semanas, que es lo reportado, a 48 Hrs. que es lo reportado en este trabajo.



# ***CAPÍTULO 1***

## **Introducción**

### **1.1 Justificación**

El creciente desarrollo que tiene hoy en día la industria eléctrica y la electrónica requiere de dispositivos con base en materiales que presenten una buena combinación de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. Aunado a esto, se presentan también las necesidades, de que dichos dispositivos sean cada vez de dimensiones más pequeñas, del orden de los nanómetros (nanotecnología). Entre los materiales que comúnmente se utilizan para el desarrollo de dispositivos eléctricos y electrónicos se encuentran los cerámicos, el vidrio, los polímeros y materiales semiconductores como el silicio y el germanio. De los materiales antes mencionados los polímeros presentan la gran ventaja de ser flexibles, sin embargo debido a su naturaleza química normalmente se utilizan solo como aislantes eléctricos ejemplo: polietileno y polipropileno entre otros. Sin embargo, son muchos los trabajos reportados en la literatura que reflejan el gran esfuerzo científico desarrollado para la obtención de polímeros con propiedades de semiconductor y polímeros conductores. A pesar de todos estos esfuerzos existen aun muchas interrogantes, ante esta problemática la síntesis de nuevos materiales poliméricos sería la alternativa ideal, sin embargo esto implica una tarea científica y tecnológica demasiado compleja, lo que ha llevado a buscar alternativas más viables, entre las cuales el desarrollo de soluciones sólidas poliméricas ha llamado mucho la atención de la comunidad científica por su flexibilidad, y por su movimiento iónico en el polímero, que son ventajas deseables en el diseño de dispositivos con aplicación en la industria eléctrica y la electrónica [1-4].

Las soluciones sólidas poliméricas consisten de una matriz a base de polímero que tiene átomos donadores de electrones como: oxígeno, nitrógeno o azufre y que contienen como fase dispersa una sal de un metal, en donde las interacciones entre los grupos funcionales del polímero y las sales son lo suficientemente importantes como para dar origen a un material homogéneo a nivel molecular, libre de problemas referentes a la evaporación o a la salida de solventes, que son los problemas más comunes que se presentan en las soluciones líquidas, las soluciones sólidas también ofrecen la oportunidad para el desarrollo de nuevos procesos de fabricación basados en la tecnología de laminación para la obtención de películas. Estas soluciones sólidas poliméricas son complejos sólidos de coordinación ión-polímero [5-7].

La formación del complejo se debe a que la sal se disuelve porque los pares de electrones que poseen los grupos funcionales de la cadena polimérica se coordinan con los cationes. Esta coordinación tiene lugar debido a que la interacción que existe entre el grupo funcional del polímero y el catión supera a la interacción que hay entre el anión y el catión que forma la red cristalina de la sal [8].

Cabe hacer mención que en la actualidad los trabajos de investigación concernientes al estudio de las soluciones sólidas poliméricas se han centrado en complejos formados por sales de litio y matrices poliméricas conteniendo oxígeno en la cadena principal (poliéteres como el poli óxido de etileno, PEO y el poli óxido de propileno, PPO o PPG) teniendo éstos su principal aplicación como en baterías y dispositivos electroquímicos [9-13].

Dependiendo del tipo de polímero, y además tomando en cuenta el peso molecular de éste, la naturaleza de la sal metálica y su concentración, las soluciones sólidas poliméricas son de interés para una o más de las siguientes aplicaciones:

- Como un dieléctrico en un capacitor:
- Como un electrolito sólido en una celda,
- Como un electret
- Como un absorbedor dieléctrico.

Considerando lo antes dicho y basándonos en una patente [5] en este trabajo se desarrollaron soluciones sólidas poliméricas a base de poli propilenglicol y diferentes tipos de sales metálicas hidratadas, con la finalidad de obtener complejos sólidos coordinados ión-polímero con propiedades tales que puedan ser considerados como materiales de base para el posible desarrollo de dispositivos eléctricos y/o electrónicos. Es importante remarcar que en esta patente se describe un largo proceso de elaboración de tales soluciones sólidas con sales inorgánicas anhidras en el polímero y en este trabajo nos propusimos mejorar dichos procesos bajo la siguiente hipótesis y objetivo:

## 1.2 Hipótesis.

Utilizando sustancias hidrolizables de bajo peso molecular como el 2,2-dimetoxipropano o DMP (figura 1), es posible reducir significativamente los tiempos de preparación de soluciones sólidas de las sales inorgánicas de:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en polipropilenglicol (PPG), obteniéndose soluciones sólidas poliméricas cuyas propiedades eléctricas serán similares a las obtenidas mediante el proceso descrito en la patente [5].

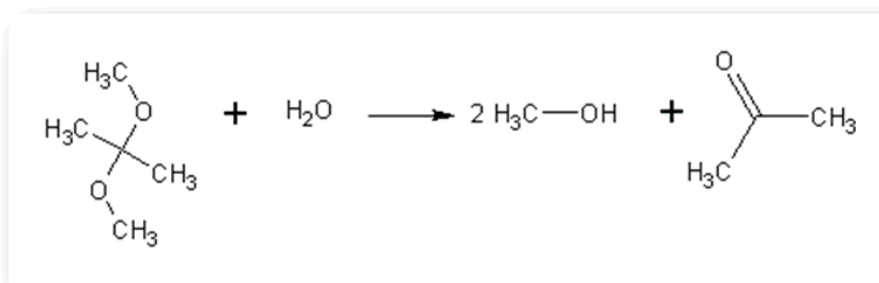


Figura 1. Reacción del DMP con las moléculas del agua.

### **1.3 Objetivo**

Determinar el efecto del 2,2-dimetoxipropano en el proceso de obtención de soluciones sólidas poliméricas de sales inorgánicas (mencionadas en la hipótesis) en polímeros (PPG), mediante TGA, DSC, FTIR, Uv-vis, Rayos X y espectroscopia dieléctrica, para optimizar o reducir los tiempos de preparación de estos materiales y manteniéndose sus buenas propiedades eléctricas.

# ***CAPÍTULO 2***

## **Antecedentes y Fundamentos**

### **2.1 Aspectos generales de los polímeros**

#### **2.1.1 Desarrollo histórico de los polímeros.**

El nacimiento de la Ciencia y Tecnología de los Polímeros, tiene lugar en los años veinte del siglo pasado con la propuesta del concepto de macromolécula, por parte de Hermann Staudinger quien recibió el premio Nobel de Química en 1953 por sus trabajos de investigación [14,15,16]

A partir de la propuesta de Staudinger la evolución de la ciencia y tecnología de los materiales poliméricos siguió, en términos generales, las siguientes etapas:

- Durante los años cuarenta y cincuenta del pasado siglo se desarrollaron amplia y rápidamente las familias de plásticos comerciales de gran consumo, intensificándose la investigación en nuevos polímeros y copolímeros, en mecanismos de polimerización y en caracterización, sobre lo que se alcanzó un conocimiento muy notable.
- En los años sesenta, la investigación se focalizó más hacia la física de polímeros en relación a su estructura y morfología, lo que repercutió claramente en la mejora de las propiedades de los polímeros ya conocidos y consecuentemente, en las aplicaciones de los mismos.
- En los años setenta, se hizo énfasis en los métodos de procesado.

- En los últimos 20 años, las tendencias se han dirigido hacia la preparación de polímeros especiales con propiedades sobresalientes como por ejemplo: polímeros electroluminiscentes, polímeros conductores, etc., aprovechando el cúmulo de conocimientos adquiridos en polimerización, caracterización, relación estructura-propiedades y procesados, etc.

Hoy en día, a través de modificaciones químicas y físicas se pueden obtener polímeros de alto módulo elástico, de alta resistencia térmica, polímeros electroactivos, polímeros fotosensibles, biopolímeros, polímero con propiedades ópticas no lineales, sistemas multicomponentes (mezclas y compósitos) nanomateriales y otros. Sin embargo, no debemos olvidar que la característica más singular e importante de los polímeros es su diversidad, la cual proviene de las innumerables estructuras moleculares posibles y de los estados de agregación que pueden tomar. En este sentido los factores que determinan que un polímero se pueda utilizar como plástico, como fibra o como caucho son, fundamentalmente, tres: flexibilidad de la cadena polimérica, intensidad de la atracción intermolecular y el grado de regularidad del polímero, aunado a esto se tiene la posibilidad de poder ser utilizado como aislante eléctrico [14].

## **2.2 Propiedades eléctricas de los polímeros.**

### **2.2.1 Clasificación de los polímeros en base a sus propiedades eléctricas. (Aislantes eléctricos, semiconductores y conductores)**

El fenómeno de la conducción eléctrica implica el movimiento de partículas portadoras de carga eléctrica, que normalmente son electrones, cuando se aplica un campo eléctrico a un material. En un polímero, llamémosle “convencional”, los electrones de valencia están formando enlaces covalentes entre los átomos y prácticamente no tienen libertad de movimiento. Esta visión tan simple nos permite comprender porqué la gran mayoría de los polímeros se utilizan como aislantes eléctricos, De acuerdo con la teoría de bandas, las propiedades eléctricas de una sustancia son función de su estructura de bandas, dicho en otras palabras las propiedades eléctricas son función de la diferencia de energías que existe entre la banda de valencia donde los electrones se encuentran distribuidos en diferentes niveles de energía y la banda de conducción en la que los niveles de energía están generalmente vacíos. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción se conoce como zona de energías prohibidas o banda prohibida (“band gap”,  $E_g$ ) y es la que determina si un material es conductor, semiconductor o aislante. En el caso de los polímeros convencionales, la diferencia de energías entre ambas bandas es por lo general mayor a 2 eV (figura 2). Cuando a temperatura ambiente se aplica un campo eléctrico sobre el polímero, la energía adicional que adquiere sus electrones no es suficiente como para que éstos puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. En consecuencia, los electrones no pueden moverse libremente en el interior del material. En base a lo anterior se define como polímero aislante eléctrico aquel cuya conductividad es del orden de los  $10^{-14}$  S/cm a temperatura ambiente [8, 17, 18].

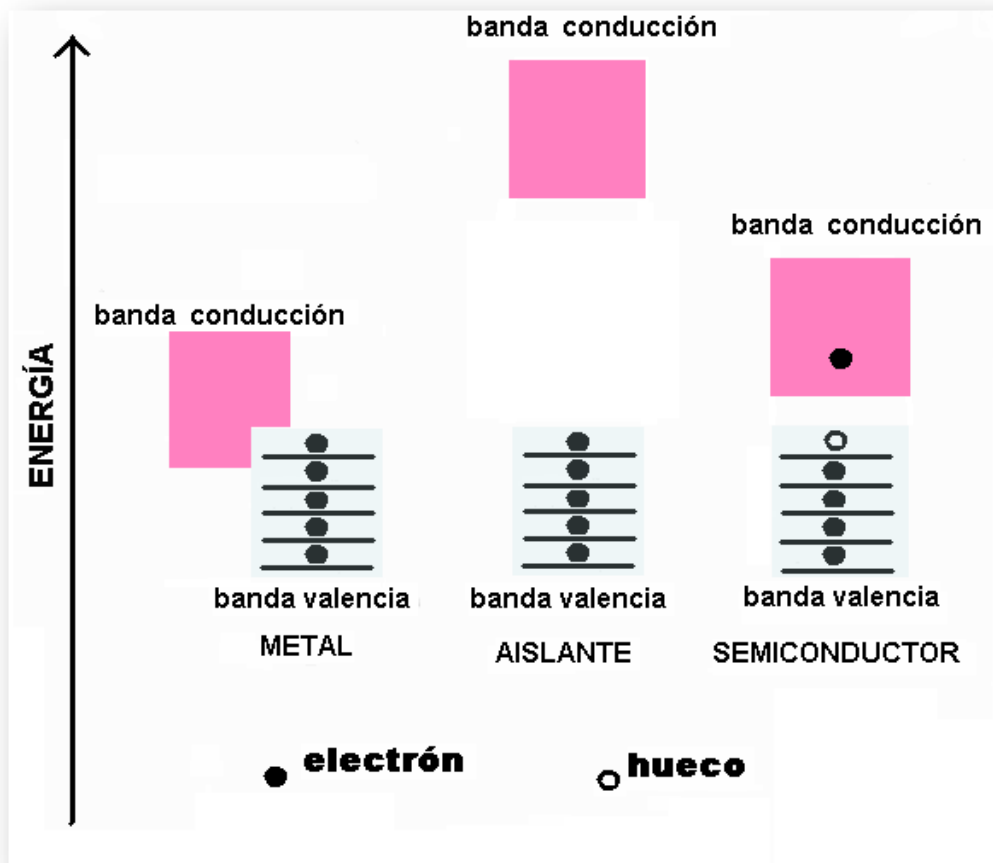


Figura 2. Bandas electrónicas de un material conductor, aislante y semiconductor.

Para el caso de los polímeros conductores, la conducción tiene lugar debido a que el nivel de mayor energía de la banda de valencia y la energía de la banda de conducción son similares, lo que significa que la zona prohibida no existe y los electrones pueden pasar fácilmente a la banda de conducción permitiéndose con esto el movimiento de los electrones en la dirección del campo eléctrico aplicado, lo que genera una corriente eléctrica. [17,19].

Para el caso de los polímeros semiconductores la magnitud de la banda prohibida es menor comparada con los polímeros convencionales, y si se le suministra la energía suficiente los electrones pueden saltar por lo que el material tiene una conductividad limitada. Este salto implica el abandono por parte del electrón de un orbital basal en un enlace covalente, la falta de un electrón de la banda de valencia se puede interpretar también como la



generación de un hueco en dicha banda el cual se comporta como una partícula portadora de carga positiva. Al aplicar un campo eléctrico los huecos también participarán en la corriente eléctrica, moviéndose, a diferencia de los electrones, en la dirección del cátodo [8].

Por otra parte es importante mencionar que la conducción eléctrica, en materiales orgánicos, puede ocurrir a través del movimiento tanto de electrones como de iones. En cada caso, la conductividad ( $\sigma$ ) es igual al producto de la movilidad de los portadores de carga, ( $\mu$ ), su carga, ( $q$ ), y el número de portadores de carga o concentración, ( $n$ ), ecuación 1.

$$\sigma = \mu q n \quad [1]$$

El hecho de que en los polímeros existan diferentes partículas portadoras de carga como: electrones, protones, iones y huecos, implica que el mecanismo de conducción es función en primera instancia de la estructura química y de las características conformacionales de las cadenas poliméricas. Con respecto a los polímeros conductores estos se caracterizan por tener dobles enlaces conjugados, es decir, poseen un esqueleto de átomos de carbono que, están formados por un enlace  $\sigma$ , en el que los electrones están fuertemente retenidos y por tanto se necesita una elevada energía para arrancarlos y al menos un enlace  $\pi$  en el que los electrones están retenidos con menos fuerza. Cuando los enlaces  $\pi$  están alternados en una cadena polimérica tienen la propiedad de conjugarse entre si dando lugar a un orbital que recubre la totalidad de la cadena polimérica formando lo que se llama un orbital supramolecular totalmente deslocalizado en el que los electrones son susceptibles de desplazarse. Los polímeros altamente conjugados son semiconductores eléctricos incrementando su conductividad conforme aumenta el grado de conjugación, comúnmente para que un polímero conjugado adquiera propiedades de conducción en el orden de los metales, es necesario doparlos, lo que supone un re-ordenamiento de la estructura

electrónica mediante mecanismos de oxidación – reducción. Las altas conductividades electrónicas encontradas al dopar polímeros conjugados se deben fundamentalmente a un aumento en la concentración de los portadores de carga. Este proceso es simultáneo a la oxidación o reducción con aceptores o donadores de electrones, respectivamente. La utilización de un agente oxidante correspondiente a un dopado de tipo **p**, mientras que el uso de un agente reductor implica un dopado de tipo **n**, en consecuencia, un criterio a tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse, en los últimos años se ha intensificado la investigación en polímeros conductores con estructuras heterocíclicas que pueden ser sintetizados tanto química como electroquímicamente, ya que se les pueden agregar distintos grupos funcionales que permiten regular sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. Entre los polímeros heterocíclicos destacan los polímeros basados en anillos de pirrol, furano y tiofano (figura 3), pues poseen una estabilidad química excelente además de buenas propiedades eléctricas y ópticas, por ellos, sus aplicaciones son numerosas, como son en las baterías orgánicas, visores electro crómicos, diodos emisores de luz (LED), etc.

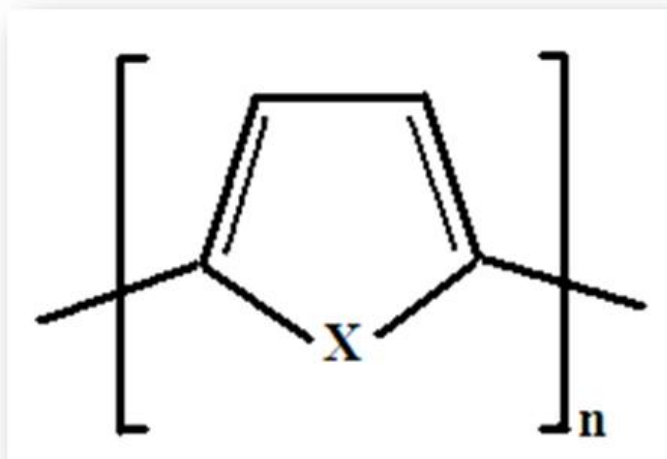


Figura 3. Polímeros heterocíclicos: polipirrol (X= NH), polifurano (X=O) y politiofeno (X=S).

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales suelen dividirse en tres categorías: aislantes eléctricos, semiconductores y conductores, en la figura 4, se muestran los rangos de conductividad eléctrica comúnmente usados para hacer esta clasificación [20].

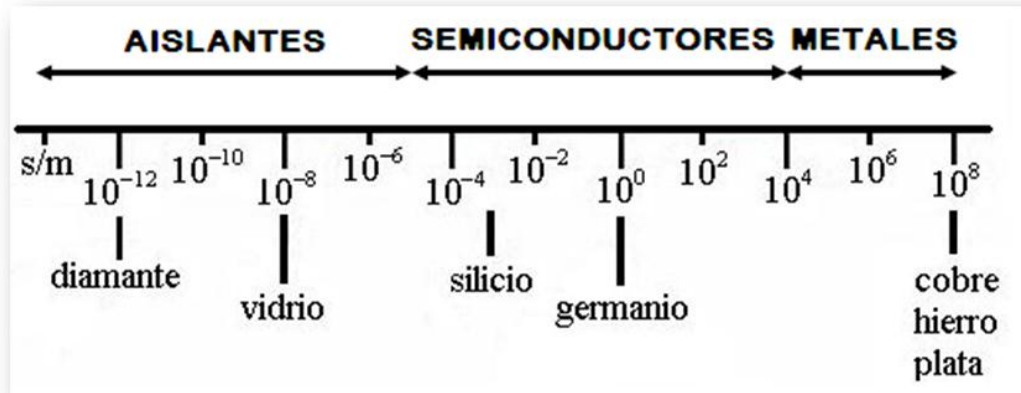


Figura 4. Rangos de conductividad de varios tipos de materiales.

Debido a la naturaleza química de los polímeros que normalmente se usan como aislantes eléctricos, sus propiedades eléctricas están relacionadas con los llamados fenómenos de polarización, esto es: la deformación de las nubes electrónicas de los átomos o moléculas que componen el material polimérico, esto por el efecto a la diferencia de electronegatividades de átomos de diferentes elementos, y del campo eléctrico aplicado, formando lo que se llaman dipolos eléctricos. En los materiales “conductores”, por el contrario, el fenómeno eléctrico predominante es la conducción, debido al movimiento de electrones libres (en la banda de conducción) en el interior del material, los cuales se mueven en una dirección definida debido al campo eléctrico aplicado. Los “semiconductores” forman un grupo de materiales que presentan un comportamiento eléctrico intermedio entre los conductores y los aislantes [14]. Para el estudio del comportamiento eléctrico de los polímeros se requiere del análisis de una propiedad eléctrica microscópica la cual es la constante dieléctrica que se describirá en la siguiente sección.

### 2.2.2 La constante dieléctrica.

Un material dieléctrico es un aislante eléctrico que presenta, o se puede hacer que presente, una estructura eléctrica dipolar; es decir que exista una separación entre las entidades cargadas positivamente y negativamente a nivel atómico, molecular o inclusive a escalas mayores. Cuando se aplica un voltaje (**V**) a dos placas conductoras, separadas una distancia (**l**), (Fig. 5), se forma el correspondiente campo eléctrico dirigido desde la placa positiva hacia la negativa. La capacitancia (**C**) está relacionada con la cantidad de carga (**q**) almacenada en cualquiera de las placas y se calcula mediante la ecuación 2.

$$C = \frac{q}{V} \quad [2]$$

Las unidades de la capacitancia son culombios por voltio, o bien faradios (F). Si consideramos un condensador de placas paralelas bajo condiciones de vacío en la región entre las placas, Figura 5(a). La capacitancia puede calcularse a partir de la ecuación 3

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad [3]$$

donde **A** representa la área de las placas y **l** es la distancia entre ellas, el parámetro  $\epsilon_0$ , denominado permitividad del vacío, es una constante universal igual a  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m. Si un material dieléctrico es insertado en la región entre las placas Figura 5(b), entonces

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad [4]$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad de este medio dieléctrico, que es mayor que  $\epsilon_0$ . La permitividad relativa  $\epsilon_r$ , a menudo llamada constante dieléctrica, es igual al cociente

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad [5]$$

el cual es mucho mayor que la unidad y representa el aumento en la capacidad de almacenar carga eléctrica por inserción del medio dieléctrico entre las placas de un condensador eléctrico. La constante dieléctrica es una propiedad que es de consideración fundamental para el diseño del condensador y de muchos dispositivos electrónicos y o eléctricos.

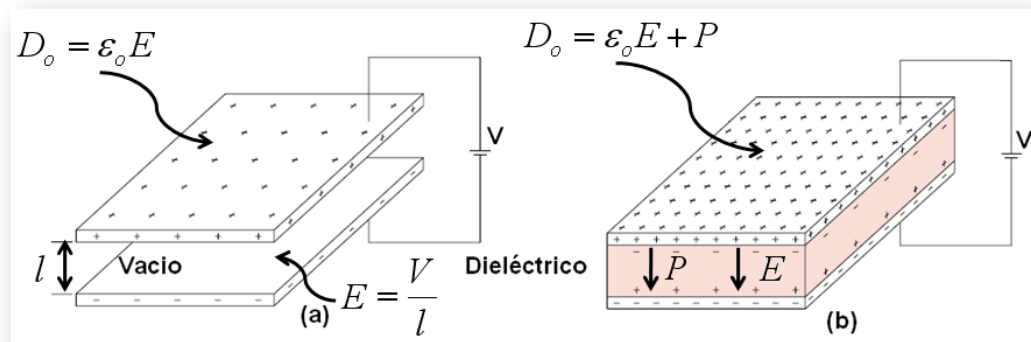


Figura 5. Condensador de placas paralelas (a) separadas por vacío y (b) cuando están presente un material dieléctrico.

### 2.2.3 Fenómenos de polarización.

Para explicar el fenómeno de la capacitancia recurriremos a la ayuda de vectores debido a que en los dipolos eléctricos existe una separación de las cargas eléctricas positiva y negativa, que se representa mediante el momento dipolar  $p$ , el cual es un vector, tal como se muestra en la figura 6.

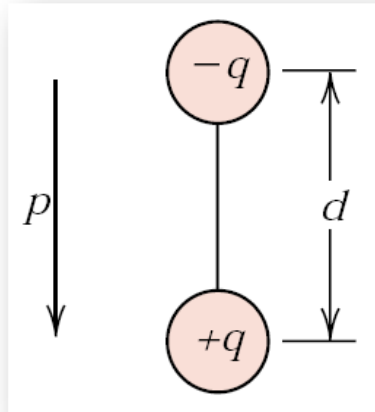


Figura 6. Esquema de un dipolo eléctrico generado por dos cargas eléctricas (de magnitud “ $q$ ”) separadas por la distancia “ $d$ ”; también se muestra el vector polarización asociado, “ $p$ ”.

Entonces, a cada dipolo se le asocia un momento dipolar eléctrico  $p$  que se define de la manera siguiente:

$$p = qd$$

[6]

donde  $q$  es la magnitud de cada carga del dipolo y  $d$  es la distancia de separación entre ellas. El momento dipolar es un vector que está dirigido desde la carga negativa a la positiva, tal como se indica en la figura 6, y en presencia de un campo eléctrico  $E$ , que también es una magnitud vectorial, sobre el dipolo actuará una fuerza (o par) que lo orientará en la dirección del campo aplicado; este fenómeno se ilustra en la figura 7. El proceso de alineamiento de los dipolos se denomina **polarización**.

