

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO POR RADICALES LIBRES PARA LA FORMACIÓN DE COMPOSITOS DE POLIANILINA

Rodríguez Pizano Jose Josué (1), Contreras López David (2), Fuentes Ramírez Rosalba (2), María del Rosario Galindo González(2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad De Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jj.rodriguezpizano@hotmail.com]

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

Resumen

Una variedad de (co)polímeros de estireno se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en el trabajo presentado en el verano de la investigación científica UG 2016 "Síntesis de copolímeros de estireno con monómeros polares por el proceso de suspensión"; dichos materiales son el punto de partida para obtener los compositos con polímeros conductores, en específico, de polianilina (PANI). La síntesis de PANI se llevó a cabo, mediante una polimerización de química oxidativa a una $T=25\pm 2$ °C, en una solución de persulfato de amonio y se varió la concentración del ácido (HCl, como agente dopante), obteniéndose una variabilidad en la conducción del polímero conductor. La caracterización de este material fue por medio de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia para determinar la capacidad conductora. La espectroscopía de impedancia muestra que a altas concentraciones del ácido, existe una mayor conductividad del material sintetizados, encontrándose que a 1.5 M de HCl, se tiene una conductividad de 209.2 S/cm.

Abstract

A variety of (co)polymers of styrene were obtained according to the procedure described in the work presented in the summer of 2016 UG scientific research "Synthesis of styrene copolymers with polar monomers by suspension process"; such materials are the starting point for obtaining composites with conducting polymers, in particular, polyaniline (PANI). The synthesis of PANI was carried out, by polymerizing of oxidative chemistry at $T = 25 \pm 2$ ° C, in a solution of ammonium persulfate and the acid concentration (HCl, as dopant) was varied, to obtain a variability in the conduction of the conducting polymer. The characterization of this material was through cyclic voltammetry and impedance spectroscopy to determine the conducting ability. Impedance spectroscopy shows that at high concentrations of acid, there is a higher conductivity of synthesized materials and it was found that for 1.5 M HCl, the synthesized material has a conductivity of 209.2 S / cm.

Palabras Clave

Polianilina, Polímero Conductor, Ingeniería Molecular, Copolímeros, Compositos.

INTRODUCCIÓN

La industria química enfocada al área de producción de materiales de naturaleza polimérica ha tenido un gran crecimiento en los últimos años, ya que la demanda de estos materiales ha aumentado considerablemente. Esto se debe a la gran variedad de polímeros que se han obtenido en los últimos años gracias a la ingeniería molecular que ha desarrollado nuevos compuestos poliméricos con propiedades únicas, una de las áreas que cobra gran fuerza en la ingeniería molecular es el área de los polímeros conductores; estos materiales resultan económicamente más accesibles comparándolos con otros materiales como son los metales, de igual manera la aplicación que se les puede dar a este tipo de materiales es muy diversa, tanto como parte de celdas solares orgánicas, membranas de tipo poliméricas usados en celdas de combustibles, elementos electrónicos para el sector automotriz de computo, etc. El efecto de los productos de origen polimérico en una economía es fundamental ya que todos los días consumimos estos productos en múltiples presentaciones ya sea desde el empaque que protege y guarda algún alimento, hasta como material de construcción, para la formación de partes automotrices o aeronáuticas por citar algunos ejemplos. [1]

Un tipo de producto de origen polimérico de gran importancia es el poliestireno (PS), el poliestireno es un tipo de polímero commodities, esta denominación que se le otorga al PS es por la gran producción que se tiene de este material a nivel mundial, tan solo el 7% de la producción mundial de plásticos se debe por la producción de poliestireno y un 10% se atribuye a algunos de sus copolímeros por citar algunos ejemplos se encuentran el ABS, SAN y ASA. [2]

