

OBTENCIÓN DE COMPOSITOS DE POLIANILINA CON COPOLIMEROS DE ESTIRENO

González Hernández Alejandra del Carmen (1), David Contreras López (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato] | [adc.gonzalezhernandez@ugto.mx]

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [david.contreras@ugto.mx]

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron copolímeros de estireno con metacrilato de metilo a diferentes concentraciones en peso (1 y 5% con respecto al estireno) mediante un proceso de suspensión vía radicales libres convencionales. Estos materiales poliméricos se utilizaron como matriz para la obtención de compositos con polímeros conductores; en este caso, la polianilina (PANI). Este polímero conductor se sintetizó mediante un proceso de química oxidativa, empleando para el dopaje un sistema con ácido clorhídrico (HCl) a concentraciones de 2.0M y, 2.5M, el agente oxidante fue persulfato de amonio 0.5M en una relación en peso de 1:1. Se evaluó la conductividad por medio de voltaperometría cíclica y espectroscopía de impedancia, con el objeto de determinar el efecto del agente dopante a diferentes concentraciones.

Abstract

In this investigation, copolymers of styrene with methyl methacrylate were synthesized at different concentrations by weight (1 and 5% respect to styrene) via free-radical polymerization suspension process. These polymeric materials were used as matrix for obtaining composites with polyaniline (PANI). This conductive polymer was synthesized by an oxidative chemistry using a system with hydrochloric acid (HCl) at concentrations of 2.0 M and 2.5 M, the oxidizing agent was 0.5 M ammonium persulfate in a weight ratio of 1:1. The conductivity was evaluated by means of cyclic voltaperometry and impedance spectroscopy, in order to determine the effect of the doping agent at different concentrations.

Palabras Clave

Polímeros conductores; Compositos; Polianilina; Copolímero, electroquímica

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de polímeros conductores se ha incrementado debido a sus múltiples aplicaciones en membranas de tipo poliméricas usadas en celdas combustibles, baterías orgánicas, capacitores electrolíticos, visores electrocromáticos, sensores químicos, diodos emisores de luz, aditivos anticorrosivos, prótesis neurológicas y musculares entre otros. [1]

Polímeros conductores

Se consideran polímeros conductores a aquellos polímeros sintéticos capaces de conducir la corriente eléctrica. Estos polímeros deben su conductividad a una propiedad intrínseca del material, los más comunes poseen una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena polimérica. De este tipo de materiales poliméricos son el poliacetileno, polipirrol, politifeno y polianilina (PANI). [2]

Polianilina

La PANI existe en cuatro formas estables: Leucoemeraldina base (forma totalmente reducida), Emeraldina base (Parcialmente reducida), Sal de Emeraldina y Pernigramilina base (totalmente oxidado). Entre los diferentes estados de oxidación de PANI, la sal de Emeraldina es la única que presenta propiedades conductoras. No obstante, la base de esmeraldina puede ser convertida en la sal de Emeraldina, y viceversa por protonación/desprotonación con ácido/base. [3]

La polianilina (PANI) puede ser mezclada con diferentes polímeros sin que se produzca una degradación, aunado a que aporta la conductividad al material resultante de la mezcla con la consiguiente disminución de carga estática y aumento del aislamiento contra radiofrecuencia, mientras que el polímero dieléctrico aporta la resistencia mecánica y/o procesabilidad. Este polímero se puede obtener por síntesis química o electroquímica. Por síntesis química se obtienen tanto en película delgada de manera in situ, como en granel por solución, a diferencia de la síntesis electroquímica. Entre los ácidos más utilizados para dopar la polianilina se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido canforsulfónico (CSA, por sus siglas en inglés), éster fosfato ácido, ácido acético. [4] Los procesos de síntesis de la Polianilina en general son sencillos.

