

SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES TIPO FENÍLICOS

Flores Suárez Fernando de Jesús (1), Galindo González María del Rosario (2), Contreras López David (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato] | [fernando.suarez95@outlook.com]

2 [Catedra CONACYT adscrita a la División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato]

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

Resumen

Desde inicios del siglo pasado hasta la actualidad, los polímeros han jugado un papel muy importante en el crecimiento y desarrollo del ser humano. La obtención de dichos materiales con nuevas propiedades es ya una realidad, que se ve reflejada en la obtención de polímeros con capacidades conductoras. La Polianilina, muestra ventajas sobre los demás polímeros conductores debido al bajo costo de producción, fácil preparación y alta actividad electroquímica. El presente trabajo de investigación se basa en la síntesis y estudio de Polianilina y de distintos materiales compuestos (compositos). La Polianilina se obtuvo mediante polimerización oxidativa de anilina mientras que los copolímeros convencionales se obtuvieron mediante polimerización en solución de radicales libres convencionales (FRP). En la matriz copolimérica se dispersó el polímero conductor para obtener el material compuesto. Las caracterizaciones realizadas por voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia mostraron la síntesis de PANI con propiedades conductoras mayores al aumentar la concentración de agente dopante, mientras que los resultados de compositos PANI y copolímero estireno-metacrilato de metilo muestran un decrecimiento en la conductividad al aumentar el porcentaje de metacrilato de metilo en el copolímero matriz del composito, este fenómeno se debe a que el grupo carbonilo se encuentra cercano a la cadena principal lo que limita las capacidades conductoras del composito.

Abstract

From the beginning of the last century to the present, polymers have played a very important role in rise and development of the human being. The obtaining of these materials with new properties is already a reality that is reflected in the synthesis of polymers with conductive capabilities. Polyaniline shows advantage over the other conductive polymers due to its low production costs, an easy preparation and high electrochemical activity. This investigation is based in the synthesis and study of Polyaniline and another different composite materials (composites). Polyaniline was obtained by oxidative polymerization of aniline, and copolymers of styrene were obtained by free-radical polymerization (FRP) in solution. In the copolymer matrix the conductive polymer was dispersed to obtain the composite material. Characterizations realized by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy showed the synthesis of PANI with higher conductive properties at the increase of concentration of dopant agent, the results of PANI composites and styrene- methyl methacrylate copolymer show a decrease at conductivity by increasing the percentage of methyl methacrylate at the matrix copolymer of the composite, this phenomenon is due to the carbonyl group is close to the main chain, that limits conductive capabilities of the composite.

Palabras Clave

Polianilina; Compositos; Radicales Libres; Electroquímica; Copolímeros polares

INTRODUCCIÓN

Hasta hace algunas décadas, aún se creía que los únicos materiales con propiedades conductoras podían ser los metales y semiconductores de naturaleza inorgánica. Sin embargo, desde el siglo pasado se logró sintetizar el primer polímero conductor [1]. El campo de investigación de los polímeros conductores ha ido creciendo y se ha logrado que en la actualidad ya existan cerca de 25 sistemas de polímeros conductores (Ver **Tabla 1**).

Tabla 1. Lista de algunos polímeros conductores [2].

Polímeros Conductores con sus abreviaturas.	
1.	Polipirrol (PPy)
2.	Polianilina (PANI)
3.	Politiofeno (PTh)
4.	Poliacetileno (PAc)
5.	Poliisopreno (PIP)
6.	Polifurano (PFu)
7.	Polibutadieno (PBD)
8.	Poliazuleno (PAZ)
9.	Poli(p-fenileno) (PPP)

El PANI puede existir en diferentes formas basadas en sus estados de oxidación, dichos estados son: pernigranilina base totalmente oxidada, esmeraldina parcialmente oxidada en formas de base o sal y leucoesmeraldina base totalmente reducida [3]. De todas estas, la sal esmeraldina es la que posee las mejores propiedades conductoras y de gran estabilidad electroquímica. Dichas propiedades del PANI no dependen solamente del estado de oxidación en el que este se encuentra, sino también de su estado de protonación o del nivel de dopaje, así como de la naturaleza del mismo. El proceso de dopaje puede ser llevado por un proceso químico, electroquímico o por fotodopaje. Así mismo, posee ventajas de ser de bajo costo el monómero, es sencilla la polimerización y una alta conductividad eléctrica. Sin embargo, su infusibilidad y baja solubilidad en solventes comunes limita sus aplicaciones potenciales, por lo que algunas mezclas con polímeros convencionales (compositos) buscan superar la baja

procesabilidad del PANI, obteniendo un polímero con propiedades electroconductoras del PANI y las propiedades termodinámicas del polímero matriz [4]. El poliestireno (PS) y el poli-metacrilato de metilo (PMMA) son polímeros no conductores que poseen propiedades mecánicas tales como fácil maleabilidad, resistencia mecánica y fácil procesamiento por cualquier tipo de reacción de polimerización.