Actualmente la tendencia que sigue la investigación en el área de materiales poliméricos está enfocada en distintas ramas, una de ellas que resulta de gran interés por su aplicación es la obtención de nuevos polímeros con propiedades electro conductoras, este tipo de materiales puede clasificarse como materiales Extrínsecos e Intrínsecos, los materiales extrínsecos se caracterizan por tener una matriz polimérica que soporta otro tipo de materiales generalmente metales que como sabemos tienen propiedades

conductoras por naturaleza pero al mezclarse con un polímero generalmente termoplástico facilita su procesamiento, por otro lado los materiales intrínsecos son materiales poliméricos que por sus características fisicoquímicas pueden conducir la electricidad esto por albergar en su estructura un distribución de dobles enlaces carbono-carbono a lo largo de la cadena por citar algunos ejemplos tenemos al polipirrol, poliacetileno, politiefeno, polianilina.[3]

El poliestireno es un tipo de material termo plástico esto se debe ya que arriba de su temperatura de transición vítrea (T_g) el material se funde lo cual le permite moldearse y al enfriarse debajo de su T_g se endurece adquiriendo la forma de la aplicación deseada, el poliestireno es un material aislante por naturaleza, el estireno material precursor del PS al mezclarse con otro tipo de monómeros mediante una reacción de polimerización obtenemos nuevos materiales llamados copolímeros, estos copolímeros son la unión química de dos o más especies monoméricas distintas, por lo que nuestro material final puede poseer nuevas propiedades y esto resulta benéfico para toda la industria plástica.

Este trabajo se centra principalmente en la síntesis de polianilina (PANI) como polímero conductor y en la síntesis de copolímeros de estireno-Acrilato de butilo (Co1) y estireno-Acetato de vinilo (Co2), esto con la finalidad de obtener un compuesto tipo PANI-Co1 y PANI-Co2, actuando como matrices soporte Co1 y Co2, esto se realizó en vista que PANI a pesar de poseer buenas propiedades conductoras sus propiedades mecánicas no facilitan su procesamiento y muchas veces su aplicación, es por esto que el objetivo de este trabajo fue la obtención de los polímeros previamente mencionados realizando los diferentes compositos PANI-Co1 y PANI-Co2 y así poder determinar las propiedades conductoras que posee el composito.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de copolímeros de estireno

La copolimerización del estireno se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en el trabajo

presentado en el verano de la investigación científica UG 2016 “Síntesis de copolímeros de estireno con monómeros polares por el proceso de suspensión”.

Síntesis de Polianilina

Se utilizó anilina al 99% de pureza (Sigma-Aldrich). La síntesis de la polianilina se llevó a cabo mediante una polimerización química oxidativa de la anilina, esta se realizó en un reactor Batch de 50ml con una agitación magnética a 800 rpm y una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Al reactor se adicionaron 10 ml de una solución de persulfato de amonio con una concentración 0.5 M, seguido de la adición de anilina donde se utilizaron 0.5ml culminando con la adición de 10 ml de ácido clorhídrico como agente dopante. De modo similar, se prepararon diferentes concentraciones (0.5M, 1M y 1.5M), que también se utilizaron para la síntesis de PANI. Así mismo, se preparó una mezcla equimolar de 10 ml de ácido clorhídrico 1M y ácido sulfúrico 1M para llevar a cabo la reacción por un lapso de 3 hrs, al concluir la reacción se lavó con agua destilada y se separó por filtración al vacío dejándolo secar a temperatura ambiente hasta obtener un peso constante. Después de obtener el polímero final se caracterizó por voltamperometriacíclica y espectroscopia de impedancia para determinar la capacidad conductora del polímero.