De nuevo, volviendo al condensador, la densidad de carga superficial  $D$ , o bien cantidad de carga por unidad de área de condensador ( $C/m^2$ ), es proporcional al campo eléctrico aplicado. Cuando no existe material alguno entre las placas (vacío), entonces  $D_0 = \epsilon_0 E$  siendo  $\epsilon_0$  la constante de proporcionalidad (permitividad del vacío). Además, existe una expresión análoga para el caso dieléctrico, o sea,  $D = \epsilon E$ , algunas veces,  $D$  también se denomina vector de desplazamiento dieléctrico. En presencia de un

dieléctrico, la densidad de carga superficial sobre las placas de un condensador puede también representarse mediante  $D_0 = \epsilon_0 E + P$  donde  $P$  es el vector **polarización**.

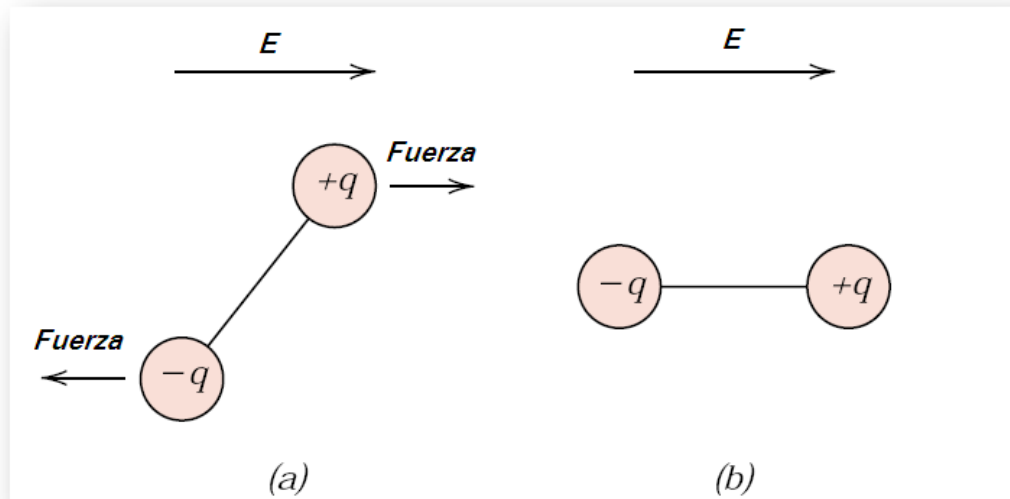


Figura 7. (a) Fuerzas que actúan sobre un dipolo debido al campo eléctrico aplicado, (b) Alineamiento final del dipolo con respecto al campo aplicado.

Como ya se ha dicho, el fenómeno de polarización es el alineamiento de los momentos dipolares atómicos o moleculares al aplicar un campo eléctrico externo. Existen tres tipos o fuentes de polarización: *electrónica*, *iónica*, y *de orientación*. Los materiales dieléctricos ordinariamente exhiben por lo menos uno de estos tres tipos de polarización dependiendo de la naturaleza química del material y también de la manera de aplicación del campo externo.

La **polarización electrónica** proviene del desplazamiento producido por el campo eléctrico, del centro de la nube electrónica cargada negativamente con respecto al núcleo positivo en un átomo figura 8(a). Este tipo de polarización se encuentra en todos los materiales dieléctricos, se produce en tiempos muy cortos, los cuales son equivalentes a frecuencias que corresponden al espectro visible y ultravioleta [16,21], este tipo de polarización depende de los enlaces atómicos y desde luego, solamente existe cuando el campo eléctrico está presente, el tiempo necesario para

este tipo de polarización es del orden de  $10^{-15}$  s a  $10^{-14}$  s ( $10^{15}$  a  $10^{14}$  Hz en frecuencia) [2] y produce un valor de permitividad relativa o constante dieléctrica alrededor de 2 [22,23].

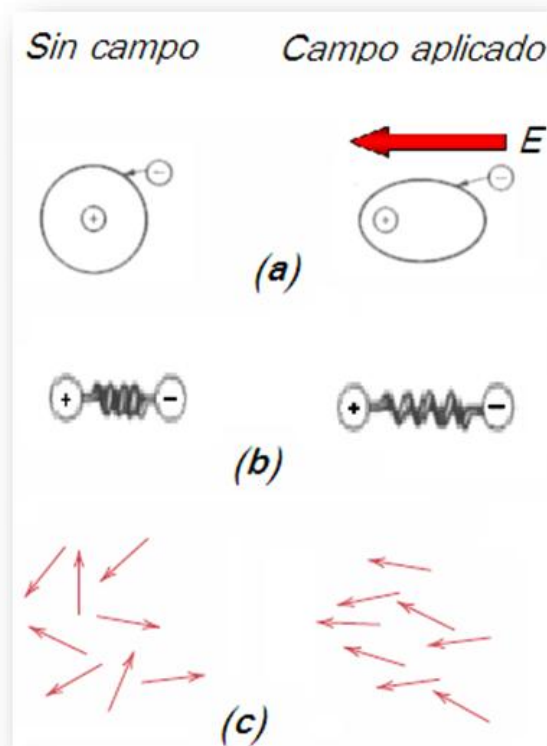


Figura 8. (a) Polarización, (b) Polarización y (c) Respuesta de dipolos permanentes (flechas) a un campo eléctrico.

La **polarización iónica (o atómica/ molecular)** un campo eléctrico actúa desplazando los cationes en una dirección y los aniones en la dirección opuesta, lo cual origina un momento dipolar neto, ver figura 8(b), se presentan en tiempos cuya magnitud es equivalente a la frecuencia característica en la región infrarroja del espectro electromagnético, es decir el tiempo requerido para la polarización iónica o atómica es alrededor  $10^{-13}$  s a  $10^{-12}$  s ( $10^{13}$  a  $10^{12}$  Hz en frecuencia) [16,22,23].

El tercer tipo, la **polarización dipolar (o de orientación)**, Figura 8(c), se presenta en sustancias que poseen momentos dipolares permanentes, es



decir grupos químicos cuya distribución electrónica no es simétrica y por ende se obtiene un dipolo. La polarización se origina por una rotación de los momentos permanentes en la dirección del campo aplicado, este tipo de polarización se produce en un tiempo alrededor de  $10^{-9}$ s [23].

La polarización total, definida mediante el vector polarización  $\mathbf{P}$ , de una sustancia es igual a la suma de las polarizaciones: electrónicas, iónicas y de orientación ( $P_e$ ,  $P_i$ ,  $P_o$ , respectivamente  $P = P_e + P_i + P_o$ ). Es posible que una o más de estas contribuciones a la polarización total sea nula o bien despreciable con respecto a las otras. Cada una de los tres tipos de polarización es función de la frecuencia del campo aplicado figura 9 [23].

En resumen, la polarización dieléctrica es el resultado de un desplazamiento o movimiento relativo de cargas positivas y negativas en un material. Durante todos estos procesos, el campo eléctrico no puede ser capaz de forzar las cargas para escaparse del material, lo cual causaría la conducción eléctrica inherente [21].

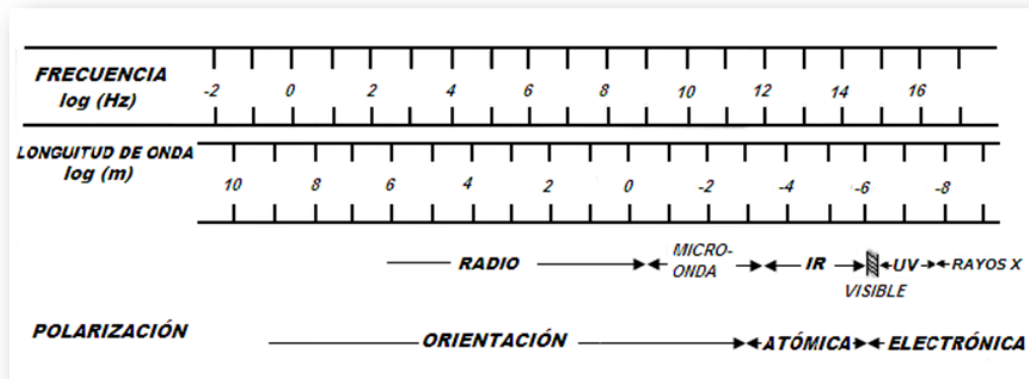


Figura 9. Espectro de la frecuencia que muestra la posición de los tres tipos de polarización: electrónica, atómica y de orientación.

#### **2.2.4 Parámetros eléctricos importantes para el estudio del comportamiento dieléctrico de los polímeros.**

Las propiedades eléctricas se determinan a partir de la respuesta dada por un material tras ser sometido a la acción de un campo eléctrico. La aplicación de este campo conduce a dos tipos de reacciones, por una parte, puede provocar un flujo de cargas eléctricas en el material, que se detiene una vez suprimido el campo, pero que permanece irreversible, en este caso el material es un conductor. Por otra parte, la aplicación del campo puede provocar una separación entre las cargas positivas y las cargas negativas, que conduce a la deformación de una estructura dipolar, que desaparece a la supresión del campo, en este caso el material es dieléctrico.

El matiz entre dieléctrico y aislante es bastante sutil: el término aislante se utiliza, sobre todo por los industriales, mientras que el término dieléctrico lo utilizan principalmente la comunidad científica que estudian las propiedades eléctricas de los materiales. Un buen dieléctrico es un material que puede almacenar mucha energía cuando se le somete a un campo eléctrico (constante dieléctrica elevada). Un buen aislante es un material que prácticamente no conduce la electricidad, sin embargo, su conductividad eléctrica no es nula.

Los polímeros convencionales se conocen por su carácter altamente dieléctrico que justifica su amplia utilización como aislante eléctrico. Sin embargo, ningún polímero está totalmente exento de un mecanismo de conducción eléctrica. Por lo tanto, resulta más conveniente clasificar las propiedades eléctricas en dos secciones:

1. *Conductividad eléctrica.*
2. *Propiedades dieléctricas (representadas por la permitividad o constante dieléctrica).*

### 2.2.4.1 Conductividad eléctrica

Es la facilidad con que transmite una corriente eléctrica en un material. **La ley de Ohm** relaciona la corriente,  $I$ , o sea el paso de carga eléctrica por unidad de tiempo, con el voltaje aplicado,  $V$ , de la manera siguiente:

$$V = IR \quad [7]$$

donde  $R$  es la resistencia del material a través del cual pasa la corriente. Las unidades de  $V$ ,  $I$  y  $R$  son respectivamente, voltios ("V" o joules por culombio, J/C), amperios ("A" o C/s), y ohmios ( $\Omega$  o V/A). La **resistividad**,  $\rho$ , es independiente de la geometría y está relacionada con  $R$  mediante la expresión

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad [8]$$

donde  $l$  es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y  $A$  es el área de la sección perpendicular a la dirección del flujo de electrones. Las unidades de  $\rho$  son ohmios-metro ( $\Omega\cdot m$ ). A partir de la expresión de la ley de Ohm y de la ecuación 1 se obtiene:

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad [9]$$

Algunas veces es conveniente utilizar la conductividad eléctrica para especificar el carácter eléctrico de un material. Esta es simplemente el recíproco de la resistividad.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [10]$$

$\sigma$  indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente y es muy sensible a los cambios de temperatura en un polímero. Las unidades de  $\sigma$  son las inversas de  $\rho$ , esto es:  $[(\Omega\cdot m)]^{-1}$ . En el siguiente análisis de las propiedades eléctricas se utiliza tanto el concepto de resistividad como el de conductividad.

Además de cómo en la ecuación 7, la ley de Ohm puede expresarse como:

$$J = \sigma E \quad [11]$$

en la cual  $J$  es la densidad de la corriente, que es la corriente por unidad de área  $I/A$ , y  $E$  es la intensidad del campo eléctrico, o sea la diferencia de voltaje entre dos puntos dividida por la distancia que los separa:

$$E = \frac{V}{l} \quad [12]$$

#### 2.2.4.2 Propiedades dieléctricas

Hay un importante interés industrial en las propiedades eléctricas y dieléctricas de los polímeros, esto se ha visto reflejado como un gran crecimiento en el uso de estos materiales en los dispositivos de interconexión en la electrónica, interruptores optoelectrónicos, circuitos impresos, ensambles de microondas para radar, baterías [24].

Un material es considerado como *dieléctrico*, si tiene la habilidad de almacenar energía eléctrica durante la aplicación de un campo eléctrico externo, esta capacidad se mide mediante la permitividad eléctrica relativa, la cual también se puede expresar como un número complejo ( $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$ )

cundo se mide experimentalmente aplicando un campo eléctrico alternante (análisis dieléctrico dinámico). La parte real ( $\epsilon_r'$ ) esta asociada al almacenamiento de energía y frecuentemente es referida como la constante dieléctrica. Para la mayoría de los líquidos y sólidos  $\epsilon_r'$  es mayor que 1.

La parte imaginaria ( $\epsilon_r''$ ) representa la disipación de energía cuando se le aplica un campo eléctrico alternante al material en cuestión, siempre la magnitud  $\epsilon_r''$  es mayor a 0 y usualmente es menor que  $\epsilon_r'$  [25]. Según la norma ASTM-D150-74, los materiales que se emplean como aislantes en aplicaciones eléctricas deberán tener constantes dieléctricas bajas ( $\epsilon_r' \sim 2$ ), mientras que los materiales no metálicos de tipo polimérico utilizados como semiconductores o como dieléctricos en un capacitor deberán poseer constantes dieléctricas altas ( $\epsilon_r' \sim 250$ , o más) [5,16]. Entonces se buscan materiales con grandes permitividades que permita obtener elevadas capacitancias bajo un menor volumen., Contrario, cuando se intenta reducir la capacitancia de un aislante (ejemplo el aislante utilizado en los cables), los materiales con constantes dieléctricas bajas son los mas interesantes para esta aplicación, es por eso una de las razones del uso del polietileno ( $\epsilon_r' \sim 2,3$ ) en los cables de energía y en ciertos cables de telecomunicaciones [26].

Cuando la permitividad compleja es esquematizada como un diagrama vectorial, los componentes reales e imaginarios están a  $90^\circ$ , figura 10, el vector de la permitividad relativa compleja ( $\epsilon_r^*$ ) forma un ángulo  $\delta$  con respecto a la componente real ( $\epsilon_r'$ ). La pérdida relativa del material (factor de disipación o tangente de perdida) es la relación de la energía disipada y la energía almacenada (ecuación 13) [25].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad [13]$$

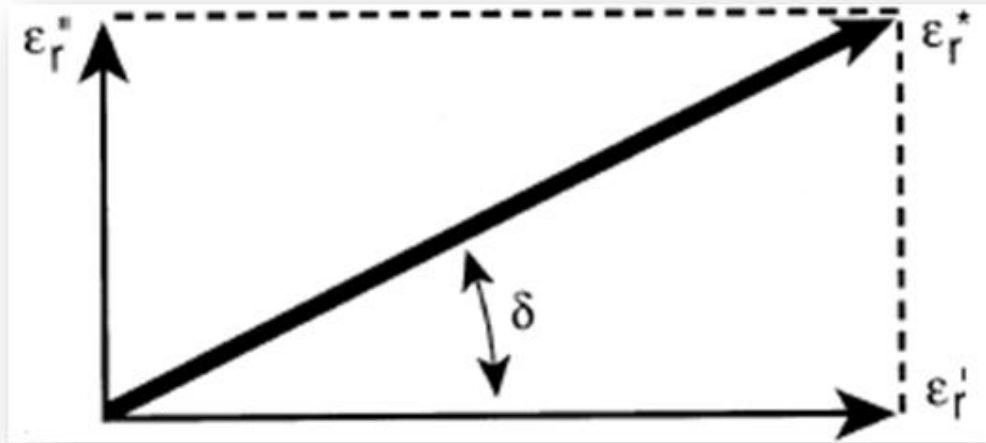


Figura 10. Diagrama vectorial de la permitividad compleja relativa, el ángulo  $\delta$  define la pérdida relativa.

Las mediciones experimentales se pueden efectuar de dos maneras [27]:

1. A temperatura constante, se obtienen los espectros de  $\epsilon_r'$  y de  $\epsilon_r''$  en función de la frecuencia (condiciones isotérmicas).
2. A una frecuencia constante, se obtienen los espectros de  $\epsilon_r'$  y de  $\epsilon_r''$  en función de la temperatura (condiciones isócronas)

La dependencia de la permitividad relativa compleja ( $\epsilon_r^*$ ) con respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado se representa esquemáticamente en la figura 11, para un medio dieléctrico que presenta los tres tipos de polarización, nótese que en el eje de frecuencias tenemos un escala logarítmica. En la misma figura 11, se observa cómo evoluciona la constante dieléctrica de la región de bajas frecuencias y que corresponde al proceso de polarización por orientación a diferencia de las regiones de altas frecuencias que corresponden a la polarización iónica y electrónica. Esto es debido a que los dos últimos mecanismos de polarización obedecen a fenómenos físicos completamente diferentes. La polarización de orientación refleja un fenómeno

de reorientación de dipolos permanentes ya existentes en el medio, llamado también proceso de relajación. Sin embargo los fenómenos de polarización de distorsión obedecen a procesos de deformación de la distribución de cargas.

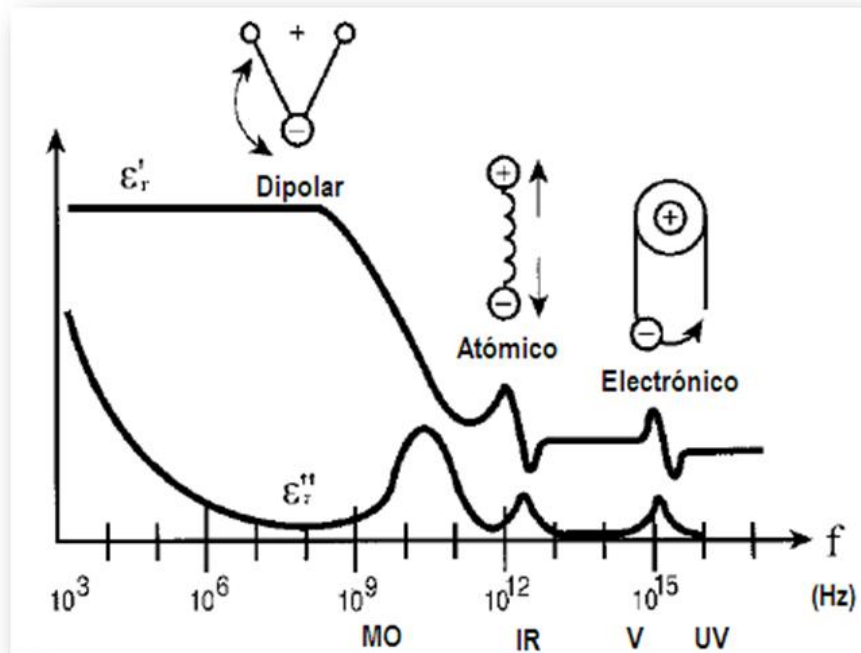


Figura 11. Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia del campo eléctrico aplicado, se indican las contribuciones a la constante dieléctrica provenientes de la polarización electrónica, iónica y de orientación o dipolar.

#### 2.2.4.2.1 Tiempo de relajación.

En el análisis dieléctrico dinámico el voltaje aplicado o el campo eléctrico cambian continuamente de dirección con el tiempo, tal como se indica en la figura 12.

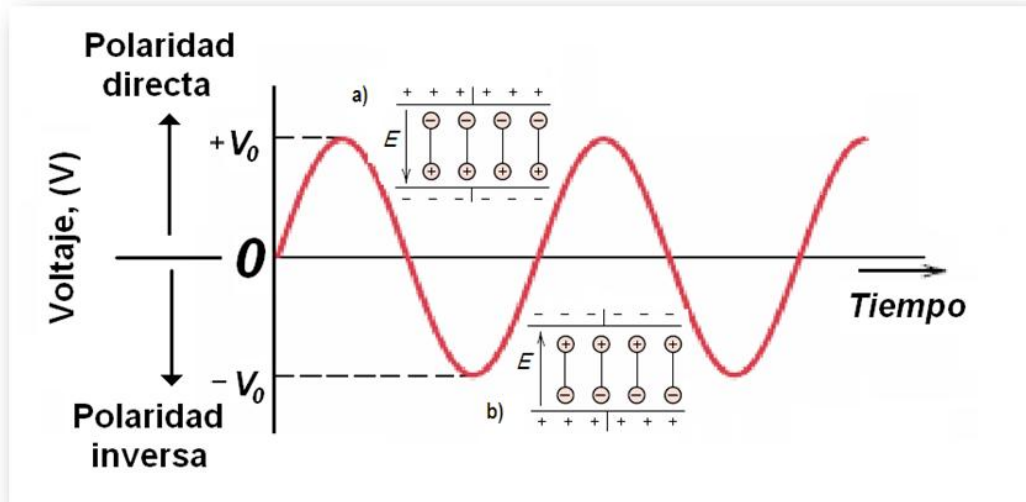


Figura. 12 Voltaje de entrada frente al tiempo, Orientaciones de los dipolos para (a) una polaridad en un campo eléctrico alterno y (b) para la polaridad inversa.

Considerando un material dieléctrico que está sometido a polarización por un campo eléctrico fluctuante (análisis dieléctrico dinámico), con cada inversión de la dirección, los dipolos intentan reorientarse con el campo, tal como se ilustra en la figura 12 (a) y (b). Para cada tipo de polarización, *existe un tiempo mínimo para la reorientación, el cual depende de la facilidad con la cual los dipolos son capaces de realinearse*. La **frecuencia de relajación** es el recíproco de este tiempo mínimo de reorientación. Un dipolo no puede cambiar continuamente de orientación cuando la frecuencia del campo eléctrico aplicado excede a su frecuencia de relajación, y por tanto, no contribuye a la constante dieléctrica medida mediante el análisis dieléctrico dinámico.



#### **2.2.4.2.2 Rigidez dieléctrica.**

Cuando se aplica un campo eléctrico o tensión, ya sea continua o alterna, creciente en un condensador (material localizado entre dos electrodos), existe un límite por encima del cuál se produce una pérdida de propiedades eléctricas. El material se convierte en conductor y ninguna carga puede ser almacenada nuevamente en el condensador. Esta tensión límite por unidad de espesor se denomina rigidez dieléctrica. Conociendo la tensión aplicada y el espesor del dieléctrico se expresa la rigidez en Voltios por metro (V/m), en definitiva, se trata del campo eléctrico máximo que soporta el material. Esquemáticamente, este fenómeno se puede explicar de la forma siguiente. Cuando se aplica una tensión suficientemente elevada un número pequeño de enlaces, los más débiles, se rompen y esta ruptura libera electrones. Los electrones liberados sufren una aceleración por efecto del campo, que por choque contra otras moléculas produce una ionización en cadena. Al aumentar con rapidez el número de electrones libres se produce una corriente tan intensa entre las dos placas que perfora el dieléctrico transformándose el material aislante en conductor.

#### **2.2.4.2.3 Envejecimiento**

Los materiales dieléctricos (aislantes) utilizados en los sistemas de alta potencia que emplean altas tensiones deben presentar una alta rigidez dieléctrica y una gran resistencia al envejecimiento (duración de vida al aplicarles ciclos de temperatura y campos eléctricos fuertes). Desde hace un tiempo, los científicos e industriales tienen la evidencia de que un material puede, bajo el efecto de diversos esfuerzos como: campo eléctrico fuerte, bombardeo electrónico, fricciones mecánicas, irradiación, etc., desarrollar presencia de cargas de espacio. La evolución de estas cargas entraña una distorsión local del campo eléctrico que puede conducir a una degradación prematura del material.

Podemos definir las cargas de espacio como el conjunto de cargas positivas o negativas (incluida la polarización inducida), atrapadas en la superficie o en el volumen, que aparece en un material aislante tras ser sometido a esfuerzos diversos como por ejemplo la influencia de un elevado campo eléctrico, estas cargas pueden clasificarse en dos categorías distintas: 1) las cargas intrínsecas que existen o aparecen en el interior del material. Estas pueden ser iones que se forman por rompimiento de enlaces de constituyentes del material, iones de impurezas, electrones o huecos electrónicos excitados, o bien cargas positivas y electrones producidos directamente en el material por aplicación del campo eléctrico y 2) las cargas extrínsecas que son las cargas inyectadas desde los electrodos, cuando la barrera de potencial en la interfase metal-aislante es suficientemente baja.

Los múltiples esfuerzos aplicados conjunta y continuamente al polímero conducen inevitablemente al fenómeno de envejecimiento. Consecuencia que va a sufrir el material a partir del establecimiento y evolución de las cargas de espacio, dando lugar a una disminución irreversible de las características o propiedades del material, reduciendo el tiempo de vida, es decir, produciendo el envejecimiento del material [8].

## 2.3 Soluciones sólidas polimérica

### 2.3.1 Introducción a las soluciones.

Las soluciones son comunes en la naturaleza y son de suma importancia en todos los procesos vitales, áreas científicas y diversos procesos industriales, a manera de ejemplo podemos citar que los fluidos corporales de todas las formas de vida son soluciones.