En el presente trabajo, nos centramos en la síntesis del PANI como polímero conductor mediante la oxidación química del monómero de anilina en presencia de persulfato de amonio como iniciador y ácido clorhídrico, HCl como agente dopante, posteriormente se realizaron mezclas con el copolímero de estireno-metacrilato de metilo para la obtención de compositos con la finalidad de observar la variación las propiedades conductoras del composito PANI-Copolímero. Así mismo, se llevó a cabo la síntesis de los copolímeros se estireno vía un proceso de radicales libres.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de copolímeros de estireno

La obtención de los copolímeros de estireno (S) y metacrilato de metilo (MMA) a 1% y 5% en peso respecto al estireno, fue obtenida mediante una polimerización en solución vía radicales libres convencionales (FRP). Para dicha reacción se utilizó un reactor batch y como disolvente tolueno. Los monómeros estireno y metacrilato de metilo, así como el peróxido de benzoilo (BPO) fueron adquiridos de alta pureza (Sigma-Aldrich) y etanol (Grado RA, Merk). En una reacción típica, se realizó un pretratamiento de los monómeros efectuando un lavado utilizando una solución de hidróxido de sodio 1M y agua destilada. Se prepararon mezclas al 1% y 5% en peso de MMA con respecto al estireno, 20 mL (181 mmol). Como molécula iniciadora se utilizó 0.242 g (1 mmol) de peróxido de benzoilo (BPO) grado reactivo y 50 mL de Tolueno de alta pureza $\geq 99\%$ a una temperatura de 80 ± 2 °C. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Batch de 100 mL durante un lapso de tiempo de 2.30 h, al obtener el monómero disuelto en tolueno, se calentó la solución a 150 ± 2 °C por 1 h hasta que obtener 30 mL. Se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente y después se agregó 50mL de etanol para facilitar la purificación del polímero. La solución se agitó para provocar la precipitación; se decantó para eliminar el resto de los disolventes presentes. Posteriormente el copolímero deseado se dejó secar hasta obtener un peso constante. Se determinó el peso molecular mediante la técnica de viscosimetría por medio del viscosímetro de Ostwald y la ecuación de Mark-Howink. Se prepararon disoluciones con las siguientes concentraciones: 0.01 g/ml, 0.005 g/ml y 0.001 g/ml. Finalmente, se mandó a una caracterizar por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (H^1 RMN).

Síntesis de Polianilina

La polianilina se llevó a cabo mediante una polimerización química oxidativa, utilizando un reactor tipo Batch de 150 ml con una agitación magnética a 800 rpm y una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Se adicionaron al reactor 2.59 g (27.8 mmol) de anilina y 50 ml del agente dopante HCl dejando reaccionar con agitación constante durante un periodo de 25 min posteriormente se adicionaron 50 ml de persulfato de amonio 0.5 M para llevar a cabo la reacción por un lapso de 3 h. Repitiendo la metodología anterior variando la concentración de agente dopante a 2 M y 2.5 M. Al concluir con la reacción se separó mediante filtración al vacío y se lavó con agua destilada y etanol dejando secar a una temperatura de 45°C por un periodo de 24 h hasta obtener un peso constante del polímero. Después de obtener el polímero final, se caracterizó por voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia para determinar la capacidad conductora del material obtenido.

Obtención de Compositos

Para la obtención de los compositos se realizaron distintas mezclas de PANI-Copolímero, a las diferentes concentraciones de dopaje y porcentaje en peso del copolímero S-MMA, una vez teniendo estas mezclas, se generó un proceso de homogenización por ultrasonido y después se determinó su capacidad conductora de la mezcla resultante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de los pesos moleculares de los copolímeros se dio por la técnica de viscosimetría. En la **Tabla 1** se muestran el peso molecular viscosímico (M_v) y el peso molecular en peso (M_w) obtenidos mediante esta técnica para las muestras de los copolímeros S-MMA al 1 y 5% en peso del monómero polar.