Obtención de Compositos

Para la obtención de los compositos se realizaron distintas mezclas de PANI-Co1 y PANI-Co2, se tomó como base un gramo de mezcla y se varió la concentración de PANI en la mezcla para la obtención del composito, para esto se formaron compositos con 0.05, 0.01 y 0.005 g de PANI y completando la masa final a un gramo con los dos tipos de copolímeros respectivamente, una vez teniendo estas mezclas pasan por un proceso de homogenización y como paso final se preparan los compositos por medio de disolución para la formación de probetas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

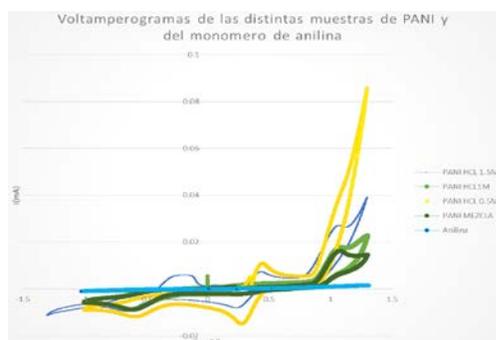
La obtención de la polianilina por esta vía de polimerización resulta simplemente sencilla, de igual manera su proceso de separación no es complejo y no deben de realizarse procesos muy elaborados de purificación. Los resultados de la caracterización fisicoquímica de la polianilina se muestran a continuación; se realizaron estudios de voltamperometriacíclica y espectroscopia de impedancia, donde la voltamperometría es una técnica electroquímica en las que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contienen una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo [4], para fines de este proyecto, el análisis de voltamperometria 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, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de tipo Ag/AgNO₃, El electrodo de trabajo se prepara usando un electrodo con un disco de carbón vítreo de 0.001 cm², el cual debe pulirse previamente con polvo de alúmina de 0.05, 0.3 y 0.5 μm , después sonificarlo por 3 minutos y lavarlo con agua desionizada y como contra electrodo se utilizó un alambre de platino con arreglo en resorte.

Para el análisis voltamperométrico se utilizaron soluciones de las PANI obtenidas con las 3 diferentes concentraciones de HCl, en todos los casos se utilizó una concentración de 0.01g de PANI en 5 ml de dimetilsulfoxido (DMSO) de -1 a 1.3 V (vs ECS) a 0.020 Vs⁻¹, el DMSO se utilizó como medio para la disolución del PANI es importante recalcar que en estas determinación no se tuvo la presencia de un electrolito soporte esto con la finalidad de observar las propiedades conductoras de las muestras de PANI obtenidas. En la **Figura 1** se muestran los voltamperogramas de las muestras de PANI obtenidas.

Como podemos observar, tenemos las voltamperometrías de las distintas muestras de PANI y del monómero de anilina, podemos señalar que el PANI con una concentración de 0.5M de ácido clorhídrico posee un menor carácter conductor que el resto de las muestras, dado que al aumentar la concentración del ácido clorhídrico,

el carácter conductor aumenta y esto lo podemos observar en el comportamiento del espectro, porque la intensidad de la banda se encuentra en un intervalo aproximado de 0.9 a 1.2v, lo que aumenta considerablemente e indica que sus propiedades conductoras también lo hacen, por otra parte, podemos identificar por comparación con el espectro de anilina que este no tiene ninguna propiedad conductora sino hasta llevar a cabo un proceso químico de polimerización.

Figura 1. Voltamperogramas de las distintas muestras de PANI y del monómero de anilina



Por otra parte, se realizó un estudio de espectroscopia de impedancia a las mismas concentraciones de ácido clorhídrico manteniendo en solución el PANI en DMSO, de igual manera se utilizó la misma celda electrolítica para realizar el estudio dando como resultado los siguientes espectros que se presentan en la **Figura 2**.

En la figura anterior, podemos observar claramente que al aumentar la concentración del agente dopante en la síntesis del PANI, la resistencia del material disminuye considerablemente, siendo así, también se puede conocer las resistencias de cada material y con esto determinar la resistividad y calcular la conductividad que posee nuestro material. Estos datos se resumen en la **Tabla 1**.