Una solución, en una forma más o menos simple, se define como una mezcla homogénea de sustancias puras en la cual no hay precipitación. Las soluciones constan de un disolvente y uno o más solutos, cuyas proporciones varían de una a otra solución. El *disolvente* es el medio en el cual los solutos se disuelven. El proceso por el cual las partículas del disolvente rodean e interaccionan con los iones o moléculas del soluto se denomina *solvatación*.

Las soluciones incluyen diversas combinaciones en que un sólido, un líquido, o un gas, pueden actuar como disolvente o solutos. Los tipos más comunes son aquellos en que el disolvente es un líquido. Por ejemplo, el agua de mar es una solución acuosa de muchas sales y algunos gases (tales como dióxido de carbono y oxígeno). El agua carbonatada es una solución saturada de dióxido de carbono en agua. Los ejemplos de soluciones en que el disolvente no es un líquido, también son bastante comunes. El aire es una solución de gases (de composición variable). Los rellenos dentales son amalgamas sólidas, o soluciones de mercurio líquido disuelto en metales sólidos. Las aleaciones son soluciones sólidas de metales sólidos disueltos uno en el otro.

Por lo general, es evidente cuál de los componentes de la solución es el disolvente y cuál es (o cuáles son) el soluto (o solutos): el disolvente suele ser en la mayoría de los casos la especie más abundante [28]. Dependiendo del número de constituyentes que forman una solución estas se denominan

binarias ternarias, cuaternarias, etc. Como el solvente y soluto pueden ser tanto gases, como líquidos o sólidos, el número de tipos posibles de soluciones binarias son nueve, (tabla 1).

Tabla 1. Tipos de soluciones según estado físico de disolvente y soluto.

| Disolvente | Soluto  | Ejemplo                   |
|------------|---------|---------------------------|
| gas        | gas     | oxígeno-helio             |
| gas        | líquido | aire-agua                 |
| gas        | sólido  | aire-naftalina            |
| líquido    | gas     | agua – bióxido de carbono |
| líquido    | líquido | ácido acético – agua      |
| líquido    | sólido  | agua – sal                |
| sólido     | gas     | paladio – hidrogeno       |
| sólido     | líquido | plata – mercurio          |
| sólido     | sólido  | oro – plata               |

De estos tipos, las soluciones más comunes y familiares son: gas en un líquido, sólido en un líquido y líquido en otro líquido [29,30].

Otro aspecto importante de las soluciones es que las partículas en una solución son moléculas, átomos o iones. Las soluciones no se pueden separar por procedimientos mecánicos y cada parte de la solución es idéntica a otra; es decir, una solución constituye una sola fase homogénea, que requiere procesos de separación especiales para separar una solución en sus componentes.

Otro aspecto importante de las disoluciones es la miscibilidad, la cual se aplica generalmente para indicar la formación de una sola fase compuesta de soluto y solvente, y que ocurre cuando la función de energía libre de Gibbs de disolución o mezclado ( $\Delta G_m$ ) es negativa, esto es cuando el proceso de disolución es espontáneo, cuando  $\Delta G_m$  es igual a cero está en equilibrio entre disolución y separación de fases y cuando es positivo entonces los componentes son inmiscibles. El etilenglicol (usado como anticongelante) y el agua son ejemplo de líquidos miscibles. El agua y el tetracloruro de carbono no se disuelven entre si y por lo tanto, son inmiscibles, mientras que dos

líquidos, tales como el éter dietílico ( $C_4H_{10}O$ ) y el agua, que se disuelven entre sí en cierto grado, pero no totalmente, se dice que son parcialmente miscibles [29].

También pueden diferenciar las disoluciones por la cantidad de soluto en solución. Una *disolución saturada* contiene la máxima cantidad de un soluto que el disolvente puede disolver, a una temperatura específica. Una *disolución no saturada* contiene cantidad de soluto menor de la que el disolvente es capaz de disolver, y una *disolución sobresaturada*, contiene más soluto que el que puede haber en una disolución saturada. Las disoluciones sobresaturadas no son estables por que la cantidad de soluto que se encuentra en exceso tienden a precipitar formándose en la mayoría de los casos cristales. La *cristalización* se puede definir como el proceso en el cual un soluto disuelto en una disolución sobresaturada se separa de la disolución y forma cristales [31].

### **2.3.2 Una visión molecular del proceso de disolución.**

Las atracciones intermoleculares que mantienen juntas a las moléculas en líquidos y sólidos también tienen un papel importante en la formación de las disoluciones. Cuando una sustancia (el soluto) se disuelve en otra (el disolvente), las partículas del soluto se dispersan en el disolvente. Las partículas de soluto están en posiciones que estaban ocupadas por moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto reemplaza a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de tres tipos de interacciones:

- interacción disolvente-disolvente
- interacción soluto-soluto
- interacción disolvente-soluto

Por simplificación, se entiende que el proceso de disolución se lleva a cabo en tres etapas diferentes, figura 13. La etapa 1 es la separación de las

moléculas del disolvente y la etapa 2 implica la separación de las moléculas del soluto. Estas etapas requieren de energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares; como consecuencia, son endotérmicas. En la etapa 3 las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan. Este proceso puede ser exotérmico o endotérmico. El calor de disolución  $\Delta H_d$  está dado por la ecuación 14

$$\Delta H_d = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad [14]$$

Si la atracción soluto – disolvente es mayor que la atracción disolvente – disolvente y que la atracción soluto – soluto, el proceso de disolución será favorable y exotérmico ( $\Delta H_d < 0$ ). Si la interacción soluto – disolvente es más débil que las interacciones disolvente – disolvente y soluto – soluto, el proceso de disolución será endotérmico ( $\Delta H_d > 0$ ).

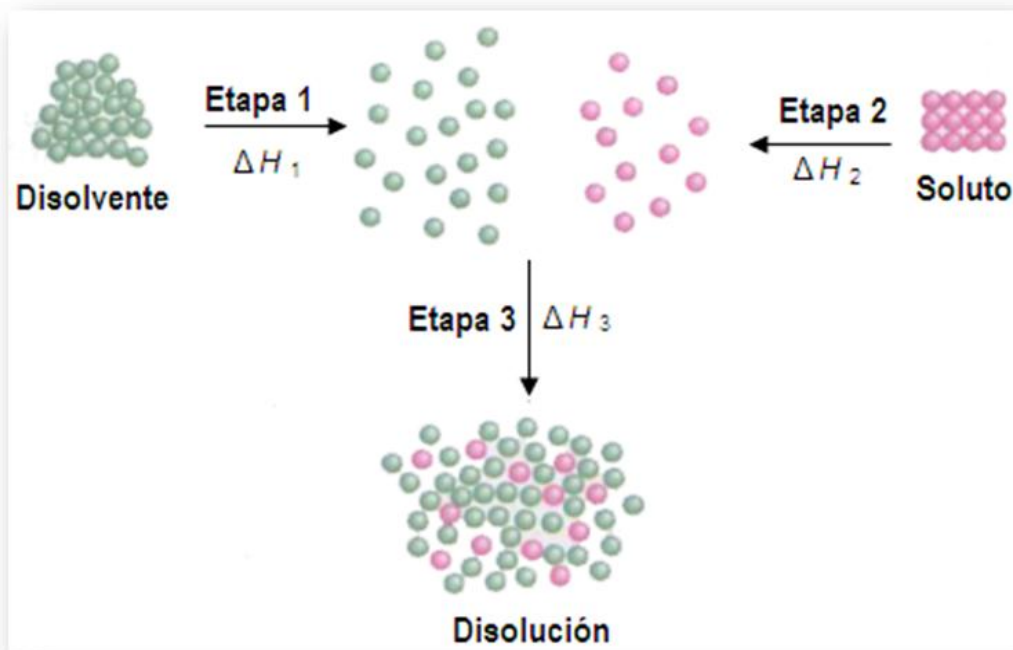


Figura 13. Enfoque molecular del proceso de disolución concebido en tres etapas: Primero se separan las moléculas del disolvente y del soluto (etapas 1 y 2). Después se mezclan las moléculas del disolvente y del soluto (etapa 3).

Resulta sorprendente el hecho de que un soluto pueda disolverse en un disolvente si la atracción entre sus propias moléculas es más fuerte que la

atracción soluto – disolvente. El proceso de disolución, al igual que todos los procesos físicos y químicos, está regido por dos factores. Uno es el factor energético, que determina si un proceso de disolución es exotérmico o endotérmico. El segundo factor se refiere a la tendencia hacia el desorden inherente a todos los procesos naturales, cuando se mezclan las moléculas de soluto y de disolvente para formar una disolución, hay un incremento de aleatoriedad, o desorden. En estado puro, el disolvente y el soluto poseen cierto grado de orden, que se caracteriza por la disposición regular de átomos, moléculas o iones en el espacio tridimensional. Gran parte de este orden se destruye cuando el soluto se disuelve en el disolvente, figura 13. Por lo tanto, el proceso de disolución se ve acompañado por un aumento del desorden. Es este aumento en el desorden del sistema favorece la solubilidad de una sustancia, incluso si el proceso de disolución es endotérmico. La solubilidad es una medida de la cantidad de soluto que se disolverá en cierto disolvente a una temperatura específica, el dicho “lo similar disuelve a lo similar”, es de gran ayuda para predecir la solubilidad de una sustancia en un determinado disolvente [31].

### 2.3.3 Energía libre de Gibbs.

La energía se define como la capacidad para efectuar un trabajo. Si se cede calor en una reacción química ( $\Delta H$  negativo), algo de ese calor puede transformarse en trabajo útil, pero algo de él debe de emplearse en aumentar el orden del sistema (si  $\Delta S$  es negativo). Si el sistema resulta más desordenado ( $\Delta S > 0$ ), entonces hay más energía útil que la indicada por el cambio de entalpía. J. Willard Gibbs, formuló la relación existente entre los cambio de entalpía y entropía de un proceso en términos de otra función de estado,  $\Delta G$ , denominada cambio de energía de Gibbs. La relación a temperatura y presión constante es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

[15]

donde  $T$  es la temperatura absoluta.

La energía libre depende de dos funciones de estado  $H$  y  $S$ , por ello es también una función de estado. El cambio en la energía libre de Gibbs es la *máxima cantidad de energía útil*, que puede obtenerse a partir de un proceso dado a temperatura y presión constantes. Además, *indica la espontaneidad del cambio de estado (reacción o cambio físico)*. Si en un cambio de estado de un sistema se libera energía útil entonces el  $\Delta G$  es *negativa* ( $\Delta G < 0$ ), este hecho, por sí solo, garantiza que el cambio de estado sea espontáneo. Obsérvese en la ecuación que  $\Delta G$  es tanto más negativa cuando más negativa es  $\Delta H$  (proceso exotérmico) y cuando más positiva es  $\Delta S$  (aumento del desorden). Si  $\Delta G$  es *positiva*, el proceso no es espontáneo en esas condiciones. Cuando  $\Delta G = 0$ , ambos procesos, directos e inversos, ocurre con la misma velocidad y el sistema está en equilibrio. La relación entre  $\Delta G$  y la espontaneidad de una reacción puede resumirse como en la tabla 2 [28]

Tabla 2. Energía libre de Gibbs y el equilibrio.

| $\Delta G$          | Espontaneidad de la reacción         |
|---------------------|--------------------------------------|
| $\Delta G$ positivo | El cambio de estado no es espontáneo |
| $\Delta G$ cero     | El sistema está en equilibrio        |
| $\Delta G$ negativo | El cambio de estado es espontáneo    |

De acuerdo a la ecuación 15, para conocer el signo del  $\Delta G$  se necesita determinar tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$ . Un valor negativo de  $\Delta H$  (una reacción exotérmica) y un valor positivo de  $\Delta S$  (una reacción que produce un aumento del desorden del sistema) tienden a hacer negativo el valor de  $\Delta G$ , aunque la temperatura también tiene influencia en la dirección en la que el cambio de estado es espontáneo [31].

#### 2.3.4 Las soluciones sólidas poliméricas sal-polímero.

Las interacciones del Poli(óxido de etileno) (PEO) y otros polímeros polares con sales metálicas se han llevado acabo por muchos años, diversos trabajos se han publicado, en los años 60 **Blumberg** [32,33] publicó la obtención de complejos de PEO/HgCl<sub>2</sub>, PEO/HgBr<sub>2</sub> y PEO/HgI<sub>2</sub>, **Lundberg**



en 1966 [34] publicó trabajos referentes a las interacciones en solución de haluros de potasio (KF, KCl, KBr, KI) y haluros de rubidio (RbF, RbCl, RbI) en PEO, a finales de los años 70 **C. J. Pederson** obtuvo complejos de sales metálicas (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Cd y otras) con poliéteres cíclicos [35,36], **K. F. Wissbrun y M. J. Hannon**, reportaron en 1975 [37], interacciones de Acetato de celulosa (CA), Polimetacrilato de metilo (PMMA), Poli (acetato de vinilo) (PVAc), Poli(alcoholvinílico) (PVA), y polimetacrilato, (PMA) con nitratos de Ca, Cd, Cu, y Zn. Fenton, Parker y Wright en 1973 reportaron la obtención de complejos cristalinos de metales alcalinos con PEO [38] y pocos años después Wright en 1975 reportó que estos materiales exhibían una importante conductividad iónica [39]. Armand, Chabagno y Duclot en 1978 y 1979 reconocieron el potencial de estos materiales como electrolitos sólidos en dispositivos electroquímicos [40] y esto los motivó a realizar una caracterización eléctrica más exhaustiva, estos informes inspiraron a la investigación del movimiento iónico en los polímeros [41]. Aunado a esto en 1980 Wetton y James patentaron la mezcla de sal-polímero en la cual la llamaron solución sólida polimérica (complejo sal-polímero o solución ión-polímero), dependiendo del tipo de polímero, tomado en cuenta el peso molecular de este, de la naturaleza de la sal metálica y de la concentración de la misma en el polímero [5], estas soluciones sólidas poliméricas son de interés también como: dieléctrico en capacitores, electrolitos sólidos en celdas electrolíticas o electret, absorbedores dieléctricos, puntualizando así los estudios de las aplicaciones de los complejos sal-polímero en una amplia variedad de dispositivos eléctricos y/o electrónicos [5].

### **2.3.5 Proceso de obtención de las soluciones sólidas poliméricas (Complejo sal-polímero).**

Las sales pueden difundirse directamente en un polímero para formar complejos de sal-polímero, pero estos complejos son usualmente preparados en soluciones que no contengan agua [42], en diferentes artículos se ha reportado que tanto el polímero como la sal son sometidos a un proceso de secado en un intervalo de temperatura que va desde los 50°C hasta 100°C y presión reducida por 24hrs, por varios días, posteriormente se almacenan en una atmósfera de gas inerte [5,43,44,45]; la sal y el polímero se disuelven en un solvente que puede ser metanol, etanol o acetona [5,46,47,48], el mezclado es por varias horas, inclusive mayor a 24 h. [46], El solvente es eliminado a presión reducida y en algunas ocasiones acompañado de un calentamiento a temperaturas en un intervalo que va de 50°C hasta 100°C, este proceso puede durar desde seis días hasta varias semanas [5,49]. Todo este procedimiento reduce al mínimo la contaminación por agua y pequeñas moléculas ya que esto afecta al movimiento iónico que se refleja como una corriente eléctrica. El examinar las muestras con difracción de rayos X o con el microscopio óptico ayuda a detectar la presencia de sales no incorporadas [42,50], cuya presencia pudiese ser indeseable. Los estudios de este tipo han revelado el alcance de las variables químicas (composición del polímero y de la sal) que inducen a la formación del complejo sal-polímero.

En general es necesario un polímero que sea capaz de coordinar al catión de la sal para la formación del complejo. Algunos ejemplos de estos polímeros son poliéteres, poliamidas y poliésteres, ver la figura 14. Las sales se pueden disolver en el polímero hasta concentraciones del orden de 2 moles  $\text{dm}^{-3}$  [44].



La disolución de una sal en un solvente líquido o sólido a temperatura y presión constante, como todo cambio de estado de un sistema, es acompañado por un cambio en la energía libre de acuerdo con la ecuación 15, debemos de considerar los cambio de entalpía y entropía en el proceso de disolución. El cambio total de la entropía  $\Delta S$  esta compuesto de dos partes, un incremento debido al desordenamiento de los iones cuando ellos pasan de la red cristalina regular hacia el interior del polímero, y una disminución ya que las macromoléculas se rigidizan debido a la coordinación alrededor de los iones (resultando en un incremento de la transición vítrea  $T_g$  con el contenido de sal [52]). Dado que los cambios individuales de la entropía asociados a la sal y al polímero están en competencia, los cambios totales o globales de la entropía ( $\Delta S = \Delta S_s + \Delta S_p$ ) pueden ser positivos o negativos. Por lo tanto nos centraremos en  $\Delta H$  como el factor principal que controla si es probable que la disolución ocurra para cualquier combinación dada entre sal-polímero. Varios factores deben ser considerados:

- (1) El cambio en energía debido al rompimiento de la red cristalina de la sal es positiva ( $\Delta H_s > 0$ ), ;
- (2) La creación de sitios convenientes en el polímero se traduce en un cambio de energía positiva ( $\Delta H_p > 0$ );
- (3) La formación de enlaces coordinados entre los cationes de la sal y los átomos de los grupos funcionales del polímero, resulta en un cambio energético negativo ( $\Delta H_{s-p} < 0$ );
- (4) Las interacciones electrostáticas entre los iones disueltos resultan en un cambio energético negativo ( $\Delta H_i < 0$ ).

La energía de la red cristalina varía mucho de sal a sal. Cargas altas en los iones y radios iónicos más pequeños inducen a energías más grandes. La entalpía requerida para crear sitios en el polímero dependerá en la fuerza de asociación entre los grupos funcionales en la cadena del polímero. Es de esperarse que el  $\Delta H_p$  sea menos significativo que la  $\Delta H_s$ . Así la entalpía de

solvatación de una sal en un polímero depende en gran parte de la fuerza del enlace de coordinación formado entre los grupos funcionales de las cadenas del polímero y los cationes de la sal. Es evidente que, en la práctica, los factores principales que determinan si una sal se disolverá en un polímero son la energía de la red cristalina de la sal y la solvatación de los cationes por parte de las cadenas del polímero. Ya que el cambio en la energía libre de disolución,  $\Delta G$ , es dada por:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , Si  $\Delta S$  es negativa, la disolución solo puede ocurrir si  $\Delta H$  es negativa y mayor en magnitud que  $T\Delta S$ . Además al incrementar la temperatura del sistema aumenta la magnitud del segundo término y podemos anticipar una temperatura en la cual  $\Delta G$  llegue a ser positiva y entonces la sal se precipitara.

### 2.3.6.1 Sales y polímeros que forman complejos (sal-polímero).

Los elementos metálicos en forma de sal más utilizados en los complejos sal-polímero se muestran en la figura 15 estos son solubles en el Poli (óxido de etileno) (PEO) [40,51], las sales que contienen los aniones poliatómicos con una carga monovalente, que se distribuye sobre los aniones, son los mejores candidatos, como un ejemplo está el fluoruro de litio (LiF), el cual es altamente soluble en agua y es insoluble en el PEO, mientras que el perclorato de litio ( $LiClO_4$ ) es altamente soluble en este polímero.

Además, en general, las sales con grandes aniones monovalentes tendrán bajas energías en la red cristalina, lo que a su vez favorece al proceso de disolución. Los aniones de este tipo, más comúnmente usados son:  $ClO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $AsF_6^-$  y  $SCN^-$ , Raymond E. Wetton y David B. James recomiendan además:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CNS^-$ ,  $NCS^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $CH_3COO^-$  [5].

En la tabla 3, se muestran algunas sales que se coordinan con el PEO [52]. Puesto que la entalpía de solvatación de una sal en un polímero depende le

las interacciones catión-polímero, la disolución solo ocurre si los grupos funcionales del polímero son capaces de coordinarse con los aniones. A manera de ejemplo podemos mencionar que el  $LiClO_4$  se disuelve fácilmente en el PEO, mientras que es virtualmente insoluble en el polietileno. Ambos son polímeros de cadenas lineales, y solo se diferencian por el grupo funcional éter, entre un par de grupos  $C_2H_4$  en el PEO.

El oxígeno del grupo éter tiene la virtud de coordinarse fácilmente con muchos cationes [42]. Otros grupos funcionales de coordinación que se encuentran en los polímeros y que forman complejos ión-polímero son los polímeros que contienen átomos donadores de electrones como oxígeno, nitrógeno y azufre, como lo son: otros poliéteres,  $R-[O-R]_n-$ , poliuretanos,  $-[R-NH-C(=O)-O]_n-$ , y politioéteres,  $R-[S-R]_n-$  [5,6].

Tabla 3. Solubilidad de sales en el Poli (óxido de etileno), "+" indica que sí forma complejo y "-" que no lo forma.

|  | Li <sup>+</sup>    | Na <sup>+</sup>  | K <sup>+</sup>      | Rb <sup>+</sup>     | Cs <sup>+</sup>  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Ag <sup>+</sup>  | Be <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup>    | Ca <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> |
|--|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Cl <sup>-</sup>                              | +                  | -                | -                   | -                   | -                | -                            | -                |                  | +                   | +                | -                | -                | +                | +                | +                | +                | +                |                  |
| Br <sup>-</sup>                              | +                  | +                | -                   | -                   | -                | -                            | -                |                  | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |
| I <sup>-</sup>                               | +                  | +                | +                   | -                   | -                | +                            | -                | +                | +                   | +                |                  |                  | +                | +                | +                | +                | +                |                  |
| SCN <sup>-</sup>                             | +                  | +                | +                   | +                   | +                | +                            | +                |                  | +                   | +                |                  | +                |                  |                  | +                | +                |                  |                  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | +                  | +                | +                   | +                   | +                | +                            | +                |                  | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |
| CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | +                  | +                | +                   | +                   | +                | +                            | +                |                  | +                   | +                | +                |                  | +                | +                | +                | +                |                  | +                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 |                    | +                |                     |                     |                  |                              |                  |                  |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>                 | +                  | +                |                     |                     |                  |                              |                  |                  |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | +                  | +                | +                   | +                   | +                | +                            | +                |                  |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>                | +                  | +                |                     |                     |                  |                              |                  |                  |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>                 | +                  |                  |                     |                     |                  |                              |                  |                  |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | +                  |                  |                     |                     |                  |                              |                  |                  |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|  | V <sup>2+/3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Cr <sup>2+/3+</sup> | Fe <sup>2+/3+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Ga <sup>3+</sup>             | Sc <sup>3+</sup> | Y <sup>3+</sup>  | La <sup>3+</sup>    | Hf <sup>3+</sup> | Ta <sup>3+</sup> | W <sup>5+</sup>  | Ir <sup>3+</sup> | Pt <sup>4+</sup> | Th <sup>4+</sup> | Zr <sup>4+</sup> | Nb <sup>5+</sup> | Mo <sup>5+</sup> |
| Cl <sup>-</sup>                              | +/+                | +                | +/+                 | +/+                 | +                | +                            | +                | +                | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |
| Br <sup>-</sup>                              | +/+                | +                | +                   | +                   |                  |                              | +                | +                | +                   |                  | +                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| I <sup>-</sup>                               | +                  | +                | +                   | +                   |                  |                              |                  | +                | +                   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | +                  | +                |                     | +                   |                  |                              |                  | +                | +                   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | +                  | +                |                     | +                   |                  |                              |                  |                  | +                   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|  | Cd <sup>2+</sup>   | In <sup>3+</sup> | Sn <sup>2+</sup>    | Bi <sup>3+</sup>    | Ce <sup>3+</sup> | Pr <sup>3+</sup>             | Nd <sup>3+</sup> | Sm <sup>3+</sup> | Eu <sup>2+/3+</sup> | Gd <sup>3+</sup> | Tb <sup>3+</sup> | Dy <sup>3+</sup> | Ho <sup>3+</sup> | Er <sup>3+</sup> | Tm <sup>3+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | Lu <sup>3+</sup> |                  |
| Cl <sup>-</sup>                              | +                  | +                | +                   | +                   | +                | +                            | +                | +                | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |                  |
| Br <sup>-</sup>                              | +                  |                  | +                   | +                   | +                | +                            | +                | +                | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |                  |
| I <sup>-</sup>                               | +                  |                  | +                   |                     | +                | +                            | +                | +                | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |                  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | +                  |                  | +                   |                     | +                | +                            | +                | +                | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |                  |
| CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | +                  |                  | +                   |                     | +                | +                            | +                | +                | +                   | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +                |                  |

### 2.3.7 Movimiento iónico de la sal en el polímero.

El proceso de transporte del catión es semejante a un mecanismo de “roll-on” en el que un solo catión se une a varios heteroátomos al mismo tiempo, unas uniones se rompen y otras nuevas se van formando y así el catión se mueve a lo largo de las cadenas poliméricas a través del complejo polímero-sal [8] (figura 16).