Este trabajo de investigación se enfocó principalmente a la síntesis del PANI como polímero conductor, por medio de una polimerización química oxidativa y a la obtención de copolímeros estireno-metacrilato de metilo, esto con la finalidad de obtener compositos PANI-copolímeros y medir sus propiedades conductoras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis del PANI

Una reacción típica para la obtención del polímero conductor se realizó utilizando monómero anilina (ANI, Sigma-Aldrich) de alta pureza, solución de persulfato de amonio 0.5M y soluciones 1M y 1.5 M de ácido clorhídrico (HCl) así como un reactor batch de 250 mL. La polimerización oxidativa comenzó adicionando el ANI al reactor, seguido de 50 mL del agente dopante, en este caso el HCl 1M. La solución se mantiene en agitación constante (400 rpm) durante 20 minutos. Pasado el tiempo de agitación se agregaron 50 mL del persulfato de amonio 0.5 M, el cual tiene la función de ser agente oxidante en la reacción. La formación y oxidación del PANI se verificó de manera visual con el cambio de color en la solución incolora-azul-verde esmeralda. La reacción se controló a temperatura ambiente (20°C +-2) y agitación constante (400 rpm). El tiempo de reacción fue de 3 horas, tiempo en el cual el PANI alcanza un valor alto de conductividad. El producto se filtra a vacío y se dan 3 lavados con agua destilada, con la intención de eliminar subproductos y desechos. Por último, se dio un lavado con la solución de agente dopante utilizada. El PANI después de su filtrado mostró una coloración azul marino, misma que al momento que se secó en horno a 50°C por 36 horas adquirió un color verde intenso y también se obtuvo un peso constante del polímero. Dicho procedimiento se repitió una vez más, cambiando a la solución 1.5 M del agente dopante (HCl). El polímero conductor obtenido se caracterizó por medio de la

voltamperometría cíclica con el fin de ver su actividad electroquímica que ayudó al análisis de su capacidad conductora.

Síntesis de copolímeros

La obtención de los copolímeros de estireno (S) y metacrilato de metilo (MMA) a 10% y 15% 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, en un reactor batch se adicionan 150mL de tolueno y se calienta a una temperatura de 80°C. Alcanzada esta temperatura, se agregan al reactor 157 mmol de estireno y 18 mmol de metacrilato de metilo (que corresponde al 10% en peso con respecto al estireno), terminando con la adición de 1 mmol de BPO.

La reacción se llevó a cabo a 80°C a una agitación constante (300 rpm) y se detuvo hasta que se alcanzó un valor de conversión (arriba del 85%) de los monómeros (aprox. 2:30 horas). La solución obtenida se somete a calentamiento con el fin de evaporar la mayor cantidad de tolueno posible. Para separar el polímero de la solución se agregaron 50mL de etanol, volviendo la solución lechosa y precipitando el polímero en el fondo del reactor. Por decantación se elimina la solución tolueno-alcohol y el polímero obtenido se seca en horno a 80°C por aproximadamente 1 hora, tiempo en el cual se obtiene un peso constante. La metodología descrita anteriormente se realizó en una segunda ocasión utilizando 148 mmol de estireno y 27 mmol de metacrilato de metilo (que corresponde al 15% en peso con respecto al estireno).

La determinación de los pesos moleculares de viscosidad (Mv) y en peso (Mw) de los copolímeros se realizó por una técnica de viscosimetría capilar utilizando un viscosímetro de Ostwald número 150 y la ecuación de Mark-Houwink. Los valores de las constantes y pesos moleculares calculados se presentan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Constantes de Mark-Houwink y Pesos moleculares de copolímeros estireno y metilmetacrilato.

