



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

**Compósitos polianilina/alcohol polivinílico codopados
con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA METALÚRGICA
P R E S E N T A :
ING. JORGE ENRIQUE OSORIO FUENTE

DIRECTOR DE TESIS: DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ

M É X I C O , D . F .

2 0 0 9





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 11 del mes de Junio del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:

"COMPÓSITOS POLIANILINA/ALCOHOL POLIVINÍLICO CODOPADOS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO Y ÁCIDO CANFORSULFÓNICO"

Presentada por el alumno:

OSORIO

Apellido paterno

FUENTE

Apellido materno

JORGE ENRIQUE

Nombre(s)

Con registro:

B	0	6	1	8	8	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS

DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ

DRA. MONICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ

DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

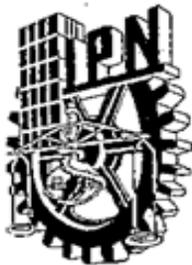
DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 09 del mes de Junio del año 2009, el que suscribe Osorio Fuente Jorge Enrique alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B061884, adscrito a la **Sección de Estudios de Posgrado e Investigación**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Carlos Gómez Yáñez y cede los derechos del trabajo intitulado "Compósitos polianilina/alcohol polivinílico codopados con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico", al **Instituto Politécnico Nacional** para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: enrique.osorio.fuente@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Osorio Fuente Jorge Enrique

NOMBRE Y FIRMA

RESUMEN

En un experimento representativo, se sintetizó mediante polimerización química oxidativa un compósito constituido por polianilina (PANi) y alcohol polivinílico de alto peso molecular (PVA), empleando para el dopaje un sistema codopante formado por ácido clorhídrico (HCl) [1 M] y ácido canforsulfónico (ACS) [1 M], en una relación volumétrica 70:30. Se evaluó la conductividad, con el objeto de determinar el efecto de la adición del ACS como codopante. Asimismo, el material híbrido se caracterizó por las técnicas de espectrofotometría ultravioleta (UV – VIS), infrarroja (FT – IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (ATG). Los resultados obtenidos de conductividad y caracterización se contrastaron con compósitos PANi/PVA en los cuales se empleó cada uno de los dopantes de forma separada, encontrándose que en los materiales compuestos donde se empleó ACS, tanto en forma individual como en conjunto con el HCl hubo un incremento apreciable de la resistividad, lo que se deba probablemente a una interacción química entre el ACS y los grupos hidroxilo del PVA. Se halló que la estabilidad térmica de los materiales compuestos es ligeramente inferior a las de PANi sin soporte, las cuales se sintetizaron para propósitos de comparación, debiéndose esta menor estabilidad térmica a la descomposición conjunta tanto del polímero semiconductor como del polímero matriz aunado a las reacciones de entrecruzamiento que ocurren en este último a altas temperaturas.

En un experimento relacionado, se sintetizó PANi empleando polietilenglicol (PEG) con el objeto de verificar su uso como agente estructurante y evaluar su efecto sobre el peso molecular promedio del polímero semiconductor, hallándose mediante difracción de rayos X que el PEG induce un crecimiento orientado de las cadenas del material. Las imágenes obtenidas por MEB revelaron la formación de estructuras fibrilares de apariencia ramosa de 0.25 – 0.5 micrómetros de longitud y 30 – 50 nm de diámetro. Asimismo, se encontró que el PEG promueve un aumento en el peso molecular de la PANi, al comparar el peso molecular

promedio de la PANi con PEG (55200 g/gmol) con respecto a la PANi sin agente estructurante (37300 g/gmol).

ABSTRACT

In a typical experiment a composite formed by polyaniline (PANi) and water – soluble high molecular weight polyvinyl alcohol (PVA) was synthesized through chemical oxidative polymerization using a codoping system formed by hydrochloric (HCl) [1 M] and camphorsulfonic (CSA) [1 M] acids in a 70:30 volumetric ratio. Conductivity was measured in order to find the effect of the addition of CSA as codoping agent. The composite material was characterized by UV – Vis and infrared absorption spectra, differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Results of characterization of semiconducting materials containing codopants were compared to those containing a single dopant. It was found that the CSA increases remarkably the resistivity on the composites in which it is a dopant or codopant. This increase on the resistivity was addressed to a possible chemical interaction between ACS and hydroxyl groups of PVA. Thermal stability of the composites was found to be somewhat lower than the PANi without PVA matrix synthesized with purposes of comparison, being this thermal instability addressed to the simultaneous thermal decomposition both matrix and semiconducting polymer along crosslinking reactions that take place in the matrix at high temperatures.