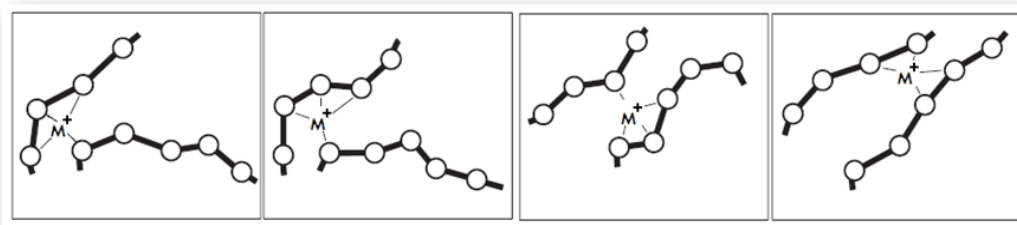


Figura 16. Representación esquemática de un catión ( $M^+$ ) moviéndose a lo largo de las cadenas flexibles del poliéteres.

Es importante mencionar que la flexibilidad de las cadenas poliméricas contribuirá de forma efectiva a este movimiento. Por otro lado, los cationes pueden estar coordinados a heteroátomos de diferentes cadenas, en consecuencia se encontrarán temporalmente entrecruzados. Le Nest [8], estableció el término “entrecruzamiento transitorio” para definir este proceso. Por otra parte aunque las primeras mediciones experimentales de la conductividad iónica que presentaban los complejos polímero-sal fueron realizados por Wright, la idea de que estos materiales podían servir como electrolitos en baterías pertenece a Armand [8]. A raíz de esta propuesta, incesantes esfuerzos han sido dirigidos hacia el desarrollo de electrolitos poliméricos con altas conductividades a temperatura ambiente. En este sentido se considera como electrolito polimérico a temperatura ambiente a aquellos que tienen una conductividad iónica superior a  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  a  $20^\circ \text{C}$ . La dependencia de la conductividad de un electrolito polimérico con la temperatura viene dada por la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF):

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp \left( - \frac{B}{T - T_0} \right) \quad [16]$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad, A y B son dos constantes y  $T_0$  es la temperatura a la cual la entropía configuracional se hace cero. Atendiendo a esta ecuación, los valores de conductividad iónicos mas elevados se obtienen en polímeros con elevada flexibilidad de cadena y baja temperatura de transición vítrea, la presencia de regiones cristalinas dificulta el transporte iónico ya que actúan como barreras disminuyendo la conductividad. Por esta razón los polímeros empleados en electrolitos de alta conductividad deben tener, además de una baja temperatura de transición vítrea una muy pequeña, o preferiblemente nula cristalinidad, es decir, ser amorfos [8]. Si bien se ha demostrado recientemente que el proceso de conducción iónica tiene lugar tanto en la fase cristalina como en la fase amorfa del polímero [53].

### 2.3.8 Aplicaciones de los complejos sal-polímero.

Se ha sabido por muchos años que los poliéteres y varias sales son capaces de formar complejos sal-polímero, de hecho, estas características de formar complejos se han utilizado extensamente en la química órgano metálica [52]. En 1973, P.V. Wright fue el primero en divulgar las características conductoras libres de solventes de complejos de PEO-Sal [39], pero en 1978 M. B. Armand destacó el potencial de estos materiales para el uso de almacenaje de energía [52], en 1980 Wetton y James en su patente mencionan que dependiendo del tipo de polímero, tomado en cuenta el peso molecular de este, de la naturaleza de la sal metálica y de la concentración de la misma en el polímero, las soluciones sólidas poliméricas son de interés también como: dieléctrico en un capacitor, electrolito sólido en una celda, electret y absorbedor dieléctrico, puntualizando así los estudios de las



aplicaciones de los complejos sal-polímero en una amplia variedad de dispositivos eléctricos y/o electrónicos [5].

El desarrollo de los nuevos materiales sólidos crea oportunidades para la obtención de nuevos tipos de materiales, que pueden revolucionar muchas áreas en la industria electrónica y la eléctrica [52]. Debido a su naturaleza flexible, translúcida [54,55], y libre de los problemas que se refieren a la evaporación o a la salida de solventes, los complejos sólidos formados por polímero-sal ofrecen nuevos procesos de fabricación basados en la tecnología de laminación de película [7,56], siendo estos muy atractivos para su utilización en dispositivos electroquímicos, tales como en baterías, dispositivos electrocrómicos [57,58]. Los requisitos o características necesarias que deben de cumplir los complejos sólidos sal - polímero para el uso en por lo menos en uno de los dispositivos anteriormente mencionados se enumeran a continuación:

- Estabilidad química
- Estabilidad electroquímica ( especialmente para uso de baterías)
- El intervalo de conductividad depende del tipo de uso que se le de por ejemplo: Para baterías  $10^{-3} - 10^{-4}$  S/cm. Y puede ser mas bajo para usos electrocrómicos en ventanas inteligentes.
- Una baja energía de activación para la conducción.
- Buenas propiedades mecánicas.
- Una alta estabilidad a la temperatura.
- Un fácil método en la preparación de la muestra [41].

## CAPÍTULO 3

### Materiales y metodología experimental.

#### 3.1 Reactivos utilizados en la elaboración de muestras.

Después de el poli (óxido de etileno) (PEO), El poli (propilenglicol) (PPG), figura 17, también conocido como poli (óxido de propileno), (PPO) [49], es el poliéter mas utilizado en la formación de los complejos sal-polímero, debido a su capacidad de solubilizar una amplia variedad de sales inorgánicas y en gran parte también por que es un material amorfo, a diferencia del PEO que es un material cristalino [10].

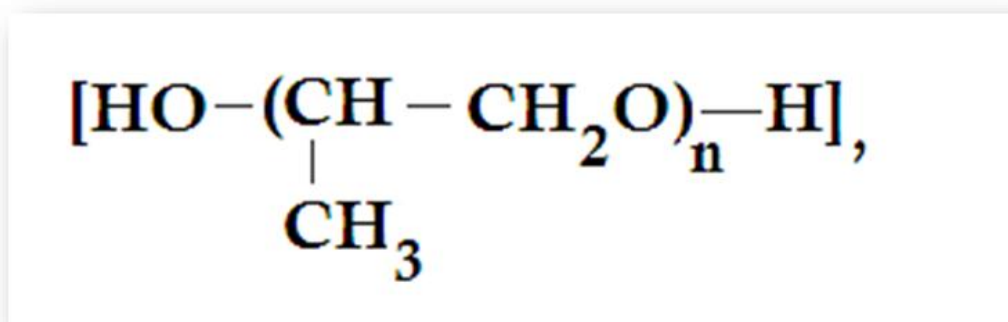


Figura 17. Estructura del poli (propilenglicol).

En esta investigación se utilizo poli (propilen glicol) (PPG) de peso molecular promedio numérico,  $M_n = 1000$ , adquirido en Sigma-Aldrich, Co, este polímero es un liquido viscoso, incoloro a temperatura ambiente. La transición vítrea es de  $-73.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual fue determinada mediante DSC.

En este trabajo de tesis para la obtención de los compuestos sal - PPG, se utilizaron seis diferentes sales inorgánicas todas hexahidratadas, estas fueron:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ , Todas adquiridas también de Sigma-Aldrich. Las sales y el PPG fueron utilizados tal como se recibieron, sin ningún tratamiento previo.

### 3.2 Procedimiento para la preparación de los compuestos sal-polímero

El procedimiento experimental llevado a cabo en la presente investigación se desarrolló siguiendo el esquema de la figura 18. Lo cual se puede describir de la siguiente manera: Se prepararon cinco muestras, una por cada sal, en matriz de PPG en composiciones de aproximadamente 50% en peso de la sal, (Tabla 4), para tal efecto se disolvían por separado cantidades previamente medidas de PPG y la sal en alcohol etílico absoluto, una vez disueltas se juntaban en una sola disolución y se les añadía una cantidad medida de DPM (en exceso de aproximadamente el doble en relación a la cantidad de agua de hidratación de las sales y de acuerdo a la reacción de la Fig. 1).

A la disolución resultante se le evaporaba el exceso de solventes volátiles en un rotavapor hasta tener una disolución concentrada, la cual se vaciaba en una caja petri y se secaba en estufa de vacío (48 KPa) a 80°C por 48 horas. El producto resultante se guardaba en un desecador de donde se tomaban para su análisis.

Tabla 4. Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de las muestras.

| Muestra | Sal  | Cantidad utilizada de: |         |          | Composición esperada (%) |            |
|---------|--|------------------------|---------|----------|--------------------------|------------|
|         |  | Sal (g)                | PPG (g) | DMP (mL) | Base húmeda(Base seca)   |            |
| MFe     | FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O                 | 1.35                   | 1.64    | 7.5      | 45.1(33.0)               | 54.9(67.0) |
| MCo1    | CoCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O                 | 2.17                   | 2.36    | 12.0     | 48.0(33.5)               | 52.0(66.5) |
| MCo2    | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O | 5.30                   | 4.70    | 20.0     | 53.0(41.5)               | 47.0(58.5) |
| MZn     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O | 2.97                   | 2.32    | 14.0     | 56.2(45.0)               | 43.8(55.0) |
| MSm     | Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O | 5.10                   | 5.10    | 16.9     | 50.0(43.0)               | 50.0(57.0) |

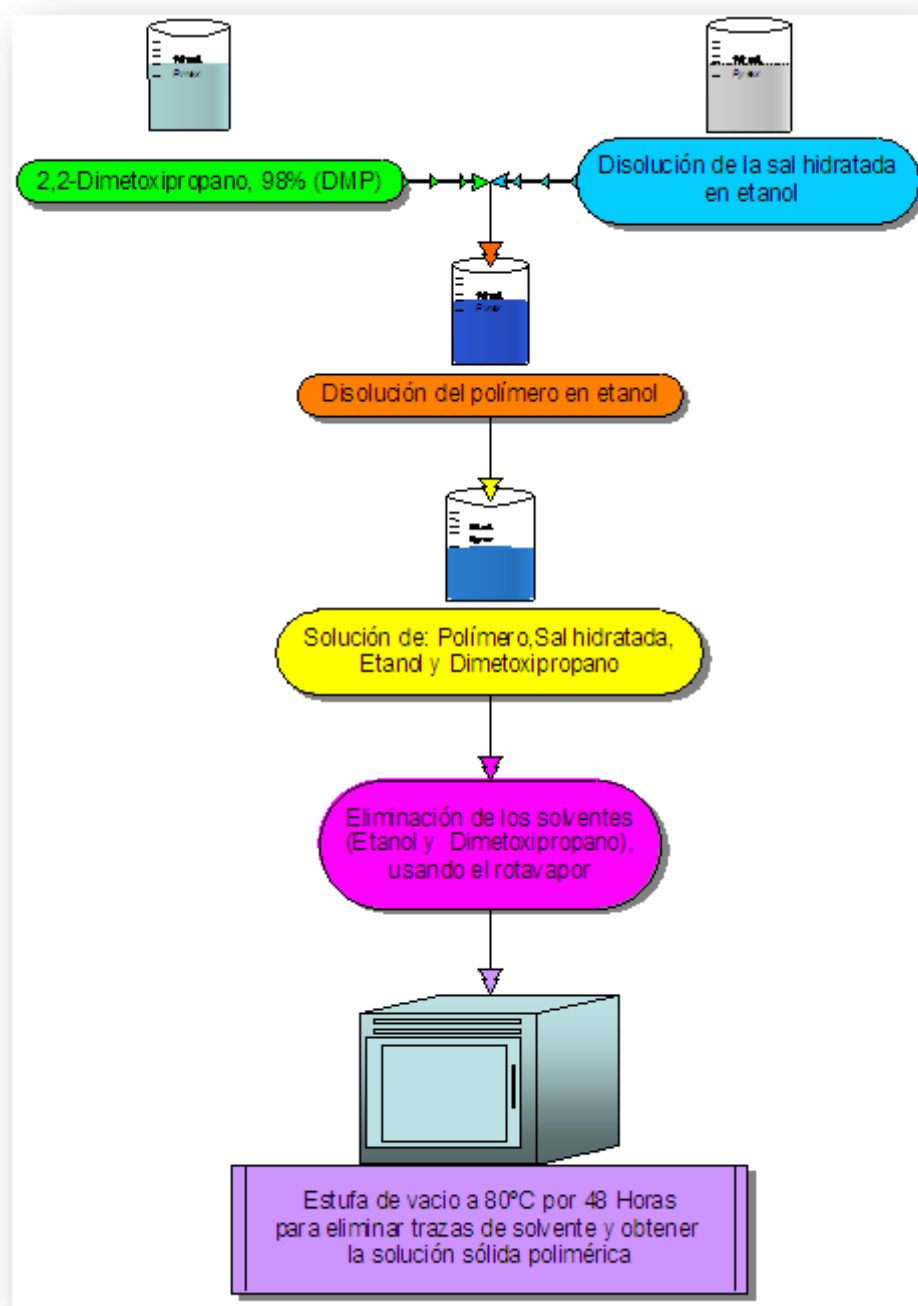


Figura 18. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

### **3.3 Técnicas de caracterización.**

#### **3.3.1 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).**

Tanto el PPG como las muestras Sal/PPG fueron analizadas mediante FTIR utilizando un espectrómetro Nicolet Magna 550 FTIR en el intervalo de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , las muestras se prepararon en pastilla de KBr.

#### **3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se hizo utilizando un calorímetro DSC 2920 de TA Instruments en un intervalo de temperaturas de -100 a 100 °C a una rapidez de calentamiento de 10 °C/Min en atmósfera dinámica de nitrógeno, previamente calibrado con estándares de In y Sn y cantidad de muestra en el orden de 10 mg, las curvas analizadas fueron segundas corridas con el fin de eliminar la historia térmica y mecánica de las muestras.

#### **3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).**

Se utilizó una termobalanza Q500 de TA instruments, las pruebas se hicieron a 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 600 °C, en seguida se cambiaba la atmósfera a oxígeno y se continuaba el calentamiento hasta 800 °C.

#### **3.3.4 Difracción de Rayos X.**

Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro de Rayos-X Siemens modelo D-5000 con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  (25mA de intensidad, 35kV de voltaje de aceleración), operando en modo  $2\theta$ .

### **3.3.5 Espectroscopia Uv-vis.**

Se obtuvieron los espectros de UV – Vis. en el intervalo de 200 a 800 nm de longitud de onda, de disoluciones de las muestras en alcohol etílico, utilizando un espectrómetro Shimadzu 2401

### **3.3.6 Espectroscopia Dieléctrica.**

Para la caracterización dieléctrica se utilizó un equipo Vector Network Analyzer, marca: Agilent modelo 8753 ES, las mediciones se llevaron a cabo en disolución concentrada de etanol.

# CAPÍTULO 4

## Resultados y discusión.

### 4.1 Observaciones Generales.

En la Fig. 19 se muestran las mezclas de sales en PPG. Como se puede apreciar, estas en general fueron transparentes, por lo que en primera instancia pueden considerarse como posibles soluciones sólidas, es importante destacar que el tiempo de preparación de estas muestras fue de aproximadamente 48 Hrs. y que no fue utilizada atmósfera inerte en ninguna etapa de su preparación, comparado esto con lo reportado [5] de aproximadamente 504 Hrs y utilizando en diversas etapas atmósfera inerte.

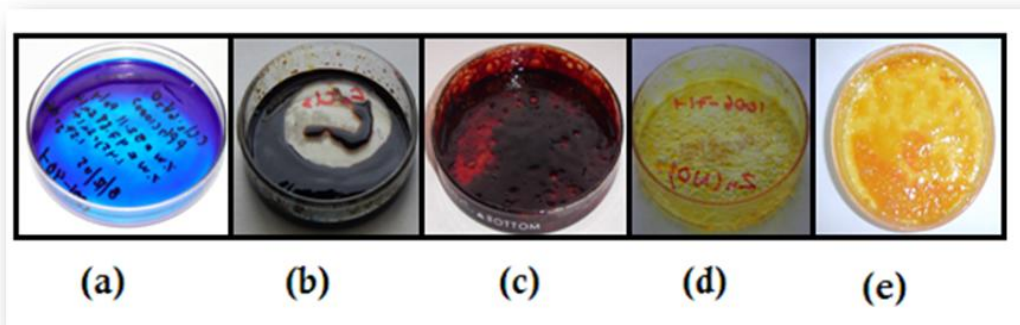


Figura 19. Compósitos obtenidos en esta investigación, (a) MCo1, (b) MFe, (c) MCo2, (d) MZn (e) MSm.

Es interesante destacar que la coloración, la cual debe de ser el resultado de la presencia de los cationes, aniones e interacciones con el polímero, es muy diferente entre las muestras MCo1 y MCo2, cuya única diferencia es el anión que acompaña al metal, cloruro en el primer caso y nitrato en el segundo.

## 4.2 Análisis termogravimétrico

En la figura 20 se muestran las curvas termogravimétricas de las cinco sales bajo estudio, ya que la deshidratación y oxidación de estas sales generalmente es un proceso complejo que puede involucrar varios estados tanto de hidratación como de oxidación, el análisis de estas curvas se circunscribió solo a tres etapas, a) la eliminación del agua absorbida u ocluida, b) la pérdida de agua de cristalización y c) la formación del óxido del metal.

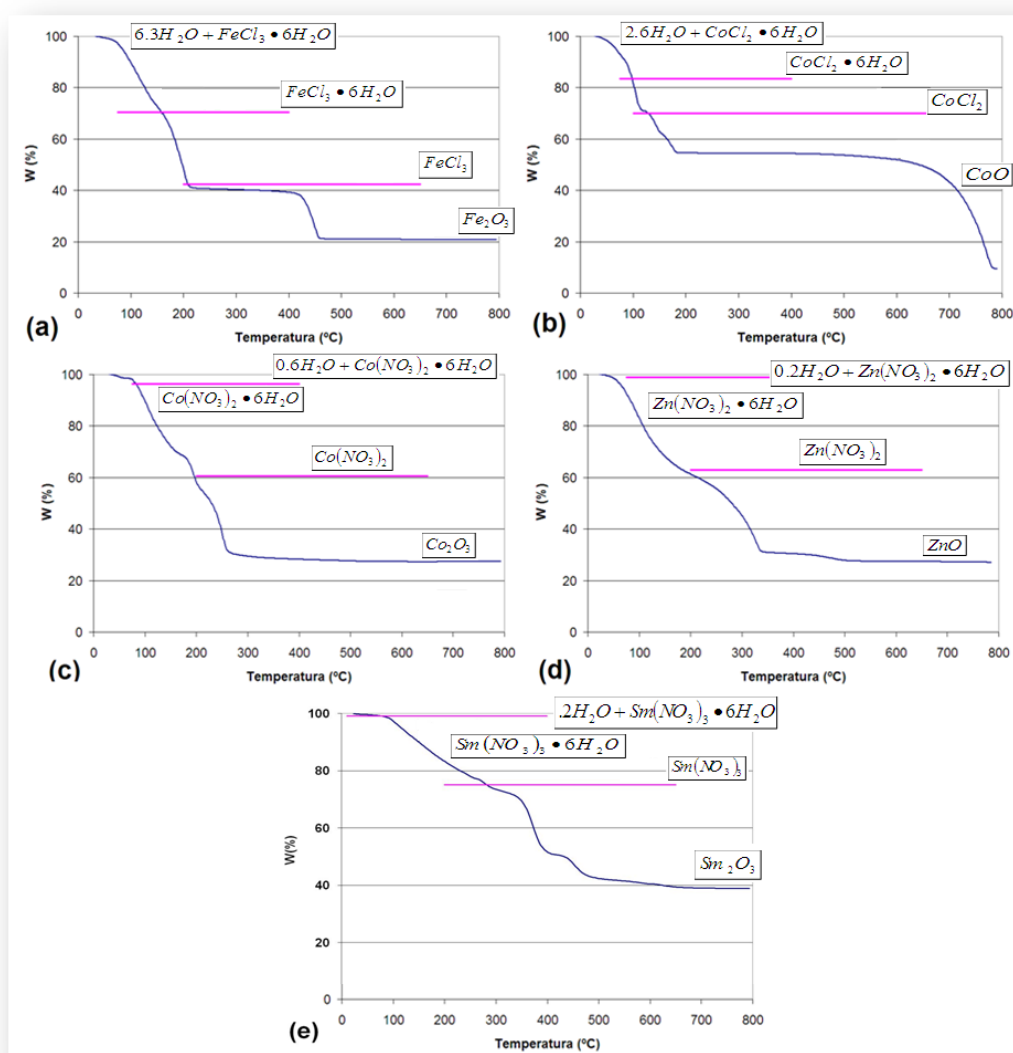


Figura 20. Curvas termogravimétricas de las sales hexahidratadas de: a) Cloruro de hierro III, b) Cloruro de cobalto II, c) Nitrato de cobalto II, d) Nitrato de cinc II y e) Nitrato de samario III.

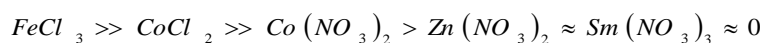


En la siguiente ecuación se muestran las reacciones consideradas para hacer los cálculos que llevaron a trazar, en las gráficas de la figura 20, las líneas horizontales que indican la posición donde deberían estar las diversas transiciones de deshidratación y oxidación.



Donde “M” representa el metal, “A” el anión que lo acompaña con “x” moles, “n” el número de moles de agua absorbida u ocluida en la producción del óxido respectivo. Regresando a las gráficas de la figura 20, podemos decir que a excepción de la sal de  $CoCl_2$ , (gráfica b), donde parece haber alguna anomalía a temperaturas elevadas y donde se tomó el residuo antes de la última caída de peso (a 500 °C), las magnitudes de la caídas asignadas a la formación del óxido y la pérdida de agua de cristalización coinciden bastante bien entre las calculadas y la presencia de las caídas. Conviene también aclarar que en el caso particular del nitrato de cobalto, fue necesario suponer una oxidación a cobalto III, posiblemente debido al efecto combinado de la temperatura, el oxígeno y el grupo nitrato.

Aunque no es muy importante, también podemos establecer un orden de contenido de agua de absorción u oclusión y que sería el siguiente:



Y que podría estar relacionado tanto con la manipulación de la muestra, como con su carácter higroscópico.

Si bien el comportamiento termogravimétrico de las sales puede ser más o menos complejo debido a diferentes estados de hidratación y oxidación, las curvas correspondientes a los materiales complejos lo es más, pues además de considerar una caída extra de peso debido la termodegradación del PPG,

la presencia de la sal afecta a su degradación y el PPG modifica las condiciones de deshidratación y oxidación de las sales.

En la figura 21 se muestran las curvas de termogravimetría del PPG y los materiales compuestos.

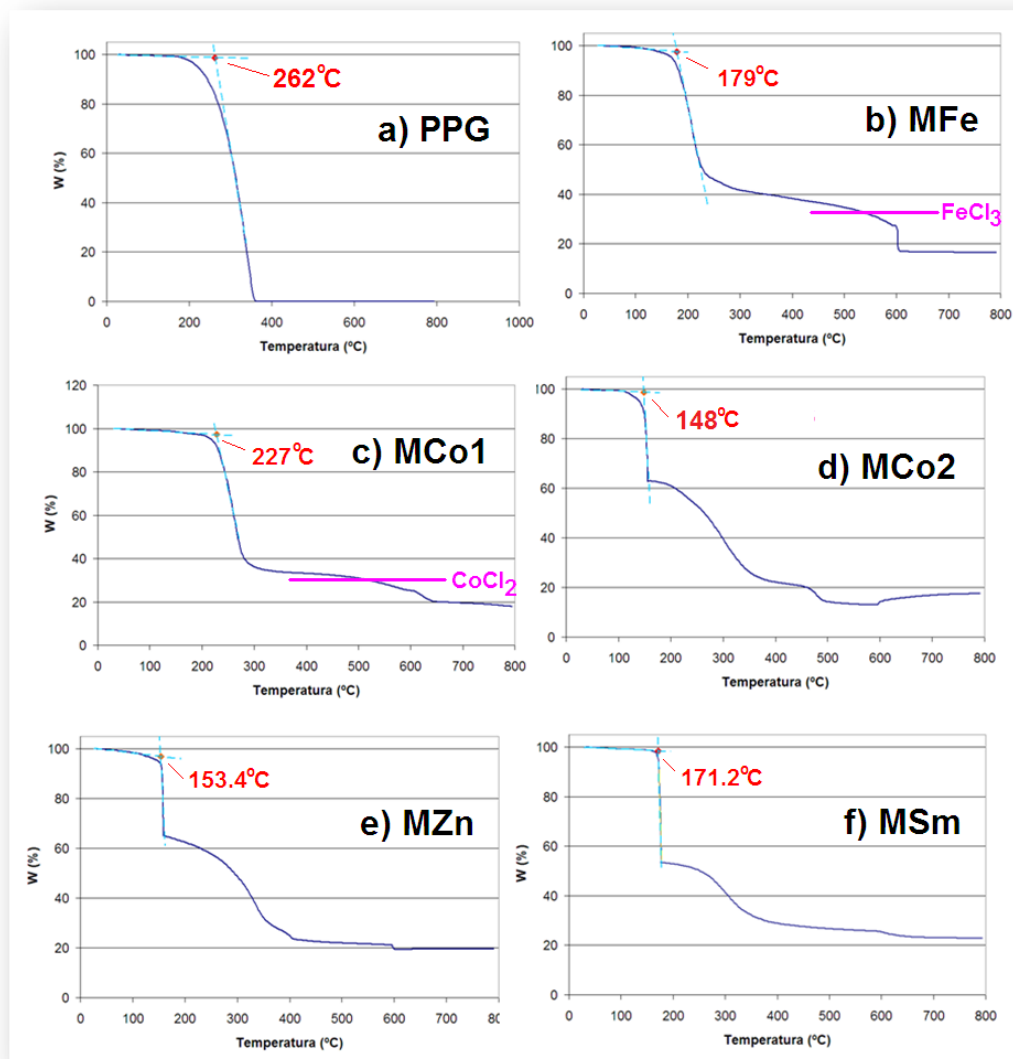


Figura 21. Curvas termogravimétricas de PPG y los materiales compuestos.