Tabla 1: Pesos moleculares de los copolímeros

| Material | Peso molecular de viscosidad M_v (g/mol) | Peso molecular M_w (g/mol) |
|------------------------|--|------------------------------|
| Copolímero de S-MMA 1% | 2,912.80 | 3,495.36 |

| | | |
|------------------------|-----------|-----------|
| Copolímero de S-MMA 5% | 10,532.55 | 12,639.06 |
|------------------------|-----------|-----------|

El análisis de resonancia magnética nuclear protónica se realizó en un equipo Bruker equipado con un magneto de 400 MHz, la muestra se disolvió en cloroformo deuterado de la muestra del copolímero estireno-metacrilato de metilo al 5% de un peso molecular de 12,639.06 g/mol que se muestra en la **Figura 1**.

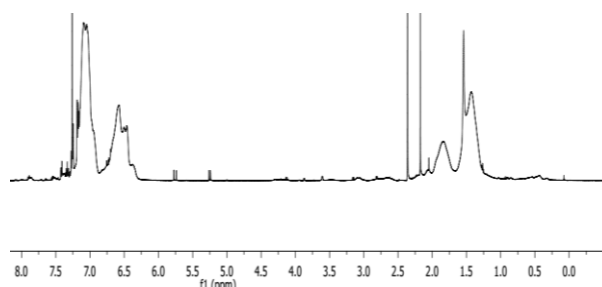


Figura 1. Espectro de resonancia representativo del copolímero de S-MMA 5%.

Se puede apreciar la presencia del grupo aromático en la región de 6.5 a 7.25 ppm, que corresponde al estireno y que se encuentra en mayor proporción al MMA, en la región de 1.25 se encuentran los metilos, en la región de 1.4 a 1.60 ppm los metilenos correspondientes a la cadena principal del polímero formado y en 1.80 ppm el metilo del éster del MMA; evidenciando que se encuentran los picos correspondientes al copolímero.

Voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia

La voltaperometría es una técnica electroquímica en las que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electro activa y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo [6].

El análisis de voltamperometría cíclica se realizó en un potenciostato modelo SP-150 Biologic Science Instruments con Software EC-Lab V10.19, y una celda de tres electrodos a temperatura ambiente, utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo de 0.001 cm^2 , el cual debe pulirse previamente con polvo de alúmina 0.03, 0.3 y $0.5\ \mu\text{m}$, después soncarlo durante 3 min y lavarlo con agua desionizada, se utilizó un electrodo de tipo Ag/AgNO₃, y un contra electrodo un alambre de platino con arreglo en resorte.

Para el análisis voltaperométrico se prepararon soluciones de las PANI obtenidas a 2M y 2.5 M de HCl, se utilizó 0.01 g de PANI en 5 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) en una ventana de potencial de -1 a 1.5 para PANI obtenida a 2.5 M de HCl; y una ventana de potencial de -1 a 2 para la PANI obtenida a 2M de HCl, con la finalidad de observar las características conductoras de PANI obtenidas sin la utilización de un electrolito soporte. En la **Figura 2** se muestra una comparación de los voltaperogramas de las muestras de PANI obtenidas.

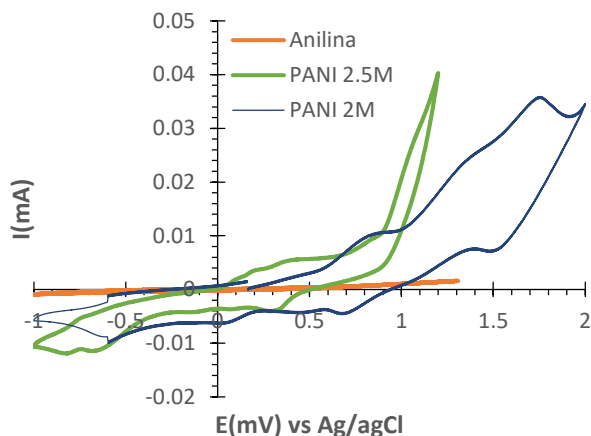


Figura 2. Voltaperogramas de las muestras de PANI y del monómero de anilina.