Copolímero	α	K (x 10 ³)	Mv (g/mol)	Mw (g/mol)
S-MMA 10%	0.631	33.9	6664.56	7997.47
S-MMA 15%	0.636	31.9	6156.65	7387.98

Obtención de Compositos

Para los compositos se realizaron mezclas en relación peso 1:1 del PANI como polímero conductor a diferentes grados de dopaje (1 M y 1,5 M) y del copolímero obtenido a diferentes porcentajes en peso de metilmetacrilato (10% y 15%). Dicha mezcla se realizó de manera mecánica. Se comenzó adicionado en un vidrio de reloj 0.1g de PANI y 0.1g del copolímero seleccionado, agregando 200 microlitros de tolueno para lograr homogeneizar la mezcla. La mezcla se sonicó durante 5 minutos para obtener una mezcla más uniforme. Dichas tintas se colocaron en vidrios FTO en un área de 1 cm² y se dejaron secar hasta mantener un peso constante del vidrio y el composito impregnado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Conforme a lo presentado en la metodología, se le realizaron pruebas electroquímicas al PANI sintetizado, tales como la voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia, con las cuales se determinaron las características electro conductoras del PANI obtenida en esta etapa. Antes de realizar estas pruebas, se verificó un color verde esmeralda en el polímero obtenido, lo que muestra un estado parcialmente oxidado de la polianilina, por lo que cualitativamente se presenta en su estado con propiedades conductoras [5].

El análisis de voltamperometría cíclica se realizó en un potenciostato modelo SP-150 Biologic Science Instruments con Software Ec-Lab V10.19,

Los resultados de la voltamperometría cíclica para determinar de forma cualitativa las propiedades electroconductoras del PANI se muestran en la

Figura 1. Dichos voltamperogramas se realizaron con 0.01g de muestra de PANI en 10 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) con velocidad de barrido de 20 mV/s y potencial de ventana de -1 a 1.3 V, utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl y como contra electrodo alambre de platino. Se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo de área .001 cm².

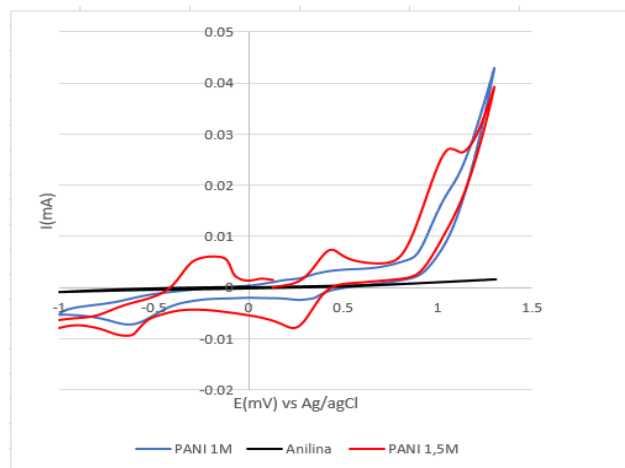


Figura 1. Voltamperograma de las muestras de PANI así como el monómero anilina.

Como se puede observar el voltamperograma negro que corresponde al monómero anilina, no presenta procesos de oxido-reducción, lo que nos muestra que no posee propiedades conductoras. Los dos voltamperogramas siguientes corresponden al resultado del estudio de los materiales sintetizados mediante la polimerización de la anilina con ácido clorhídrico (HCl), que funciona como agente dopante en el medio de la reacción. El voltamperograma azul y rojo muestra dopajes con el ácido a una concentración 1M y 1.5 M respectivamente, donde se muestra una señal de oxidación y reducción características del PANI, en el que se da un indicio que a mayor concentración de ácido muestra un carácter más conductor que el PANI.

Para la determinación cuantitativa de la conductividad eléctrica las muestras de PANI sintetizadas fueron analizadas mediante espectroscopía de impedancia, mediante la obtención del espectro se obtuvieron las resistencias del material esto con el área bajo la curva que muestran los espectros de la **Figura 2**. En la **Figura 2**, se observa claramente que, al aumentar la concentración del agente dopante en la síntesis del PANI, dicha resistencia del material

disminuye considerablemente. Obteniendo las resistencias que ofrece el PANI es posible calcular las resistividades y con ello la conductividad que posee el material.

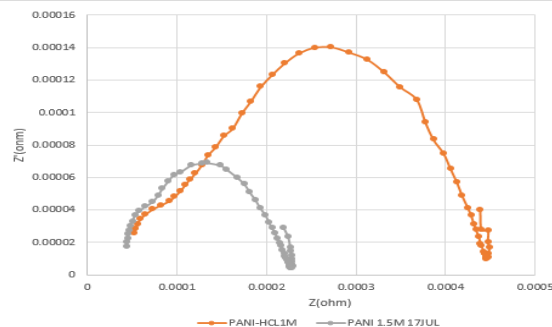


Figura 2. Espectroscopía de impedancia de las muestras de PANI.

Tabla 3. Tabla de conductividades de PANI a diferentes grados de dopaje.