La curva termogravimétrica del PPG se aprecia rápidamente que el material estaba libre de humedad, y que la degradación es completa teniendo como temperatura inicial (“onset temperatura”) aproximadamente 262 °C, en

seguida es interesante observar que las muestras MFe y MCo1, que son las dos compuestas por cloruros, presentan solo dos etapas de pérdida de peso, la primera que inicia a 179 °C y 227 °C respectivamente y la segunda que se puede asignar a la descomposición de los cloruros con formación de los óxidos respectivos; Pero las otras tres muestras (MCo2, MZn y MSm), presentan un termograma más complejo, seguramente por la intervención del ion nitrato, la asignación de las etapas de pérdida en peso se torna un trabajo que se sale de los alcances de este proyecto. Aún así considerando la ausencia de agua de hidratación, y que los residuos son los óxidos respectivos, se pueden hacer cálculos estequiométricos y concluir que las composiciones iniciales son las siguientes:

Tabla 5. Composición PPG a sal calculada a partir de las curvas termogravimétricas, se reporta también la temperatura inicial de degradación.

| <i>Muestra</i>            | <i>PPG</i> | <i>MFe</i> | <i>MCo1</i> | <i>MCo2</i> | <i>MZn</i> | <i>MSm</i> |
|---------------------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|
| <b>PPG (%)</b>            | 100        | 66.5       | 69.0        | 61.4        | 54.6       | 55.9       |
| <b>Sal anhidra (%)</b>    | 0          | 33.5       | 31.0        | 38.6        | 45.4       | 44.1       |
| <b>Temp. Inicial (°C)</b> | 262        | 179        | 227         | 148         | 153.4      | 171.2      |

Como se puede apreciar al comparar los resultados de la tabla 5 con las composiciones planteadas en la parte experimental (Tabla 4), los resultados ratifican la composición de las muestras calculadas en base seca.

### 4.3 Resultados del análisis del FTIR

La figura 22 muestra los espectros FTIR de todas las muestras, (PPG, MFe, MCo1, MCo2, MZn y MSm), en ellos se puede apreciar todas las bandas características del PPG que son: grupo funcional éter a  $1109\text{ cm}^{-1}$ , de los metilos y metilenos a  $3000 - 2840\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$  y  $1374\text{ cm}^{-1}$  y de grupos hidroxilo a  $3470\text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser tanto grupos funcionales terminales de las macromoléculas, humedad, además en el caso de las sales de nitrato se observan las bandas de estiramiento N-O, las cuales se sobrelapan con las del metilo del PPG a aproximadamente  $1380\text{ cm}^{-1}$ . En la tabla 6 se resumen las bandas observadas y sus asignaciones.

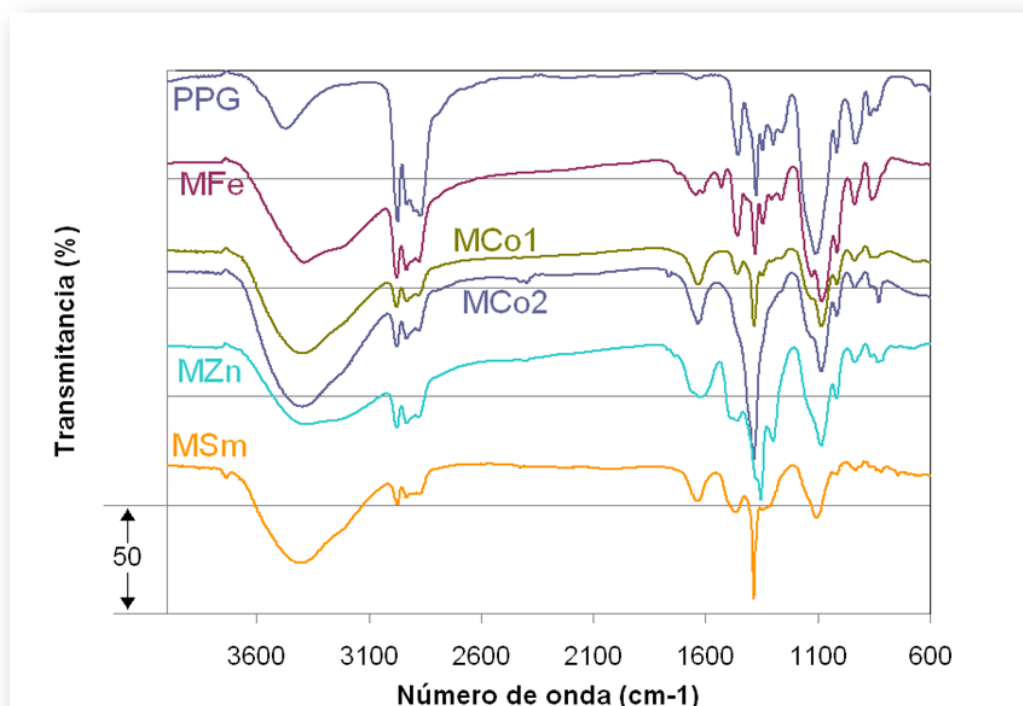


Figura 22. Espectros de infrarrojo del PPG y materiales compuestos.

Tabla 6. Principales bandas en espectro infrarrojo del PPG y materiales compuestos.

| Asignación   | Posición del máximo (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |      |
|--|---|------|------|------|------|------|
|  | PPG                                     | MFe  | MCo1 | MCo2 | MZn  | MSm  |
| Estiramiento O-H   | 3469                                    | 3388 | 3394 | 3398 | 3373 | 3406 |
| Estiramiento C-H (CH <sub>2</sub> asimétrico y CH <sub>3</sub> simétrico en alcanos) | 3000 - 2840                             |      |      |      |      |      |
| Flexión C-H (CH <sub>2</sub> en alcanos)   | 1455                                    | 1457 | 1457 | 1458 | 1459 | 1460 |
| Flexión simétrica C-H (CH <sub>3</sub> en alcanos)                                   | 1374                                    | 1379 | 1382 | SL   | SL   | SL   |
| Estiramiento asimétrico del grupo éter (C-O-C)                                       | 1109                                    | 1081 | 1082 | 1083 | 1084 | 1106 |
| Estiramiento N-O de nitrato  | NA                                      | NA   | NA   | 1384 | 1353 | 1384 |

“SL” indica que sobrelapa, “NA” indica que no aplica

Ya que las posibles interacciones entre los iones de las sales y el PPG se esperan preferentemente con los grupos polares de este último, es importante analizar posibles corrimientos de las banda del hidroxilo y del grupo éter, en la figura 23 se muestran ampliificaciones de las bandas de hidroxilo de los materiales compuestos y el PPG en esta región, apreciándose corrimientos de entre 64 y 81 cm<sup>-1</sup>, este corrimiento puede estar relacionado con las interacciones de grupos hidroxilo terminales con la

sal, aunque podría deberse también a interacciones entre agua de humedad y la sal.

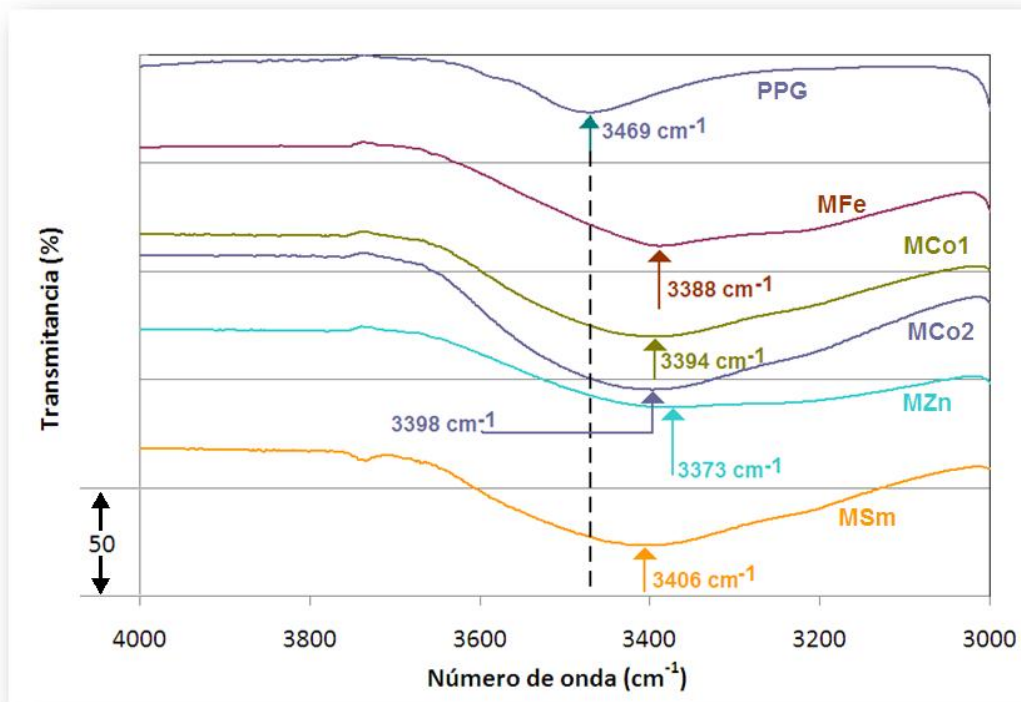


Figura 23. Espectros de infrarrojo del PPG y materiales compuestos en la región de los grupos hidroxilo.

Así observando los espectros de FTIR de las sales, (Fig. 24), encontramos que todas muestran las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo y que los nitratos muestran además la banda de estiramiento N-O, Tabla 7.

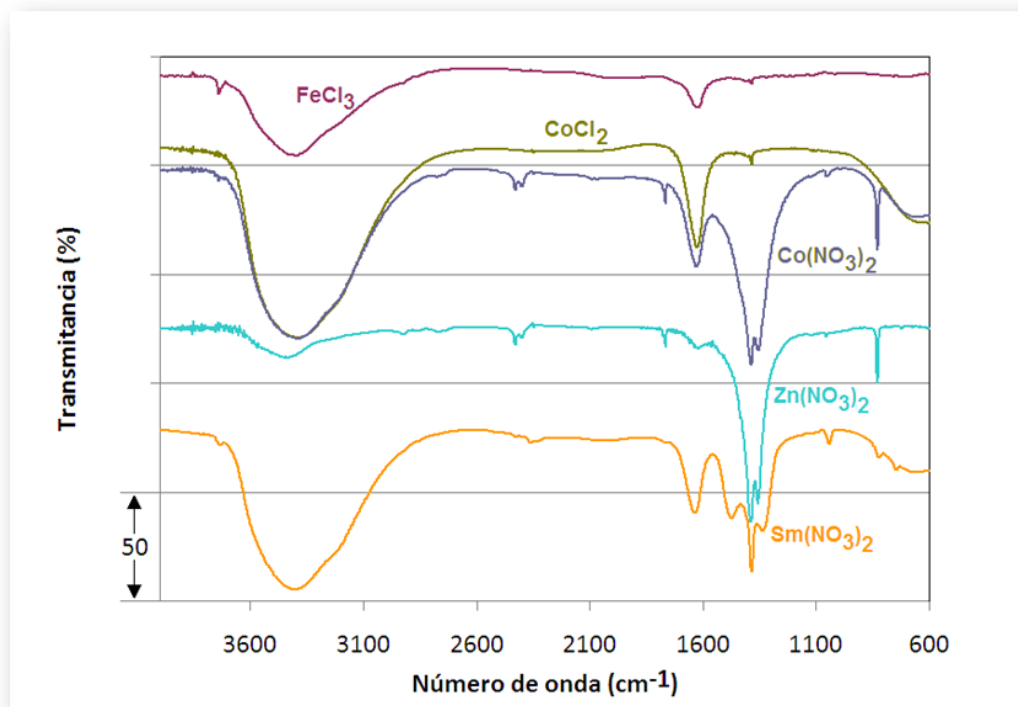


Figura 24. Espectros de infrarrojo del las cinco sales bajo estudio.

Tabla 7. Principales bandas en espectro infrarrojo de las sales.

| Asignación                  | Posición del máximo (cm <sup>-1</sup> ) |                   |                                   |                                   |                                   |
|-----------------------------|---|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                             | FeCl <sub>3</sub>                       | CoCl <sub>2</sub> | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| Estiramiento O-H            | 3398                                    | 3398              | 3398                              | 3434                              | 3398                              |
| Flexión O-H                 | 1624                                    | 1625              | 1627                              | 1619                              | 1434                              |
| Estiramiento N-O de nitrato | NA                                      | NA                | 1385                              | 1385                              | 1384                              |
| Flexión N-O de nitrato      | NA                                      | NA                | 828                               | 828                               | 820                               |

“NA” indica que no aplica

Al comparar meticulosamente las bandas de estiramiento de de los grupos hidroxilo, entre los espectros de las sales y los materiales compuestos, (Figs. 25 y 26), se puede asegurar que al menos las energías de los enlaces O-H en los materiales compuestos, es equiparable a las interacciones de el agua con la sal. Solamente se puede destacar indicios de un hombro de aparentemente mayor intensidad en la sal Fe III, y enlaces relativamente débiles en la sal de cinc que se fortalecen en presencia del PPG, estas observaciones hacen que no se pueda concluir una posible interacción de la sal con los grupos hidroxilo del PPG.

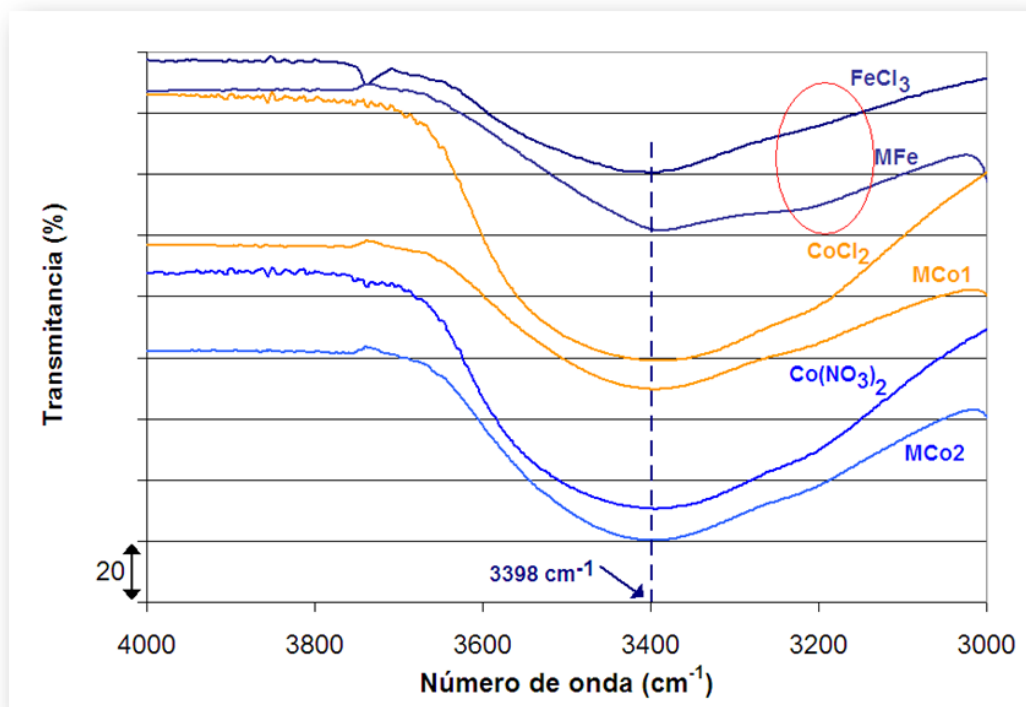


Figura 25. Espectros de infrarrojo, en la región de los grupos hidroxilo, de las sales de Fe y Co comparado con los materiales compuestos correspondientes.

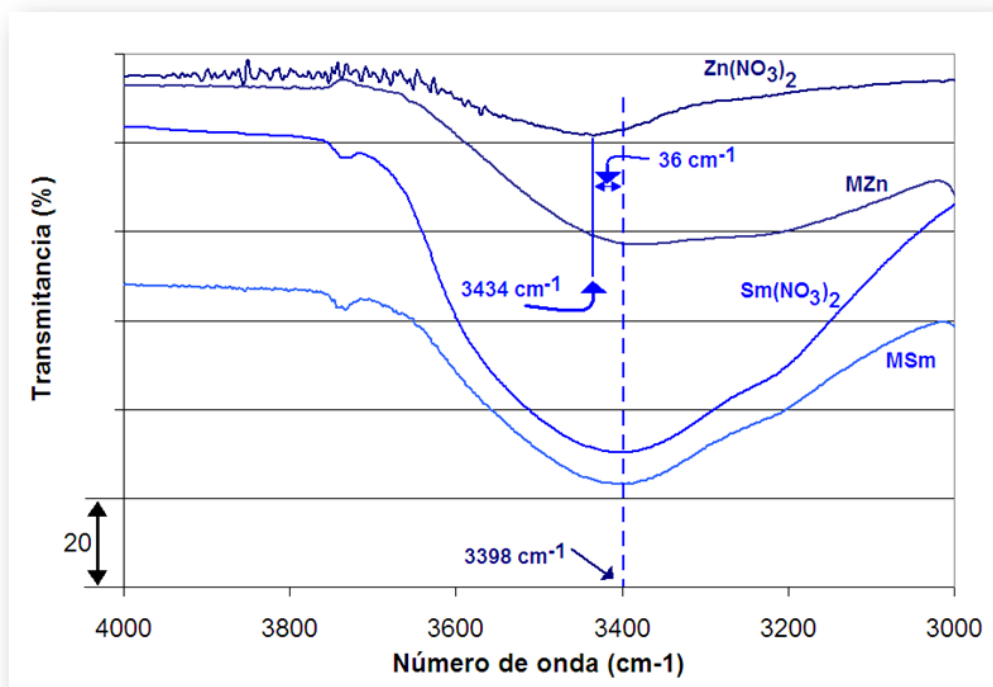


Figura 26. Espectros de infrarrojo, en la región de los grupos hidroxilo, de las sales de Zn y Sm comparado con los materiales compuestos correspondientes.

Donde sí se observan corrimientos significativos entre el PPG y los materiales compuestos, (Fig. 27), es para las bandas del estiramiento del grupo éter, ( $\Delta\lambda$  entre 25 y 28  $\text{cm}^{-1}$ ), este corrimiento que solo no se da en la muestra MSm es hacia la región de menor energía, indicando claramente una buena interacción entre las sales y el oxígeno del éter del PPG.

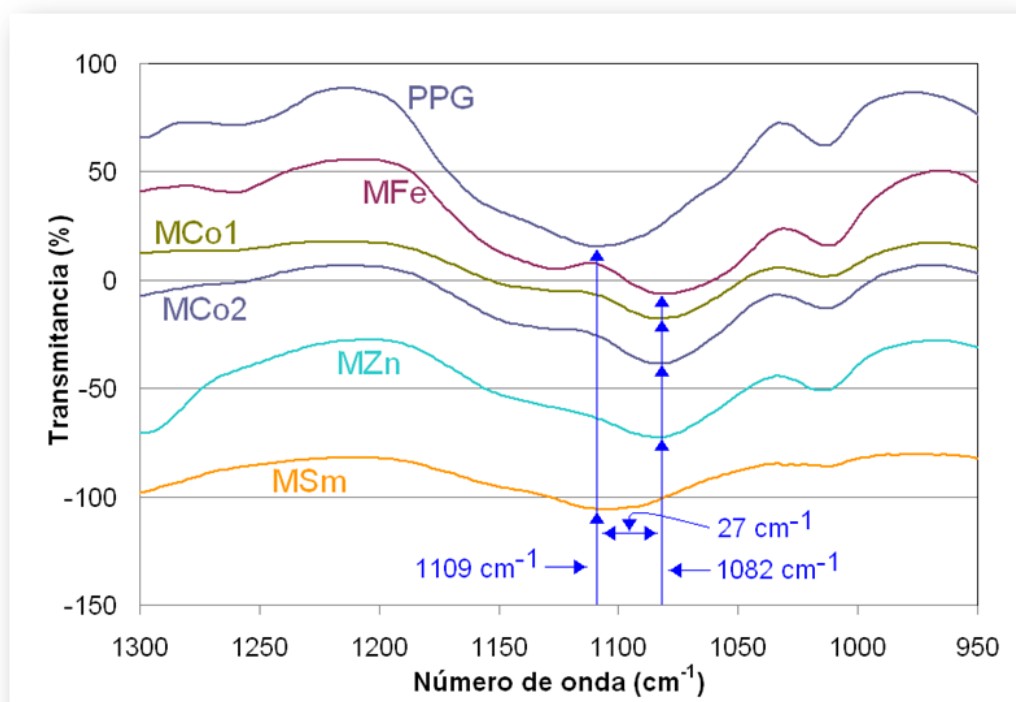


Figura 27. Espectros de infrarrojo, en la región de los grupos éter, del PPG comparado con los materiales compuestos, las flechas son solo guía visual.

#### 4.4 Resultados del análisis del DSC.

En la figura 28, se muestran las curvas térmicas de DSC del PPG y los cinco materiales compuestos, ahí se puede apreciar que la presencia de las sales incrementa considerablemente la temperatura de la transición vítrea, la explicación a este fenómeno es la formación de reticulaciones a través interacciones de coordinación u otro tipo de interacciones físicas, entre las



macromoléculas, que según la espectroscopía de infrarrojo se establecen con el grupo éter del PPG, y las sales, muy probablemente el catión.

También se puede apreciar en las gráficas que en las muestras MFe, MCo1 y MSm, se presentan deflexiones a temperaturas cercanas a la  $t_g$  del PPG, además la muestra MZn muestra una clara deflexión a temperaturas elevadas. Estas observaciones se podrían explicar por heterogeneidades en la composición, aunque para poder asegurarlo habría que hacer más experimentos variando la composición (en cuanto a cantidad de sal en las muestras) y condiciones de preparación de la muestra.

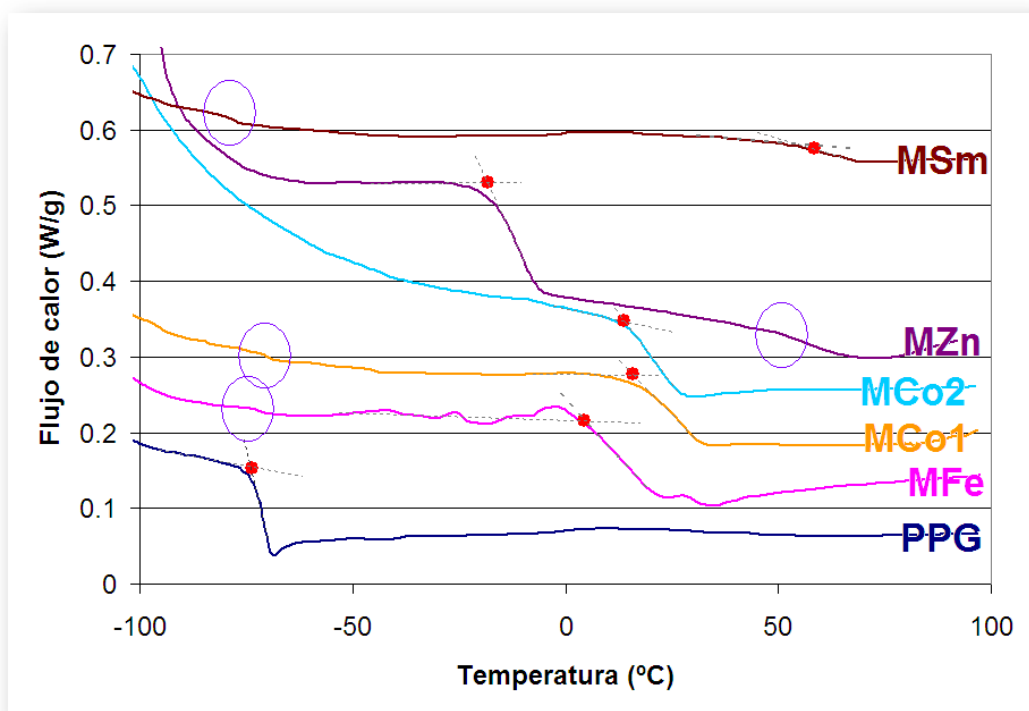


Figura 28. Curvas DSC del PPG y los materiales compuestos, los círculos indican posibles segundas transiciones vítreas.