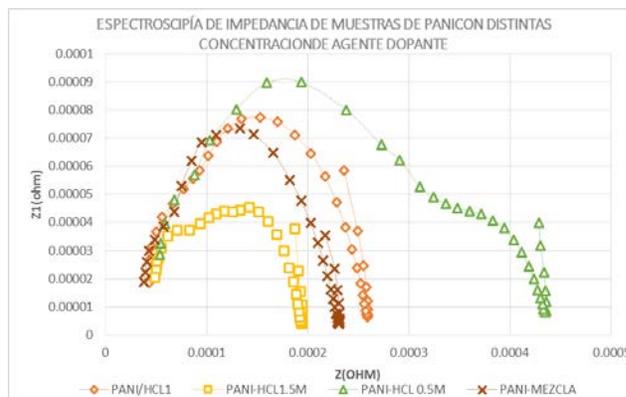


Figura 2. Espectroscopia de impedancia de muestras de PANI con distintas concentración de agente dopante.

Tabla1. Conductividad de los materiales obtenidos

Material	Resistencia (Ω)	Resistividad (Ω)	Conductividad (S/cm)
PANI/HCL0.5M	3.4×10^{-4}	1.212×10^{-2}	82.432
PANI/HCL1M	2×10^{-4}	7.136×10^{-3}	140.135
PANI/HCL1.5M	1.35×10^{-4}	4.781×10^{-3}	209.156
PANI/MEZCLA	1.8×10^{-4}	6.422×10^{-3}	155.705

*La polianilina está referenciada como PANI.

*PANI/MEZCLA se refiere a la mezcla dopante que se utilizó siendo esta una mezcla equimolar de Ácido sulfúrico 1M y ácido clorhídrico 1M.

Como podemos observar de la tabla anterior, al aumentar la concentración del agente dopante las propiedades conductoras del polímero también aumentan considerablemente teniendo como un valor máximo de conductividad de 209.156 S/cm, un valor bastante cercano con los reportados en la literatura (para el caso de la polianilina se tiene un valor máximo de 200 s/cm).

Para el caso de la formación de los composites se realizó el procesamiento anteriormente mencionado en la sección de metodología, estas mezclas se sometieron a un proceso de homogenización que consta de un proceso de trituración uno de molienda manual teniendo como resultado una mezcla totalmente homogénea después de tener esta mezcla en una presentación de polvo fino se prosiguió a la

formación de probetas que nos ayudaran al estudio posterior de sus propiedades mecánicas, estas probetas se realizaron por solución al tener el polvo fino de la mezcla formada se agregó un solvente en este caso fue tolueno se colocó en un molde previamente echo y se permite que el solvente se evapore hasta tener un peso constante y una consistencia rígida.

CONCLUSIONES

La síntesis del polímero conductor PANI se llevó a cabo con éxito, esto es importante señalar, debido a que uno de los factores importantes para la síntesis de dicho material polimérico es la concentración del agente dopante, puesto que, al aumentar su concentración de este, las propiedades conductoras del polímero se ven beneficiadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Héctor Hernández Escoto por facilitar el área de trabajo donde se desarrolló el trabajo experimental así como al Mtro. Fernando de Jesús Amézquita López, la Mtra. Diana Mendoza Olivares y la Q. Odemaris Vallejo Tinoco por la buena disposición al momento de utilizar los equipos del laboratorio de Instrumental “Fernando de Jesús Amézquita López” de la universidad de Guanajuato, de igual manera se agradece el apoyo de la Dra. Rosalba Fuentes y de la Q. Karla técnico del laboratorio de Polímeros y a la Universidad de Guanajuato por apoyar este tipo de proyectos innovadores.

REFERENCIAS

- [1] Juan Pabo Góngora Pérez. (5-Septiembre-2014). La industria del plástico en México y el mundo. Comercio Exterior, 64, 6-8.
- [2] Leonardo Castro Puig. (2 Junio 2011). Los Plásticos en el ámbito mundial . 22/08/2016, de Blog del Programa de Innovación Industrial Sitio web: <https://airdplastico.wordpress.com/>
- [3] Toribio Fernández Otero. (Diciembre 2003). Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. Revista Iberoamericana de Polímeros, 4, 1-32.
- [4] Skoog, D., Holler F. y Nieman, C. Análisis Instrumental. 5ª Ed. España: Mg Graw Hill, 2001. Pags. 214-221.