Material	Resistencia (Ω)	Resistividad(Ω* cm)	Conductividad (S/cm)
PANI-HCL 0.5M [6]	3.4×10^{-4}	1.21×10^{-2}	82.43
PANI-HCL 1M	3.21×10^{-4}	1.14×10^{-2}	87.1942
PANI-HCL 1.5M	1.53×10^{-4}	5.44×10^{-3}	183.6065

Como se observa en la **Tabla 3**, al aumentar la concentración de nuestro agente dopante las propiedades conductoras del polímero también aumentan considerablemente teniendo un valor máximo de conductividad de 183.6065 S/cm, considerado un semiconductor, que, de acuerdo con estudios preliminares, optimizando las variables como el tipo de agente dopante y las condiciones de la polimerización se pueda lograr la síntesis de un polímero con un orden mayor en su conductividad.

Para la parte de los composites, se realizó el proceso la espectroscopia de composites en los vidrios FTO donde se realizaron las pruebas para medir sus conductividades. Se prepararon 4 composites los cuales se sometieron a espectroscopía de impedancia para mostrar sus capacidades conductoras. Comparada con el análisis de PANI, dichos composites se trabajaron en 10 ml de electrolito soporte cloruro de potasio

0.1 M y con un área de impregnación en el electrodo de trabajo de 1 cm². Los resultados se muestran en la **Tabla 4**. El Composito 1 fue formado con PANI 1M y copolímero estireno y metacrilato de metilo con 10% en peso con respecto al estireno, el Composito 2 se realizó mezclando el PANI 1.5 M y 10% en peso de metacrilato de metilo con respecto al estireno, el Composito 3 compuesto de PANI 1M y copolímero estireno y metacrilato de metilo al 15% en peso y por último el Composito 4 formado con PANI 1.5M y copolímero con 15% en peso de metacrilato de metilo en estireno.

Tabla 4. Tabla de conductividades de los diferentes compositos obtenidos.

Material	Resistencia (Ω)	Resistividad(Ω*cm)	Conductividad (S/cm)
Composito 1 1M-S-MMA-10%	1.76x10 ⁻²	8.775 x10 ⁻³	113.960114
Composito 2 1.5M-S-MMA-10%	5.31x10 ⁻³	2.655x10 ⁻³	376.6478343-
Composito 3 1M-S-MMA-15%	1.98x10 ⁻²	9.92x10 ⁻³	101.010101
Composito 4 1.5M-S-MMA-15%	7.32x10 ⁻³	3.66x10 ⁻³	273.2240437

Para el caso de los compositos podemos notar que al aumentar el grado de dopaje en la mezcla de PANI aumenta el carácter conductor, pero el aumento del polímero metilmetacrilato en la matriz de estireno genera un aumento en la resistencia, lo que provoca que la conductividad del material disminuya. Este comportamiento puede atribuirse a las características fisicoquímicas que poseen la estructura química del monómero polar metacrilato de metilo, esto debido al grupo carbonilo del dicho monómero se encuentra próximo a la cadena principal ocasionando que el carbonilo como buen grupo electroattractor conserve o atraiga con mayor intensidad densidad electrónica y por esta razón no se propicie una buena conducción al formar el composito.

CONCLUSIONES

La síntesis de la Polianilina como polímero conductor se fue lograda con éxito, teniendo conductividades mayores con el incremento a la concentración de agente dopante. Los compositos con porcentajes de 10% en peso de MMA con respecto a estireno mostraron mejores conductividades que al tenerlo en una mayor concentración en el copolímero.

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. Y un agradecimiento especial a mi Asesor el Dr. David por estar siempre y en todo momento al pendiente del equipo de trabajo, haciendo del verano una experiencia muy grata.

REFERENCIAS

- [1] Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. J. Chem. Soc. Chem. Commun.0(16), pp. 578–80. Doi:10.1039/C39770000578.
- [2] Epstein A. J. (1999). Electrical conductivity in conjugated polymers. Rupprecht, L. Conductive polymers and plastics in industrial applications. 1st ed. Norwich, N.Y: Plastics Design Library, pp.1-9.
- [3] Balint, R., Cassidy, N. and Cartmell, S. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. Acta Biomaterialia,10(6), pp.2341-2353. Doi: 10.1016/j.actbio.2014.02.015
- [4] Ghasemi H, Sundararaj U. (2012). Electrical properties of in situ polymerized polystyrene/polyaniline composites: The effect of feeding ratio. Synthetic Metals. 162(13-14), pp. 1177– 1183. Doi: 10.1016/j.synthmet.2012.04.037.
- [5] Gomes E. C., Oliveira M. A. (2012). Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. American Journal of Polymer Science. 2(2), pp.5-13. Doi: 10.5923/j.ajps.20120202.02.
- [6] Rodríguez J.J. (2017). Polimerización en suspensión de copolímeros de estireno por radicales libres para la formación de compositos de Polianilina. Jóvenes en la ciencia. 3(1), pp. 245-249.