Las temperaturas de transición vítrea, determinadas como la intersección de las extrapolaciones de la curva al cambio de pendiente (Fig. 28), se reportan en la tabla 8, aquí mismo se muestra el incremento de la  $t_g$  para cada material compuesto y, además lo que podríamos llamar “factor de eficiencia” ( $F_{tg}$ ), en el incremento de la  $t_g$ , este calculado como la razón del cambio de la

tg y el número de milimoles de la sal presente en un gramo de la composición. El número de milimoles se calculó utilizando los resultados de composición obtenidos por termogravimetría.

Tabla 8. Temperatura de transición vítrea, incremento de la misma y “factor de eficiencia en el incremento de tg de los materiales compuestos.

|                    | Muestra |       |       |       |       |        |
|--------------------|---------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | PPG     | Mfe   | MCo1  | MCo2  | MZn   | MSm    |
| tg (°C)            | -73.8   | 4.4   | 15.8  | 13.8  | -18.3 | 58.5   |
| $\Delta T_g$ (°C)  | -       | 78.14 | 89.58 | 87.60 | 55.49 | 132.30 |
| $F_{tg}$ (°C/mmol) | -       | 37.8  | 37.5  | 41.5  | 23.1  | 100.1  |

De este análisis podemos decir que definitivamente hay interacciones suficientemente fuertes entre las sales y el PPG y que aparentemente las sales de FeIII, CoII y ZnII tienen más o menos la misma eficiencia en el incremento de la tg, y que la sal de samario es mucho más eficiente.

No es posible explicar estas aparentes eficiencias, pues sería necesario antes analizar con detenimiento la intensidad de las interacciones, pero además hay muchas variables no controladas como la posible heterogeneidad, el estado de oxidación, las electronegatividades, y otras.

## 4.5 Resultados del análisis de difracción de Rayos X.

Los compuestos, con menos de una semana de haberse preparado, fueron sujetos a análisis de difracción de rayos-X y como se puede apreciar en la figura 29 todas presentaron un patrón típico de materiales amorfos, un halo con máximos a bajos ángulos. Este comportamiento es muy importante, ya que aunado a la transparencia de las muestras, interacciones sal – PPG observadas mediante FTIR y el incremento de la temperatura de transición vítrea del PPG con la presencia de la sal, indican claramente que se han obtenido soluciones sólidas sal – PPG.

Por otra parte, se consideró la posibilidad de que las disoluciones fueran inestables ya sea por sobresaturación o porque la movilidad de los componentes durante la evaporación no fuera lo suficientemente rápida para alcanzar el equilibrio.

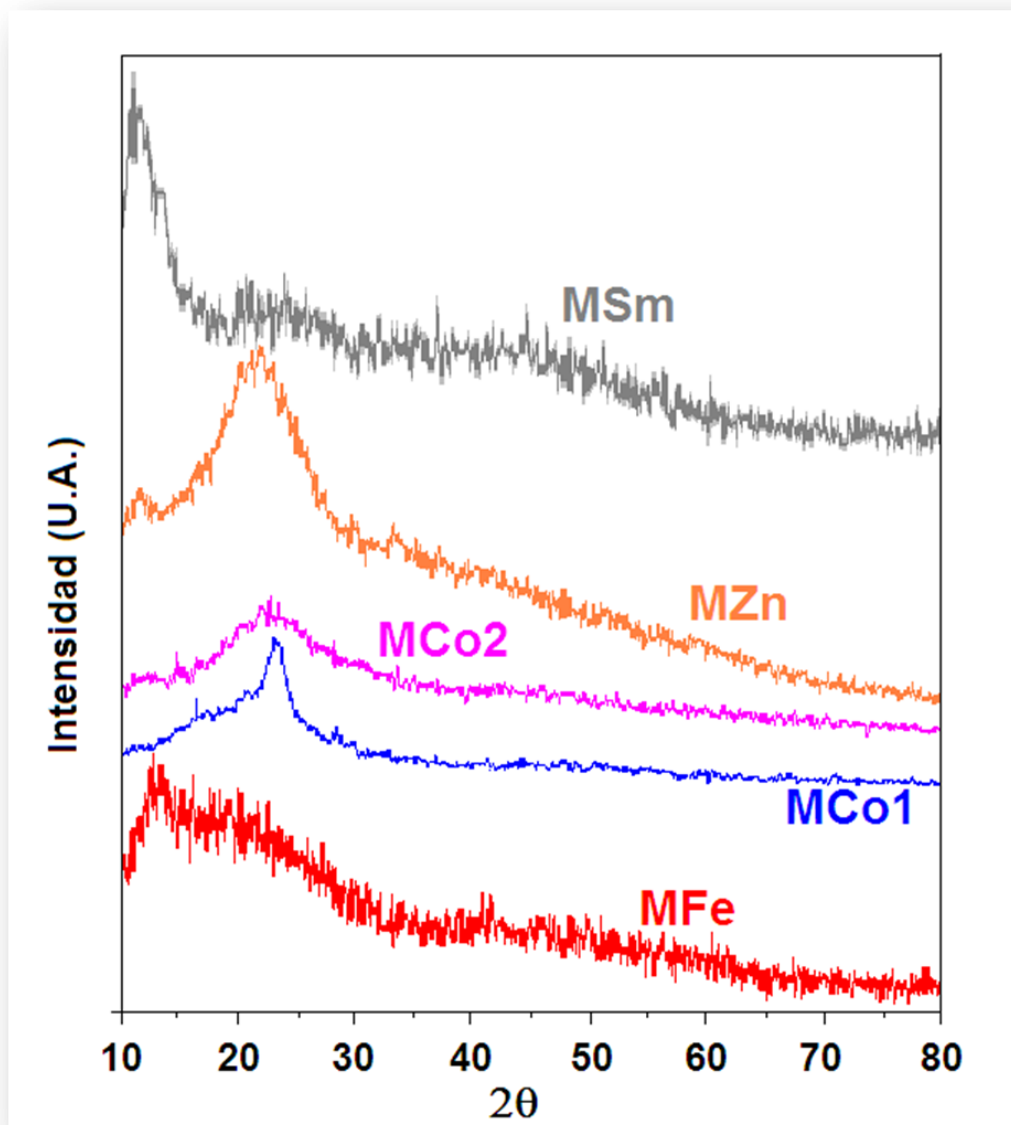


Figura 29. Difractogramas de rayos – X de los materiales compuestos inmediatamente después de su preparación.

Por lo anterior se decidió determinar los patrones de difracción de los materiales compuestos cuatro meses después de su preparación, y como se

encontraron en algunas muestras, (MCo1, MCo2 y MZn), reflexiones indicando la presencia de cristales, también se determinaron los patrones de las sales puras correspondientes, en la figura 30 se muestran los difractogramas de las muestras MFe y MSm, que al compararlas con las gráficas correspondientes de la figura 29 encontramos que prácticamente no han cambiado, siguen siendo amorfas

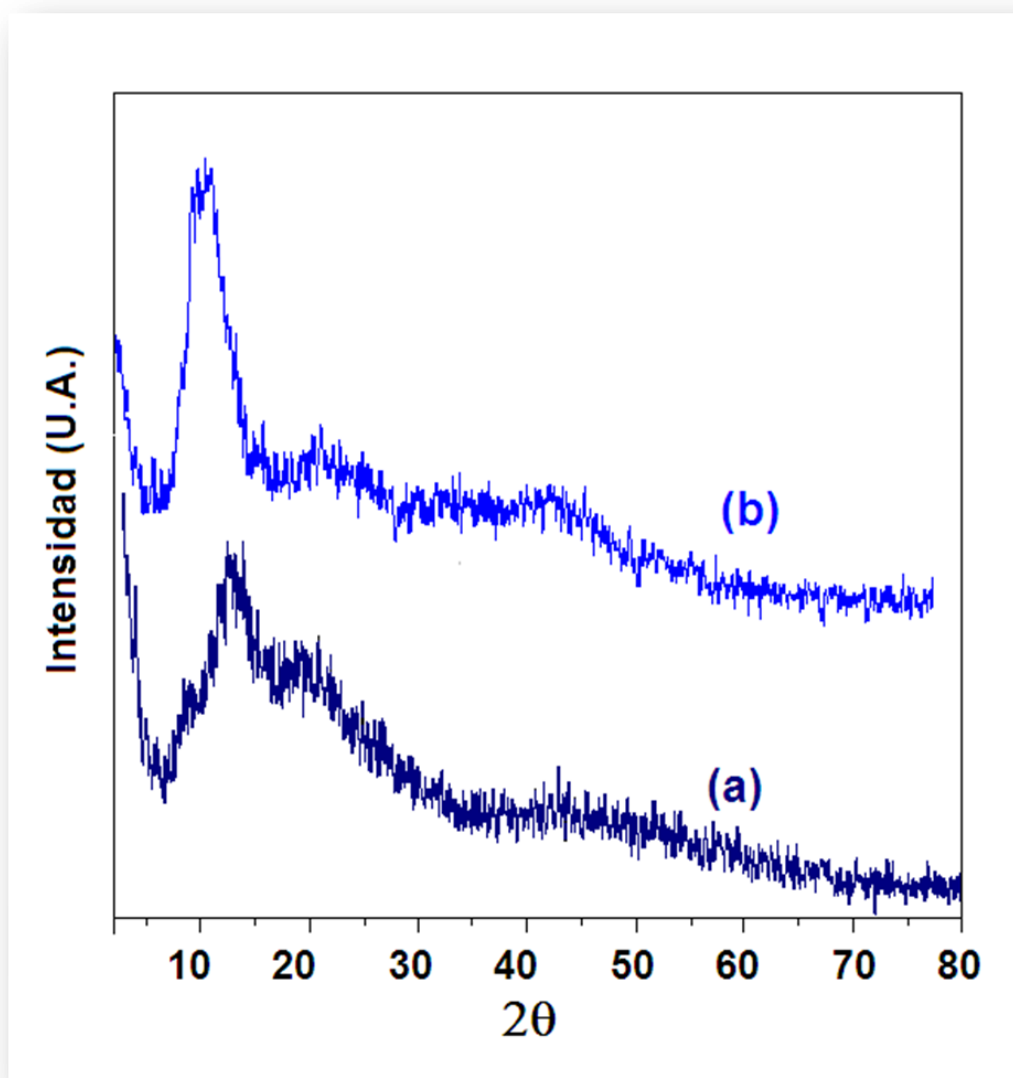


Figura 30. Difractogramas de rayos – X de las muestras: a) MFe y b) MSm cuatro meses después de su preparación.

En las figuras 31 a 33 se reportan los difractogramas de las muestras MCo1, MCo2 y MZn después de cuatro meses de envejecimiento, y las sales respectivas, en todas ellas se observan reflexiones típicas de materiales cristalinos.

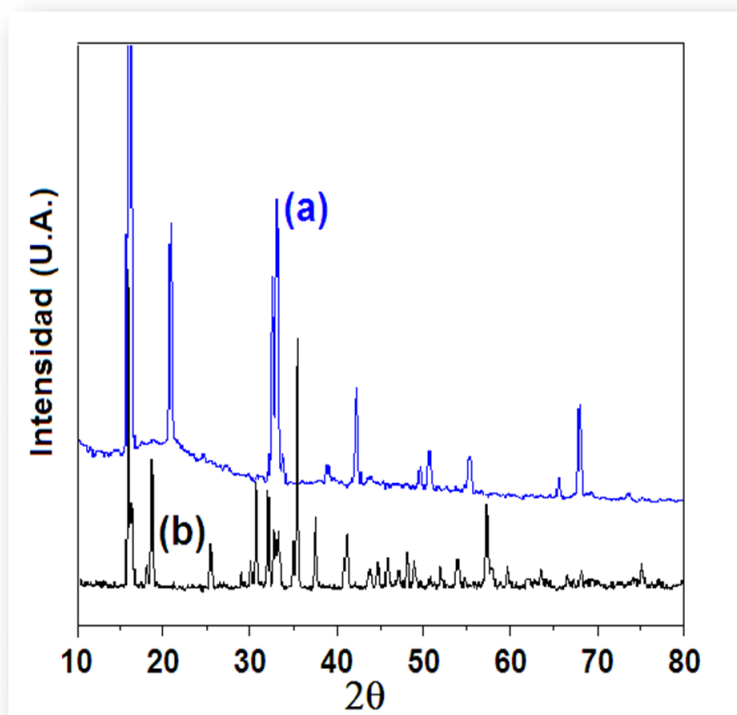


Figura 31. Patrones de difracción de rayos – X de: a) muestra MCo1 envejecida 4 meses y b) sal de cloruro de cobalto hexahidratado.

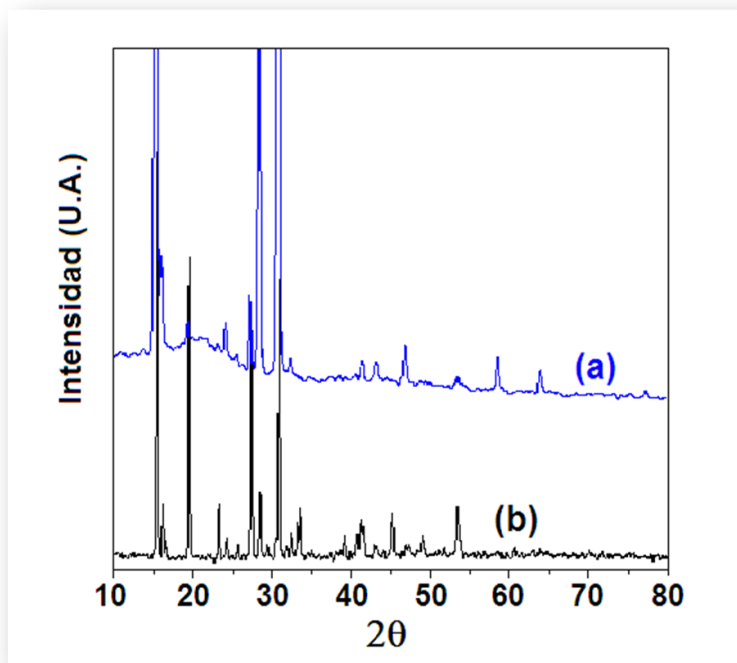


Figura 32. Patrones de difracción de rayos – X de: a) muestra  $MCo_2$  envejecida 4 meses y b) sal de nitrato de cobalto hexahidratado.

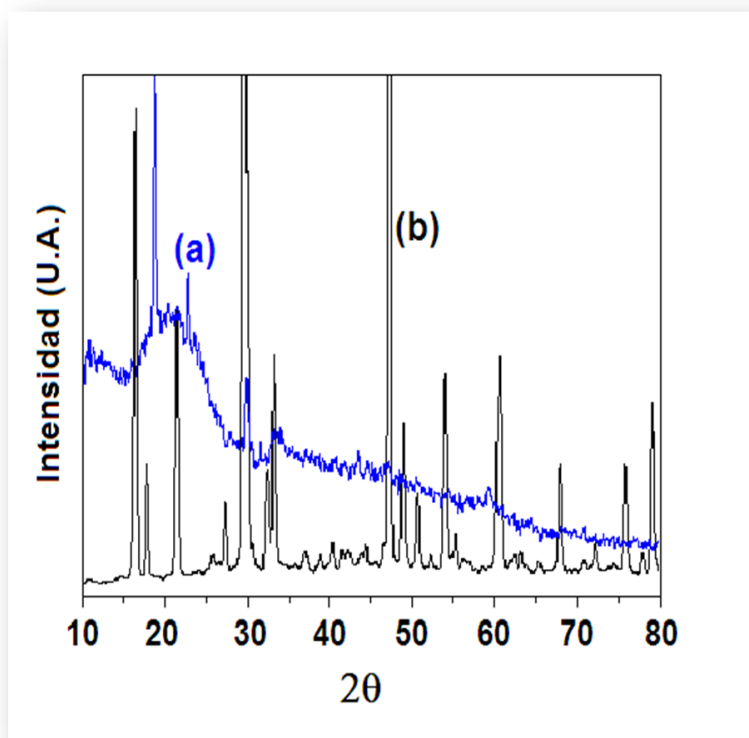


Figura 33. Patrones de difracción de rayos – X de: a) muestra  $MZn$  envejecida 4 meses y b) sal de nitrato de cinc hexahidratado.

Es interesante observar en las figuras 31 a 33 que las posiciones de las reflexiones de las muestras no coinciden con las reflexiones de las sales de las cuales se partió para ser preparadas, solamente en la muestra MCo2 hay suficiente coincidencia como para suponer que durante el envejecimiento está cristalizando el nitrato de cobalto, en los otros dos casos no es posible suponer la cristalización de las sales de origen.

Así, es posible decir que en todos los casos se obtuvieron soluciones sólidas PPG – Sal, de las cuales solo las muestras MFe y MSm son estables, mientras que las demás envejecen, formándose una fase cristalina identificada como la sal de origen solo en el caso de la muestra MCo2, no pudiendo identificar la fase cristalina para las muestras MCo1 y MZn.

#### **4.6 Resultados del análisis de Uv-vis.**

En la figura 34 se reportan los espectros U.V. – Vis. de la muestra MFe y la sal correspondiente encontrando que en ambos casos hay dos máximos y la banda a mayor longitud de onda, presenta un hombro adicional, invirtiéndose la característica de hombro o pico principal entre la sal y el material compuesto. En la tabla 9 se reportan estos máximos así como la variación de la absorbancia máxima del pico a 243 nm en función de la concentración.

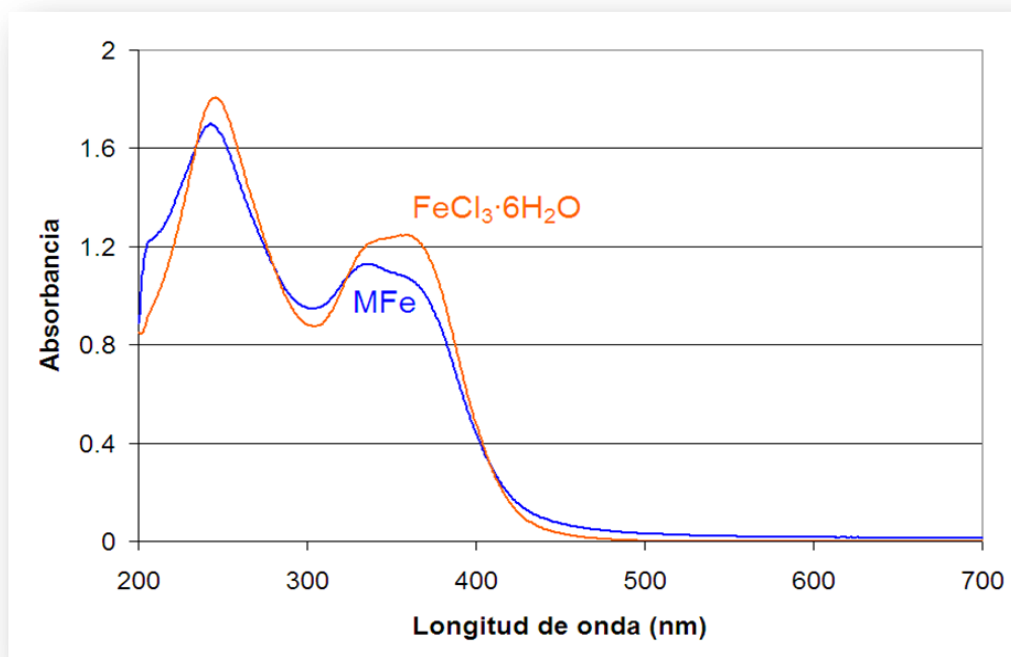


Figura 34. Espectros de U.V. – Vis. de la muestra MFe ( $C = 0.144 \text{ g/L}$ ) y de la sal de cloruro férrico ( $C = 0.065 \text{ g/L}$ ).

Tabla 9. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MFe a una longitud de onda de 243 nm y de la sal de origen a 247 nm.

| MFe     |                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O |                  |
|---------|------------------|--------------------------------------|------------------|
| [C] g/L | A <sub>243</sub> | [C] g/L                              | A <sub>247</sub> |
| 0.0144  | 0.137            | 0.0064                               | 0.148            |
| 0.0432  | 0.479            | 0.0194                               | 0.495            |
| 0.0576  | 0.79             | 0.0259                               | 0.664            |
| 0.144   | 1.699            | 0.0648                               | 1.804            |

En la figura 35 se muestran las gráficas de Lambert – Beer donde se aprecia un buen ajuste a dicha ley, sin embargo es interesante notar que si consideramos que la absorción se debe a transiciones electrónicas de los iones de hierro III, esperaríamos que ambas gráficas dieran con la misma pendiente, para lo cual hay que expresar las concentraciones de la muestra como gramos de sal por litro. En la misma figura 35 se muestra cómo es que haciendo la corrección, (utilizando el porcentaje de sal en el material), ambas gráficas se pueden representar por una misma recta.



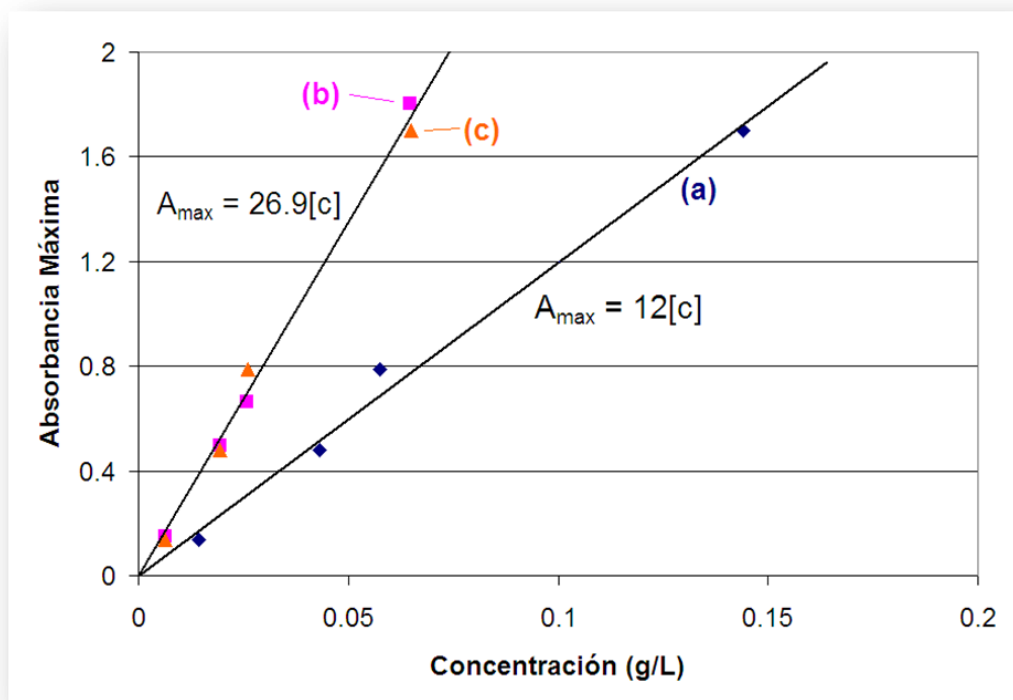


Figura 35. Gráficas de Lambert – Beer de: a) muestra MFe expresada en gramos de compuesto por litro, b) cloruro férrico hexahidratado y c) Muestra MFe expresada en gramos de sal por litro.

Este comportamiento es muy interesante porque refuerza la idea de que los iones hierro III están en solución e inalterados. Los coeficientes de absorción, ya que el espesor de la celda fue de 1 cm son:  $\varepsilon = 26.9 \text{ g}/(\text{L-cm})$  para ambos si se considera una misma transición, o bien  $\varepsilon = 12.0 \text{ g}/(\text{L-cm})$  para el material compuesto y  $\varepsilon = 26.9 \text{ g}/(\text{L-cm})$  para la sal.