Como se puede observar el PANI obtenido con una concentración de HCl 2 M genera una buena capacidad conductora mientras que el PANI obtenido con una concentración de ácido mayor no muestra estas características conductoras, probablemente por la alta saturación de los iones cloro que se presenta en la sal, inhibiendo los huecos que se requieren para tener el movimiento de electrones.

El análisis de Espectroscopia e Impedancia se llevó a cabo utilizando la misma celda electrolítica manteniendo en solución el PANI en DMSO dando como resultado los espectros que se muestran en la **Figura 3**. En esta figura se observa claramente que al sintetizar PANI con HCl a 2.5 M aumenta considerablemente su resistencia, en la **Tabla 2** se muestran los datos de conductividad del material calculados.

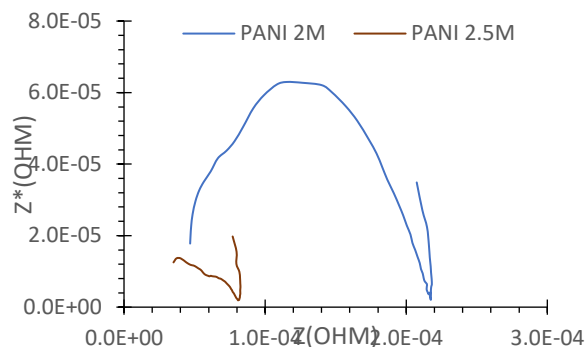


Figura 3. Espectroscopia de Impedancia de las distintas muestras de PANI

Tabla 2. Datos calculados de la conductividad de las muestras de PANI.

| Material | Resistencia | Resistividad | Conductividad |
|------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| PANI- HCl 2M | 1.49×10^{-4} | 5.32×10^{-3} | 187.6507 |
| PANI – HCl 2.5 M | 3.12×10^{-4} | 1.1×10^{-2} | 89.8011 |

De la misma manera se obtuvieron los espectros de impedancia de los compositos para el PANI sintetizado con HCl al 2M PANI-Copolímero (Co) y se calcularon su conductividad los resultados se resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Datos calculados de la conductividad de las muestras de PANI

| Material | Resistencia | Resistividad | Conductividad |
|-------------|-----------------------|--------------|---------------|
| Composito 1 | 4.71×10^{-3} | 0.00168214 | 594.47983 |
| Composito 2 | 7.66×10^{-3} | 0.00273611 | 365.482764 |

*Composito 1: Se refiere a la mezcla del PANI con el copolímero al 1% en peso del monómero polar.

**Composito 2: Se refiere a la mezcla del PANI con el copolímero al 5% en peso del monómero polar.

Como se puede observar en la **Tabla 3** al disminuir la concentración del copolímero disminuye la capacidad conductiva del composito. Estos valores nos indican que estos compositos se comportan como semiconductores, pero son buenos valores debido a que muestran un incremento en su capacidad de conducción.

CONCLUSIONES

En la elaboración de este proyecto se llevó a cabo la síntesis de polímero conductor PANI y logrando observar que disminuyan de manera significativa sus características conductoras si se sintetiza con una concentración de HCl mayores a 2M, así como el agregar un copolímero con características aislantes afecta también a la conductividad del composito conductor.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la Dra. Rosario Galindo y del Maestro Moisés Gutiérrez por proporcionar los equipos y espacio de trabajo utilizado en este Verano de Investigación. Agradecimiento también al Dr. Zeferino Gamiño y al laboratorio de RMN por el apoyo a pruebas de caracterización.

REFERENCIAS

[1] Rangel N. A, Salgado R., García E. & Mendoza A. M (2010). Síntesis, caracterización y análisis matemático de materiales compuestos de poliuretano/polianilina (PU/PANI). (. 6-11).

[2] Sánchez Gabriela, Martínez O, (2013) Estudio de la formación de microbarras de polianilina en función de la concentración de ácido canforsulfónico (1-4)

[3] E. C. Gomes*, M. A. S. Oliveira, Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines (2012) (1-9)

[4] Toribio Fernández Otero. (Diciembre 2003). Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. Revista Iberoamericana de Polímeros, 4, (1-32).