En la figura 36 se muestran los espectros U.V. – Vis. de la muestra de MCo1 y la sal respectiva, encontrando en ambos casos, una banda con máximo en 658 nm con dos hombros a menor longitud de onda

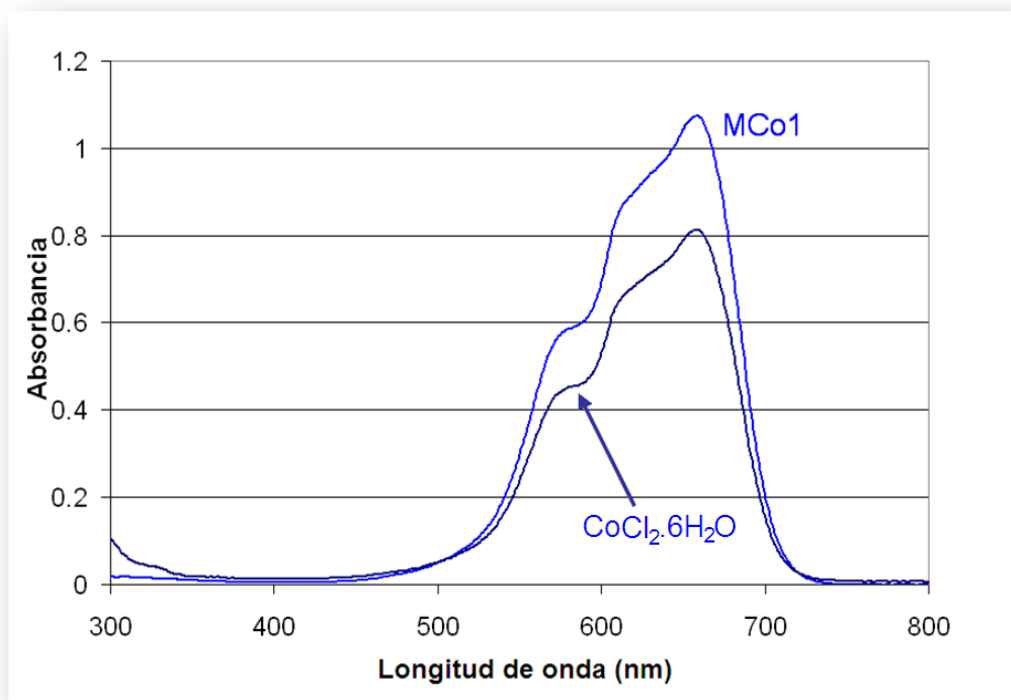


Figura 36. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MCo1 y el cloruro de cobalto hexahidratado.

Tabla 10. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MCo1 y de la sal de origen a una longitud de onda de 658 nm.

| MCo1    |                  | CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O |                  |
|---------|------------------|--------------------------------------|------------------|
| [C] g/L | A <sub>658</sub> | [C] g/L                              | A <sub>658</sub> |
| 0.092   | 0.011            | 0.044                                | 0.015            |
| 0.76    | 0.302            | 0.364                                | 0.234            |
| 1.52    | 0.696            | 0.729                                | 0.493            |
| 2.28    | 1.076            | 1.094                                | 0.813            |

El análisis de Lambert – Beer, (tabla 10, Fig. 37), muestra que, aunque al expresar la concentración del compuesto en término de gramos de sal por litro, las gráficas no coinciden tan bien como en el caso de la muestra MFe, de cualquier manera es posible describir el comportamiento mediante el coeficiente de absorción de  $\varepsilon = 0.46 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{cm})$  para la muestra MCo1 y  $\varepsilon = 0.84 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{cm})$  para la sal y material compuesto expresado en concentración de sal.

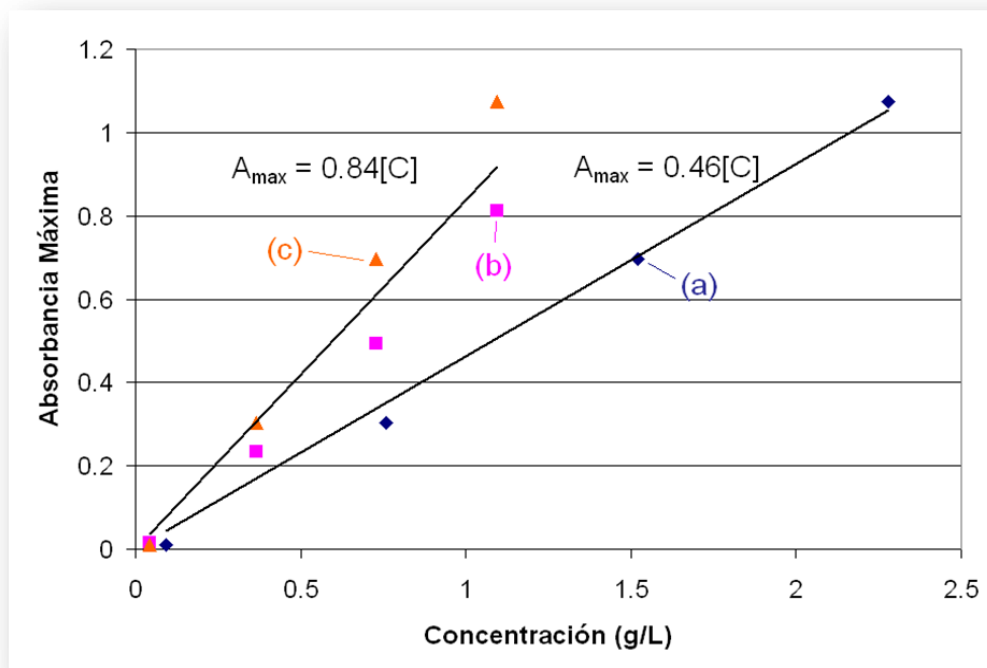


Figura 37. Gráficas de Lambert – Beer para: a) Compuesto MCo1 expresado en gramos de muestra por litro, b) Sal de cloruro de cobalto hexahidratada y c) Compuesto MCo1 expresado en gramos de sal por litro.

En la figura 38, se reportan los espectros U.V. – Vis. de la muestra MCo2 y la sal respectiva, la primera observación que se puede hacer es la gran diferencia con el espectro de la sal de cloruro de cobalto (Fig. 36), las bandas de absorción del nitrato están muy por debajo de las del cloruro, lo cual coincide con las diferencias de color hechas en el punto 4.1 de observaciones generales. Pero además también hay diferencias muy evidentes entre la muestra MCo2 y la sal de nitrato, la banda a 285 nm de la sal parece correrse a 359 nm en el compuesto, aunque tienen una banda común a 515 nm, esta última se utilizó para efectos comparativos de los coeficientes de absorción, en la tabla 11 y Fig. 39 se muestran las absorbancias en función de la concentración de los máximos de dicha banda común. En estos resultados (Fig. 39) es de extrañarse que coinciden las rectas de la sal y el compuesto, mientras que la del compuesto expresado en gramos de sal por litro sufre una desviación considerable.

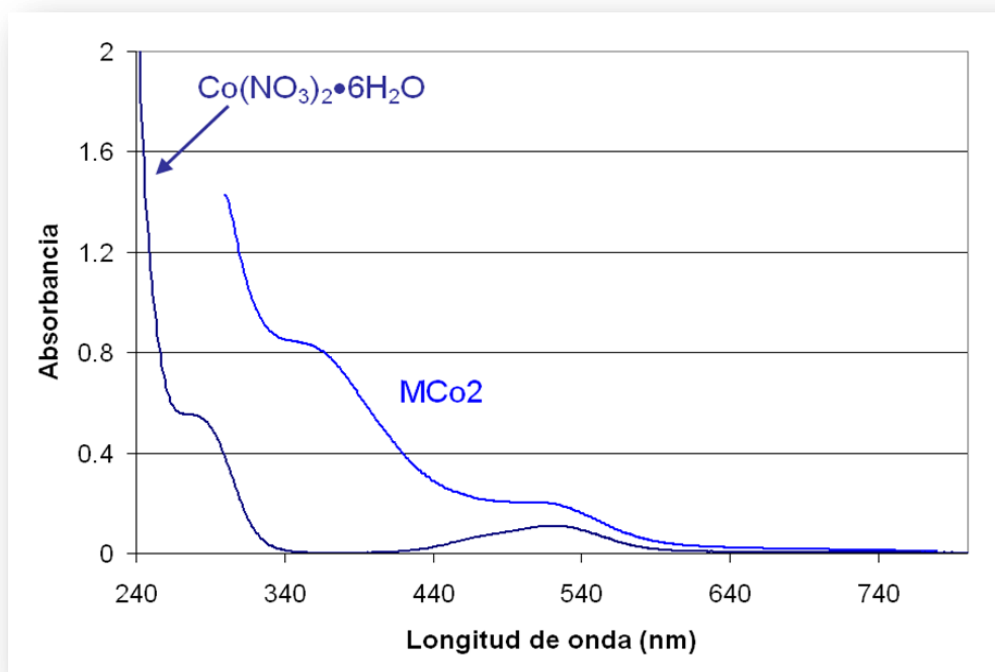


Figura 38. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MCo2 y el nitrato de cobalto hexahidratado.

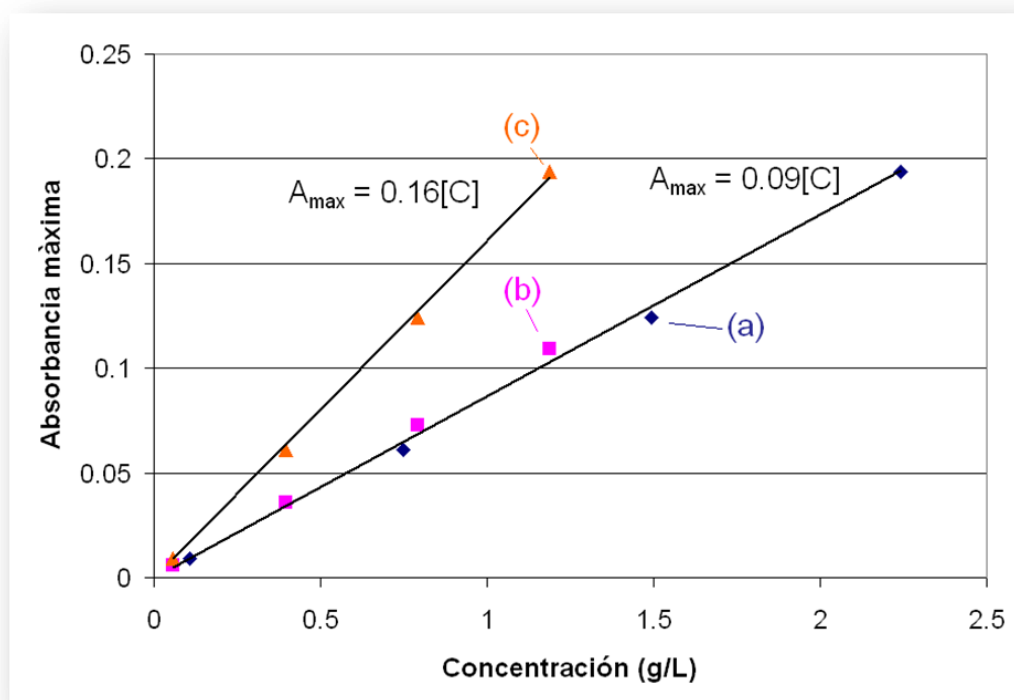


Figura 39. Gráficas de lambert – Beer para: a) Compuesto MCo2 expresado en gramos de muestra por litro, b) Sal de cloruro de cobalto hexahidratada y c) Compuesto MCo2 expresado en gramos de sal por litro.

Estas últimas figuras, nos mueven a pensar que el cromóforo de la sal y el material compuesto son diferentes. De cualquier manera los coeficientes de absorción son: para la sal y muestra MCo2, con la concentración expresada en gramos de compuesto por litro, de  $\varepsilon = 0.09 \text{ g/(L-cm)}$  y para la muestra expresada en gramos de sal por litro de  $\varepsilon = 0.16 \text{ g/(L-cm)}$ .

Tabla 11. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MCo2 y de la sal de origen a una longitud de onda de 515 nm.

| MCo1    |                  | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O |                  |
|---------|------------------|--|------------------|
| [C] g/L | A <sub>515</sub> | [C] g/L  | A <sub>515</sub> |
| 0.108   | 0.009            | 0.057  | 0.006            |
| 0.747   | 0.061            | 0.396  | 0.036            |
| 1.494   | 0.124            | 0.792  | 0.073            |
| 2.241   | 0.194            | 1.188  | 0.109            |

Al observar los espectros U.V. – Vis. de la muestra MZn y la sal respectiva, (Fig. 40), encontramos que la sal tiene una banda de baja intensidad a 295 nm y como principal diferencia la presencia de un hombro bien definido a 330 nm en el material compuesto. En este caso, las gráficas de absorbancia máxima contra concentración, no pueden hacerse sobre una banda común, en la Tabla 12 se muestran los datos de A<sub>max</sub> vs. concentración con la cual se construyeron las gráficas de la figura 41, los coeficientes de absorción son:  $\varepsilon = 0.4 \text{ g/(L-cm)}$  para el material compuesto y  $\varepsilon = 0.04 \text{ g/(L-cm)}$ .

En este punto, es conveniente hacer la observación de que la presencia de hombros en los espectros U.V. – Vis. se ha asignado en otros trabajos [59], a excitaciones de plasmones en superficies de nanopartículas.

Tabla 12. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MZn y de la sal de origen a una longitud de onda de 330 nm.

| MZn     |                  | Z(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O |                  |
|---------|------------------|---|------------------|
| [C] g/L | A <sub>330</sub> | [C] g/L   | A <sub>330</sub> |
| 0.034   | 0.033            | 0.06  | 0.006            |
| 0.747   | 0.306            | 0.418   | 0.018            |
| 1.494   | 0.586            | 0.836   | 0.036            |
| 2.241   | 0.89             | 1.254   | 0.048            |

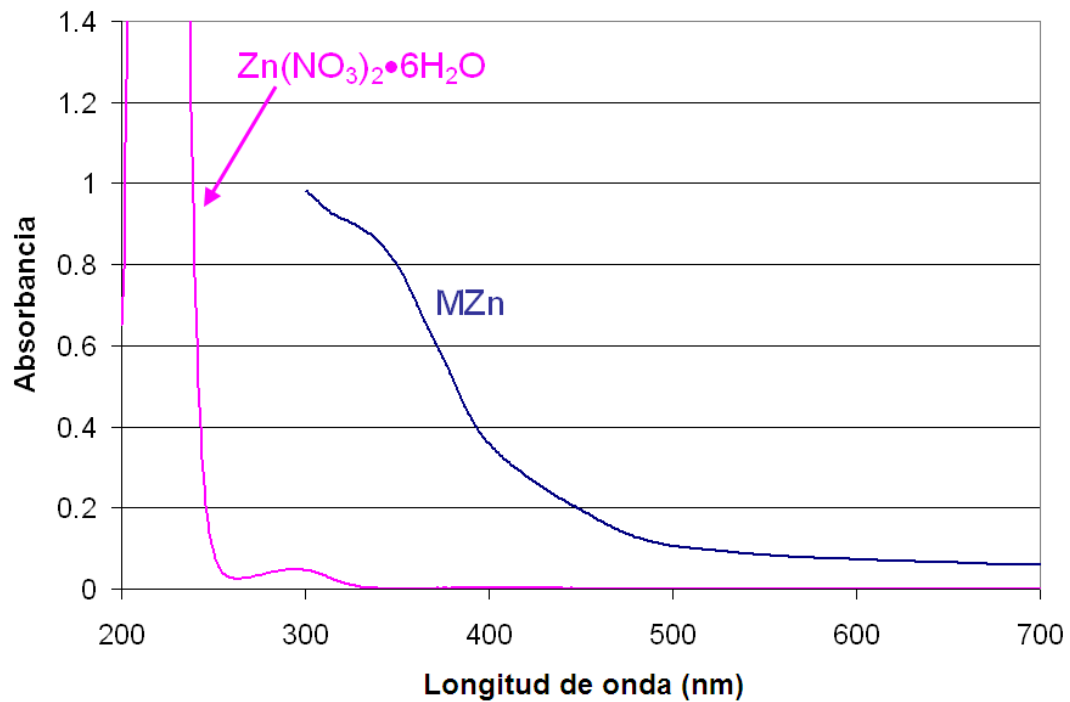


Figura 40. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MZn y el nitrato de cinc hexahidratado.

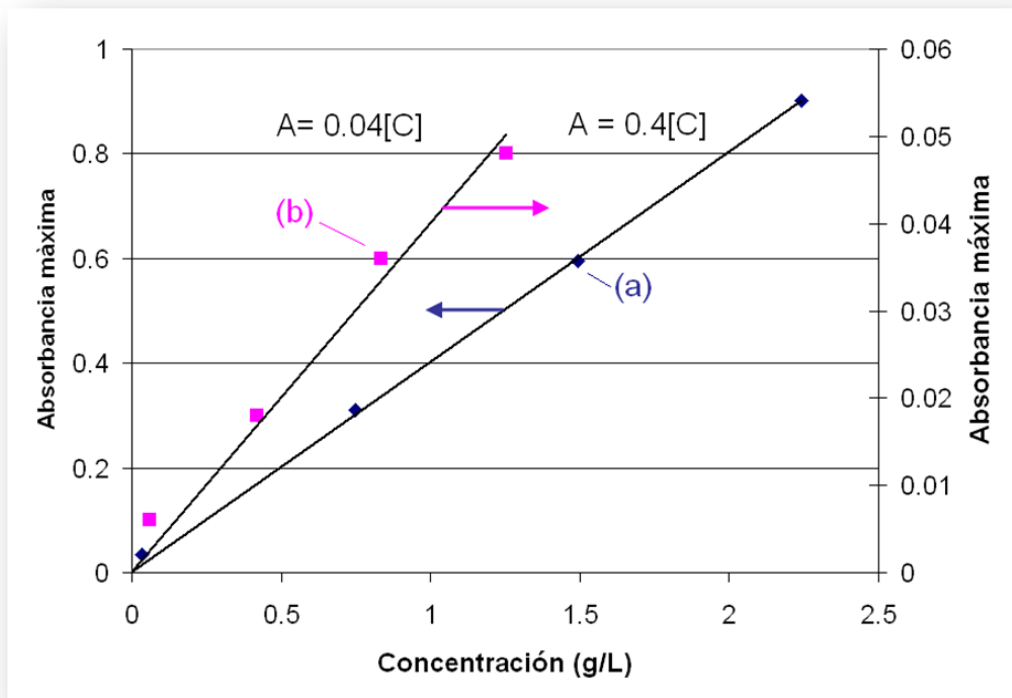


Figura 41. Gráficas de lambert – Beer para: a) Compuesto MZn expresado en gramos de muestra por litro, b) Sal de nitrato de cinc hexahidratada.

En la figura 42 se muestra como la sal de nitrato de samario prácticamente no absorbe en el intervalo de U.V – Vis., mientras que el material compuesto MSm presenta un pequeño hombro a 271 nm, en estos casos no fue posible ajustar los cambios en absorbancia máxima en función de la concentración no a la ley de Lambert – Beer.

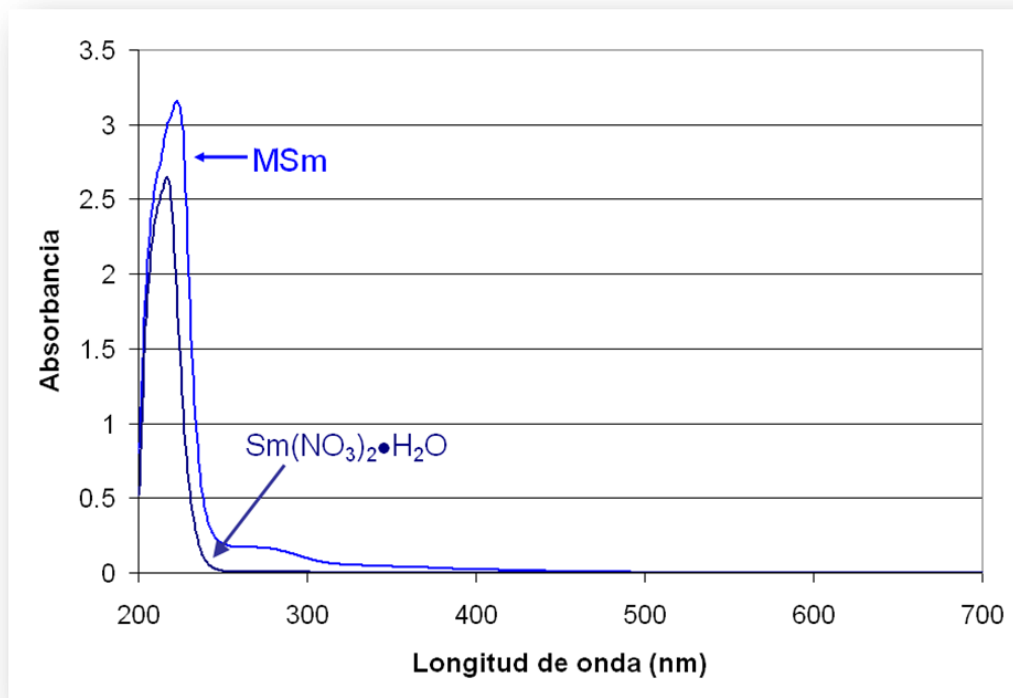


Figura 42. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MSm y el nitrato de Samario hexahidratado.

#### 4.7 Resultados de análisis preliminares de espectroscopia dieléctrica.

Las propiedades eléctricas de la matriz polimérica (PPG) así como también de cada uno de los compósitos obtenidos (tabla 4) fueron evaluadas mediante el Análisis Dieléctrico Dinámico en un amplio intervalo de frecuencias a temperatura ambiente. Mediante esta técnica se obtuvieron mediciones experimentales de la permitividad relativa compleja,  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , a temperatura ambiente en un amplio intervalo de frecuencias. Debemos mencionar que debido a los requerimientos del Analizador Dieléctrico

Dinámico que se utilizó, todas las muestras estudiadas debieron ser disueltas en un solvente formado principalmente a base de etanol, por lo que los resultados obtenidos muestran el comportamiento dieléctrico de cada complejo ión-polímero incluyendo la contribución de dicho solvente, sin embargo para efectos de comparación se obtuvieron resultados importantes que se discuten a continuación.

La parte real de la  $\epsilon'$  está relacionada con la carga eléctrica (principalmente en forma de dipolos eléctricos) en el complejo ión-polímero que oscila de manera simultánea con la variación del campo eléctrico alternante aplicado a dicho complejo, desde un punto de vista energético podemos decir que la parte real está relacionada con el almacenamiento de energía en forma de carga eléctrica [16] cuando los dipolos eléctricos se orientan siguiendo la dirección del campo eléctrico aplicado.

Podemos ver en la figura 43 que para el caso del PPG a medida que la frecuencia se incrementa la parte real,  $\epsilon'$ , disminuye considerablemente, hasta valores de 5.8 a frecuencias del orden de  $2 \times 10^5$  Hz, a frecuencias mayores  $\epsilon'$  sigue disminuyendo pero de una manera menos pronunciada, esto significa que la capacidad de almacenar carga eléctrica disminuye cuando la frecuencia con que se aplica el campo eléctrico externo aumenta. La capacidad de almacenar carga eléctrica en un material dieléctrico como los polímeros dependen del número de dipolos que oscilan de manera simultánea con el campo eléctrico aplicado. Los dipolos eléctricos en un polímero pueden ser permanentes (es decir grupos químicos cuya distribución electrónica no es simétrica) o bien pueden ser dipolos inducidos por acción del campo eléctrico aplicado.

Desde un punto de vista molecular esto significa que a medida que la frecuencia se incrementa, el tiempo respuesta disminuye, este tiempo respuesta es el tiempo necesario para que los dipolos o cargas eléctricas se



muevan siguiendo la dirección del campo eléctrico alternante. Es decir, que a medida que la frecuencia aumenta, las cargas eléctricas o dipolos eléctricos que podrán seguir la variación del campo eléctrico alternante serán aquellos que tienen tiempos respuesta cada vez más cortos (a estos tiempos también se las llama tiempos de relajación).

Los dipolos eléctricos requieren de un tiempo de relajación que depende de la temperatura, y a medida que son más voluminosos requieren de un mayor tiempo para poder moverse siguiendo la dirección del campo eléctrico alternante. Por lo que podemos concluir que a frecuencias bajas (tiempos largos) se están moviendo los portadores de carga más voluminosos y por ende también los de menor volumen (que efectúan movimientos más localizados que requieren tiempos más cortos). Pero cuando la frecuencia se incrementa (el tiempo respuesta se reduce) los dipolos o portadores de carga eléctrica más voluminosos ya no podrán seguir las oscilaciones del campo eléctrico alternante, por lo que podemos decir que a medida que la frecuencia se incrementa los movimiento moleculares son más localizados (ejemplo rotaciones de grupos químicos, vibraciones, etc.).

En la figura 43 podemos ver de manera clara que cuando se adiciona una sal al PPG la permitividad se incrementa, esto es consecuencia de que las interacciones ión-polímero incrementan el número de dipolos, por lo que la capacidad de almacenar carga eléctrica se incrementa, y a medida que se incrementa la frecuencia la  $\epsilon'$  disminuye considerablemente como en el caso del PPG sin sales.

Para el caso de los complejos con  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{CoCl}_2$  podemos observar que en todo el espectro de frecuencias  $\epsilon'$  es mayor que para el PPG solo, este comportamiento es más pronunciado para el  $\text{CoCl}_2$  que para el  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ , esto se puede interpretar como que los dipolos formados en el complejo

$\text{CoCl}_2$ -PPG se mueven con tiempos de relajación menores que los tiempos de relajación de los dipolos formados en el complejo  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ -PPG.

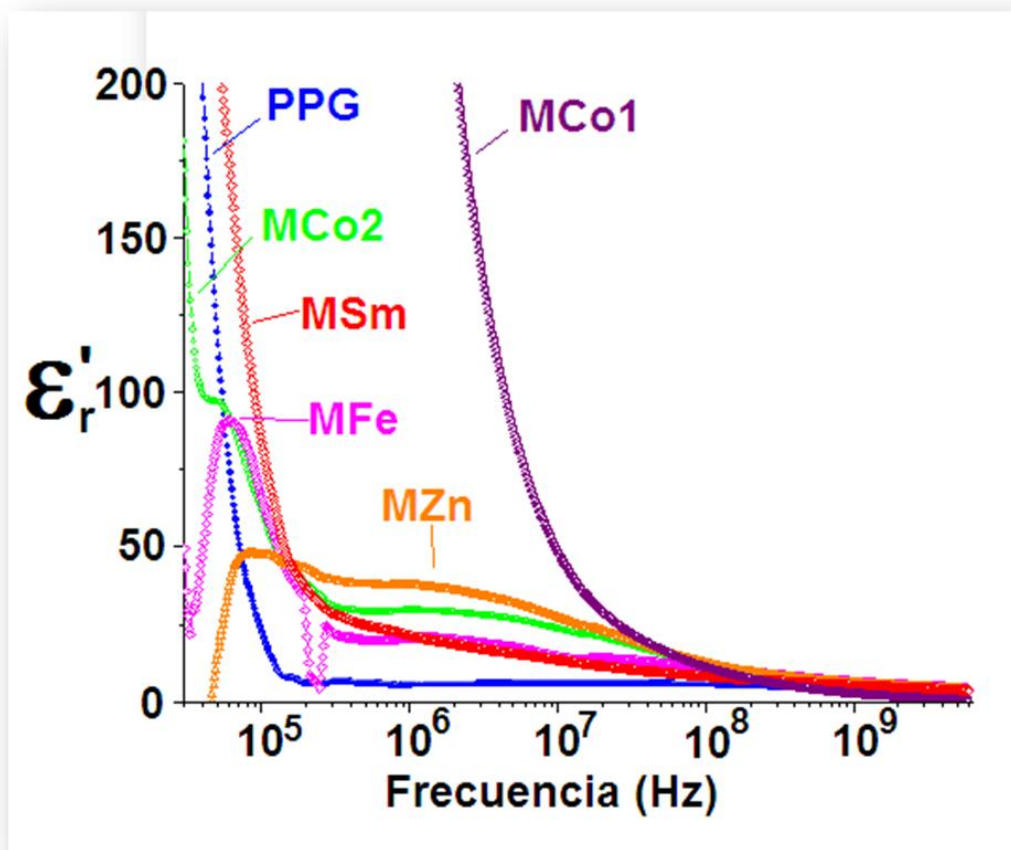


Figura 43. Efecto de las sales en la parte real  $\epsilon'_r$  de la permitividad relativa compleja del PPG.

Para los complejos de PPG con las sales de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , para frecuencias mayores a  $10^5$  Hz, obtenemos valores de  $\epsilon'_r$  que son siempre mayores a la del PPG sin sales, sin embargo las curvas presentan formas distintas a las de los complejos de PPG con las sales de  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{CoCl}_2$ , esto podría deberse a la formación de ciertos dipolos que tienen frecuencias de vibración (o tiempos de relajación) preferenciales a frecuencias entre  $10^5$  y  $10^9$  Hz, sin embargo con estas gráficas no nos es posible identificar cuales y cuantos son los dipolos responsables de que la forma de la curva  $\epsilon'_r$  vs  $f$  para el PPG se modifique de esta manera cuando interacciona con dichas sales. A frecuencias menores a  $10^5$  Hz, para los

complejos PPG con las sales de,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se obtiene una disminución importante de  $\epsilon'$ , esto se puede interpretar como que a estas frecuencias o (tiempos) las cargas eléctricas o dipolos se mueven de una manera irreversible en la muestra, lo que se puede interpretar como una conducción iónica importante y que podría estar asociado a una descoordinación por parte de los iones en el complejo ión-polímero. Para el caso del complejo PPG- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  se obtiene que a frecuencias menores a  $5 \times 10^4$ ,  $\epsilon'$  vs  $f$  aumenta cuando la frecuencia disminuye, sin embargo se obtienen valores de  $\epsilon'$  menores que los de PPG sin sales, esto puede ser debido a que el efecto que tiene el solvente utilizado en las mediciones experimentales (que es a base de etanol) se hace más importante a bajas frecuencias para estas muestras:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

Para todos los casos las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente, y podemos establecer que el complejo ión-polímero podría comportarse eléctricamente como un aislante eléctrico, un semiconductor o bien como un material conductor dependiendo del valor de la magnitud de  $\epsilon'$  la cual depende de la frecuencia. Estos resultados nos permiten ver la potencialidad de los complejos ión-polímero que fueron estudiados en este trabajo de tesis en cuanto a sus propiedades eléctricas.

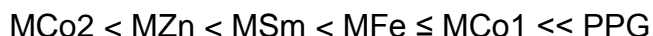
# ***CAPÍTULO 5***

## **5.1 Conclusiones y trabajo futuro.**

Se corroboró mediante termogravimetría que se prepararon cinco materiales compuestos secos de sales inorgánicas ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ) en matriz de poli (propilenglicol) en composiciones cercanas al 50%, el incremento de la transición vítrea determinado por DSC, el corrimiento de las bandas de infrarrojo correspondientes al grupo éter del poli (propilenglicol) y la difracción de rayos – X, demuestran que hay interacciones entre las sales y el polímero como para ser consideradas soluciones sólidas. La difracción de rayos – X de los materiales compuestos, después de cuatro meses de envejecimiento a temperatura ambiente, permiten concluir que solo las soluciones sólidas de cloruro de hierro III y nitrato de samario, son estables, las demás sufrieron la formación de cristales suspendidos en el polímero. La espectroscopía de ultravioleta deja más interrogantes que respuestas. De la misma forma la espectroscopía dieléctrica, indica comportamientos muy diferentes de cada muestra cuando son disueltas en etanol, incluyendo polarizaciones irreversibles a bajas frecuencias.

Se logró, mediante la adición del DMP, la preparación de soluciones sólidas de sales – poli (propilenglicol) en tiempos muy cortos (48 Hrs), en comparación a al tiempo comúnmente reportado en la literatura de aproximadamente 500 Hrs, por lo que se comprueba la hipótesis planteada en este proyecto, satisfaciendo el objetivo.

La presencia de las sales en el polímero, promueve su termodegradación, no siendo recomendable utilizarlas en aplicaciones por arriba de los 140 °C siendo el orden de estabilidad las muestras el siguiente:



En tres de los casos de las muestras, se forman cristales durante el envejecimiento, es necesario hacer más experimentación para explicar las causas del fenómeno y la naturaleza de los cristales formados.

El orden de eficiencia de las interacciones sal – polímero es:  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 > \text{Co}(\text{NO}_3)_2 > \text{FeCl}_3 \geq \text{CoCl}_2 > \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

## 5.2 Trabajo futuro

Hacer más estudios de difracción de rayos X, a los complejos que presentaron una estructura cristalina después de haber transcurrido 4 meses de su elaboración.

Hacer mas estudios con respecto a los complejos que no cumplen con la ley de Beer, utilizando otro solvente diferente al etanol en las disoluciones, para analizar el comportamiento de la grafica con los resultados obtenidos con el nuevo solvente.

Con respecto a lo dieléctrico hacer mediciones experimentales en función de la temperatura y hacer mas mediciones en función de la frecuencia para obtener datos de la permitividad imaginaria  $\epsilon_r''$  reafirmar los valores de la constante dieléctrica  $\epsilon_r'$ , obtener y analizar los valores de la  $\tan\delta$ . Hacer también pruebas de conductividad iónica en estos mismos complejos.

# REFERENCIAS.

1. Popielarz R; Chiang C. K; Nozaki R; Obrzut J, "Dielectric properties of polymer/ferroelectric ceramic composites from 100Hz to 10GHz", *Macromolecules*, **(2001)**, V34, 5910-5915.
2. Kander R. G; Chen Qi-Qi, "Processing and characterization of polymer-based composites for electronic applications:polymer/ceramic composites grain boundary capacitors", *Polymer*, **(1993)**,V34(4), 783-788.
3. Jeevanandam P; Vasudevan S; "Conductivity of a confined polymer electrolyte: Lithium-polypropylen glycol intercalated in layered CdPs<sub>3</sub>", *J.Phys.Chem. B*, **(1998)**,V102(24), 4753-4758.
4. Dissado L.A.; Fothergill J.C.; "Dielectric and Nanotechnology", *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*,V11(5),737-738.
5. Raymond E. Wetton; David B. James; "U.S Patent 4,200,701", **(1980)**.
6. Melchior M; Keul H; Höcker H; "Preparation and properties of solid electrolytes in the basis of alkali metal salts end poly(2,2-dimethyltrimethylene carbonate)-block-poly(ethylene oxide)-block-poly(2,2dimethyltrimethylene carbonate)",*Polymer* **(1996)**,V37(9),1519-1527.
7. Scrosati B; Vicent C.A.; "Polymer Electrolytes: The Key to Lithium Polymer Batteries", *MRS BULLETIN/MARCH* , **(2000)**.
8. L. Garrido, L. Ibarra, C. Marco, "Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos Volumen II, *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC),.primera edición*", Madrid **(2004)**.
9. Liang W; Kuo C; Lin C; Kuo P; "Solid polymer electrolytes.IV, Preparation and characterization of novel crosslinked epoxy-siloxane polymer complexes as polymer electrolytes",*Journal of Polymer Science: Part A :Polymer Chemistry*, **(2002)**,V40, 1226-1235.
- 10.Derand H; Wesslen B; Mellander B;"Ionic conductivity and dielectric properties of poly(ethylene oxide) graft copolymers end-capped with sulfonic acid", *Electrochimica Acta*, **(1998)**, V43,1525-1531.
- 11.Haas O; Cairns J.C; "Electrochemical energy storage", *Annu.Rep.Prog.Chem., Sect.C*,**(1999)**, V95,163-197.

12. Kim D; Ryoo B; Park J; "Study on the Ionic Conductivity and mobility of Liquid Polymer Electrolytes Containing Lithium Salts", *Polymer Journal*, **(1992)**, V24 (6), 509-518.
13. Mohseni M; Wright P.V.; James P.F; "Conduction and electrooptical properties of vanadium-containing polymer electrolytes networks from sol-gel methods with modified poly(ethylene glycol)s and poly(tetramethylene oxide)", *J. Mater. Chem.*, **(1999)**, V9, 1363-1367.
14. L. Garrido, L. Ibarra, C. Marco, "Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos Volumen I", *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). primera edición*, Madrid **(2004)**.
15. Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher, "*Giant Molecules*", John Wiley & Sons, Inc., **(1990)**.
16. Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher Jr., "Introducción a la Química de los Polímeros", *Editorial Reverté*, 2ª Reimpresión **(2002)**.
17. Casanovas J; Armelin E; Liesa F; "La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polímeros Conductores", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **(2005)**, V15(4), 239-244.
18. Sworakowski J; Ulanski J; "Electrical properties of organic materials", *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **(2003)**, V99, 87–125.
19. Callister W.D. Jr; "Materials Science and Engineering", *John Wily & Sons, Inc.*, Sixth Edition, **(2003)**.
20. Goodings E. P; "Conductivity and superconductivity in polymers" ,*Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **(1993)**, V89, 3187 – 3203.
21. Zaengel W.S; "Dielectric Spectroscopy in Time and Frequency Domain for HV Power Equipment, Part I: Theoretical Considerations", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **(2003)**, V19 (5), 5 – 19.
22. Frübing P; "Dielectric spectroscopy", *University of Potsdam Institute of Physics Advances lab experiments*, **(2003)**, 2 – 22.
23. Ku C; Liepins R; "Electrical Properties of Polymers, chemical principles", *Hanser Publisher*, **(1987)**.
24. Mijovic J; Fitz B.D; "Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers", *Novocontrol*, **(1998)**.

25. Paraskevas C.D.; Vassiliou P; Dervos C.T; "Temperature Dependent Dielectric Spectroscopy in Frequency Domain of High-Voltage Transformer Oils Compared to Physicochemical Results", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **(2006)**, V13 (3), 539 – 546.
26. Menguy C; "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique*. D2 310-1.
27. Reyes M.E.; Guerrero C.A.; Méndez U.O.; "Aplicación del cálculo fraccional en el modelado de la viscoelasticidad en polímeros", *Ingenierías*, **( 2005)**, V7(28), 47 - 55.
28. Kenneth W. W.; Kenneth D. G.; Raymond E; "Química General", *Mc Graw Hill*, Tercera Edición , **(1992)**.
29. Smoot, Price, Smith, "Química, Un curso moderno", *Merrill Publishing Co.*, **(1988)**.
30. Maron; Prutton; "Fundamentos de Fisicoquímica", *Limusa*, **(1996)**.
31. Chang R; Collage W; "Química", *McGraw-Hill*, **( 2002)**.
32. Blumberg A.; Pollack S; "A Poly(ethylene Oxide) - Mercuric Chloride Complex", *Journal of Polymer Science: Part A*, **(1964)**, V2, 2499 – 2502.
33. Blumberg A; Wyatt J; "Poly (ethylene oxide) - Mercuric Halide Complexes", *Polymer Letters*, V4, **(1966)**, 653 – 656.
34. Lundberg R.D.; Bailey F.E.; Callard R.W.; "Interactions of Inorganic Salts with Poly(ethylene Oxide)", *Journal of Polymer Science Part A-1*, **(1966)**, V4, 1653 – 1577.
35. Pedersen C.J., "Cyclic Polyethers and Their complex with Metal Salt", *J. Amer. Chem. Soc* , **(1967)**, 89, 7017 - 7036.
36. Pedersen C.J.; "New Macrocyclic Polyethers", *J. Amer. Chem. Soc.*, **(1970)**, V92, 391 - 394.
37. Wissbrun K.F.; Hannon M. J.; "Interaction of Inorganic Salts with Polar Polymers. II Infrared Studies of Polymers -Inorganic Nitrate Systems.", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **(1975)**, V13, 223 - 241.
38. Fenton D.E.; Parker J.M.; Wright P.V.; "Complex of Alkali metal ions with poly (ethylene oxide)", **Polymer**, **(1973)**, V14, 589.



39. Wright P.V.; "Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly (ethylene oxide)", *Br. Polym. J.*, **(1975)**, V7, 319 – 327.
40. Bruce P.G.; "Ion–polyether coordination complexes: crystalline ionic conductors for clean energy storage" *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, **(2006)**, 1365–1369.
41. Przyluski J.; Wieczorek W.; Florjanczyk Z.; "Polymeric Electrolytes-Old Problems and New Approaches", *TTP, Materials Science Forum*, **(1993)** V122, 131 – 148.
42. Bruce P.G.; "Solid State Electrochemistry", *Cambridge*, **(1997)**.
43. Natesan B.; Karan N.K.; Rivera M.B.; "Segmental relaxation and ion transport in polymer electrolyte films by dielectric spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **(2006)**, V352, 5205 – 5209.
44. Liang; Wu; Kou; "Solid Polymer Electrolytes X: Preparation and Characterizations of Polyether–Siloxane, Organic–Inorganic, Hybrid Nanocomposites Complexed with Lithium Perchlorate", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **(2004)**, V42, 1928–1937.
45. Liang, Wu, Kou, "Solid Polymer Electrolytes. VII. Preparation and Ionic Conductivity of Gelled Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene glycol) Diglycidyl Ether Cured with Diamino Poly(propylene oxide)", *Journal of Applied Polymer Science*, **(2004)**, V92, 1264–1270.
46. Tominaga Y; Hirahara S; Asai S; Sumita M; "Ionic conductivity studies of poly(ethylene oxide)–lithium salt electrolytes in high-pressure carbon dioxide", *Polymer*, **(2005)**, V46, 8113 – 8118.
47. Rocco A.M; Fonseca C.P; Pereira R.P, "A polymeric solid electrolyte based on a binary blend of poly(ethylene oxide), poly(methyl vinyl ether-maleic acid) and LiClO<sub>4</sub>", *Polymer*, **(2002)**, V43, 3601 – 3609.
48. Béranger S; Fortier M; Baril D; Armand M.B; "Inducing order in polymer", *Solid State Ionics*, **(2002)**, V148, 437– 441.
49. Silva G.G.; Souza P.P.; Mizher A.J.; Pimenta M.A.; "Amorphous structure of poly(propylene glycol) electrolytes", *Materials Science Forum*, *ttp*., **(2005)**, V480-481, 273-279.
50. D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, "Complex of Alkali metal ions with poly (ethylene oxide)", **Polymer**, 1973, vol 14, November 589.
51. Baril D.; Michot C.; Armand M.; " Electrochemistry of liquid vs. solids: polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, **(1997)**, V94, 35 – 47.

52. Gray F; "Solid polymer Electrolytes, Fundamentals and Technological Applications", *Wiley-VCH*, **(1991)**.
53. Gadjourova Z; Andreev Y; Tunstall D.; Bruce P; "Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes", **(2001)**, *NATURE* , V412(2), 520 – 523.
54. Linford R. G.; "EXAFS studies of polymer electrolytes", *Chemical Society Reviews*, **(1995)**, V24, 267 – 277.
55. Forsyth M.; Meakin P.; MacFarlane D. R.; Bulmee G.; Reid M.; "<sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Plasticization in Solid Polymer Electrolytes", *J. MATER. CHEM.*, **(1994)**, V4(7), 1149 - 1151.
56. Jacob M. M. E.; Hackett E.; Emmanuel P.; Giannelis.; "From nanocomposite to nanogel polymer electrolytes", *J. Mater. Chem.*, **(2003)**, V13, 1 – 5.
57. Jain H.; Thomas J.; Whittingham M.S.; "Solid Electrolytes: Advances in Science and Technology", *MRS BULLETIN/MARCH*, **(2000)**.
58. Rajendran S.; Sivakumar M.; Subadevi R.; "Li-ion conduction of plasticized PVA solid polymer electrolytes complexed with various lithium salts", *Solid State Ionics*, **(2004)**, V167, 335 – 339.
59. Boninia M.; Wiedenmannb A.; Baglioni P.; "Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles", *Physica A* , **(2004)**, V339, 86 – 91

## *LISTA DE FIGURAS.*

Figura 1. Reacción del DMP con las moléculas del agua.

Figura 2. Bandas electrónicas de un material conductor, aislante y semiconductor.

Figura 3. Polímeros heterocíclicos: polipirrol ( $X=NH$ ), polifurano ( $X=O$ ) y politiofeno ( $X=S$ ).

Figura 4. Rangos de conductividad de varios tipos de materiales.

Figura 5. Condensador de placas paralelas (a) separadas por vacío y (b) cuando están presente un material dieléctrico.

Figura 6. Esquema de un dipolo eléctrico generado por dos cargas eléctricas (de magnitud " $q$ ") separadas por la distancia " $d$ "; también se muestra el vector polarización asociado, " $p$ ".

Figura 7. (a) Fuerzas que actúan sobre un dipolo debido al campo eléctrico aplicado, (b) Alineamiento final del dipolo con respecto al campo aplicado.

Figura 8. (a) Polarización, (b) Polarización y (c) Respuesta de dipolos permanentes (flechas) a un campo eléctrico.

Figura 9. Espectro de la frecuencia que muestra la posición de los tres tipos de polarización: electrónica, atómica y de orientación.

Figura 10. Diagrama vectorial de la permitividad compleja relativa, el ángulo  $\delta$  define la pérdida relativa.

Figura 11. Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia del campo eléctrico aplicado, se indican las contribuciones a la constante dieléctrica provenientes de la polarización electrónica, iónica y de orientación o dipolar.

Figura. 12 Voltaje de entrada frente al tiempo, Orientaciones de los dipolos para (a) una polaridad en un campo eléctrico alterno y (b) para la polaridad inversa.

Figura 13. Enfoque molecular del proceso de disolución concebido en tres etapas: Primero se separan las moléculas del disolvente y del soluto (etapas1 y 2). Después se mezclan las moléculas del disolvente y del soluto (etapa3).

Figura 14. Algunos polímeros que puede actuar como un solvente sólido.

Figura 15. Elementos, (marcados mediante sombreado), que forman sales solubles en el Poli (óxido de etileno) (PEO) [40,51].

Figura 16. Representación esquemática de un catión ( $M^+$ ) moviéndose a lo largo de las cadenas flexibles del poliéteres.

Figura 17. Estructura del poli (propilenglicol).

Figura 18. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

Figura 19. Compósitos obtenidos en esta investigación, (a) MCo1, (b) MFe, (c) MCo2, (d) MZn (e) MSm.

Figura 20. Curvas termogravimétricas de las sales hexahidratadas de: a) Cloruro de hierro III, b) Cloruro de cobalto II, c) Nitrato de cobalto II, d) Nitrato de Cinc II y e) Nitrato de samario III.

Figura 21. Curvas termogravimétricas de PPG y los materiales compuestos.

Figura 22. Espectros de infrarrojo del PPG y materiales compuestos.

Figura 23. Espectros de infrarrojo del PPG y materiales compuestos en la región de los grupos hidroxilo.

Figura 24. Espectros de infrarrojo de las cinco sales bajo estudio.

Figura 25. Espectros de infrarrojo, en la región de los grupos hidroxilo, de las sales de Fe y Co comparado con los materiales compuestos correspondientes.

Figura 26. Espectros de infrarrojo, en la región de los grupos hidroxilo, de las sales de Zn y Sm comparado con los materiales compuestos correspondientes.

Figura 27. Espectros de infrarrojo, en la región de los grupos éter, del PPG comparado con los materiales compuestos, las flechas son solo guía visual.

Figura 28. Curvas DSC del PPG y los materiales compuestos, los círculos indican posibles segundas transiciones vítreas.

Figura 29. Difractogramas de rayos – X de los materiales compuestos inmediatamente después de su preparación.

Figura 30. Difractogramas de rayos – X de las muestras: a) MFe y b) MSm cuatro meses después de su preparación.

Figura 31. Patrones de difracción de rayos – X de: a) muestra MCo1 envejecida 4 meses y b) sal de cloruro de cobalto hexahidratado.

Figura 32. Patrones de difracción de rayos – X de: a) muestra MCo2 envejecida 4 meses y b) sal de nitrato de cobalto hexahidratado.

Figura 33. Patrones de difracción de rayos – X de: a) muestra MZn envejecida 4 meses y b) sal de nitrato de cinc hexahidratado.

Figura 34. Espectros de U.V. – Vis. de la muestra MFe ( $C = 0.144 \text{ g/L}$ ) y de la sal de cloruro férrico ( $C = 0.065 \text{ g/L}$ ).

Figura 35. Gráficas de Lambert – Beer de: a) muestra MFe expresada en gramos de compuesto por litro, b) cloruro férrico hexahidratado y c) Muestra MFe expresada en gramos de sal por litro.

Figura 36. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MCo1 y el cloruro de cobalto hexahidratado.

Figura 37. Gráficas de Lambert – Beer para: a) Compuesto MCo1 expresado en gramos de muestra por litro, b) Sal de cloruro de cobalto hexahidratada y c) Compuesto MCo1 expresado en gramos de sal por litro.

Figura 38. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MCo2 y el nitrato de cobalto hexahidratado.

Figura 39. Gráficas de Lambert – Beer para: a) Compuesto MCo2 expresado en gramos de muestra por litro, b) Sal de cloruro de cobalto hexahidratada y c) Compuesto MCo2 expresado en gramos de sal por litro.

Figura 40. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MZn y el nitrato de Cinc hexahidratado.

Figura 41. Gráficas de Lambert – Beer para: a) Compuesto MZn expresado en gramos de muestra por litro, b) Sal de nitrato de cinc hexahidratada y c) Compuesto MZn expresado en gramos de sal por litro.

Figura 42. Espectros U.V. – Vis. de la muestra MSm y el nitrato de Samario hexahidratado.

Figura 43. Efecto de las sales en la parte real  $\epsilon'$ , de la permitividad relativa compleja del PPG.

## *LISTA DE TABLAS.*

Tabla 1. Tipos de soluciones según estado físico de disolvente y soluto.

Tabla 2. Energía libre de Gibbs y el equilibrio.

Tabla 3. Solubilidad de sales en el Poli (óxido de etileno),”+” indica que sí forma complejo y ” –“ que no lo forma.

Tabla 4. Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de las muestras.

Tabla 5. Composición PPG a sal calculada a partir de las curvas termogravimétricas, se reporta también la temperatura inicial de degradación.

Tabla 6. Principales bandas en espectro infrarrojo del PPG y materiales compuestos.

Tabla 7. Principales bandas en espectro infrarrojo de las sales.

Tabla 8. Temperatura de transición vítrea, incremento de la misma y “factor de eficiencia en el incremento de tg de los materiales compuestos.

Tabla 9. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MFe a una longitud de onda de 243 nm y de la sal de origen a 247 nm.

Tabla 10. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MCo1 y de la sal de origen a una longitud de onda de 658 nm.

Tabla 11. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MCo2 y de la sal de origen a una longitud de onda de 515 nm.



Tabla 12. Absorbancias en función de la concentración de la muestra MZn y de la sal de origen a una longitud de onda de 330 nm.