In a related experiment, PANi using polyethylene glycol (PEG) was synthesized in order to verify its suitability as structuring agent and to evaluate its effect on the molecular weight of the semiconducting polymer. It was found by X – Ray diffraction that PEG induces an oriented growing of the semiconducting polymer chains. SEM images revealed ramose, fiber – like structures ranging from 0.25 to 0.5 micrometers in length and from 30 to 50 nanometers in diameter. PEG promotes an increase on molecular weight of the polymer as well, which was confirmed through measuring and comparison of molecular weights between PANi with PEG (55200 g/gmol) and PANi without structuring agent (37300 g/gmol).

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas y al Grupo de Análisis de Integridad de Ductos por el apoyo financiero otorgado a través de las becas Institucional, PIFI y GAID, respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
NOMENCLATURA	viii

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos	1
1.2 Justificación	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Objetivo general	5
1.3.2 Objetivos específicos	5

2. ANTECEDENTES

2.1 Los polímeros semiconductores	7
2.1.1 Introducción	7
2.1.2 Síntesis histórica	8
2.1.3 Estructura electrónica	13
2.1.3.1 La hibridación orbital sp^2 , el enlace π y su relación con la estructura electrónica de los polímeros conjugados	13
2.1.3.2 Defectos de carga	21
2.1.4 Dopaje	23
2.1.4.1 El concepto de dopaje desde el punto de vista de los semiconductores orgánicos	23
2.1.4.2 Tipos de dopaje	23
2.1.4.2.1 El dopaje químico y electroquímico p	23
2.1.4.2.2 El dopaje químico y electroquímico n	24
2.1.4.2.3 Dopaje no iónico	26
2.1.4.2.3.1 Fotoexcitación	26
2.1.4.2.3.2 Inyección de carga	26
2.1.4.2.3.3 Dopaje sin óxido – reducción	27
2.2 La Polianilina	27
2.2.1 Introducción: Preámbulo histórico	27
2.2.2 Síntesis de la Polianilina: Polimerización química oxidativa	28
2.2.3 Estructura y propiedades	29
2.2.4 Procedimiento “estándar” de síntesis de PANi conductora	33
2.2.5 Efectos de las variables de síntesis	35
2.2.6 Datos y propiedades notables de la PANi	37
2.3 Compósitos de Polianilina/Alcohol polivinílico	38
2.3.1 Introducción	38

2.3.2 Descripción del estado del arte concerniente al compuesto Polianilina/Alcohol polivinílico	39
2.4 Los ácidos próticos funcionalizados: su uso como dopantes alternativos a los ácidos protónicos. Efecto en la solubilidad de la PANi. Sistemas codopantes.	42
2.5 PANi micro- y nanoestructurada: Síntesis de fibras	45

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Diagrama de flujo experimental	52
3.2 Materiales	54
3.3 Síntesis de Polianilina	54
3.3.1 Descripción de la marcha experimental de síntesis	54
3.3.2 Variantes de materiales sintetizados. Condiciones de operación de la síntesis	56
3.3.3 Recuperación de materiales poliméricos semiconductores sin matriz de PVA	57
3.3.4 Recuperación de materiales poliméricos semiconductores con matriz de PVA	57
3.3.5 Obtención de películas de compósitos semiconductores	57
3.4 Caracterización	58
3.4.1 Medición de resistividad y determinación de la conductividad	58
3.4.1.1 Obtención y acondicionamiento de especímenes	58
3.4.1.2 Colocación de precontactos y contactos	58
3.4.1.3 Medición de resistencia R	59
3.4.1.4 Determinación de la conductividad σ	59
3.4.2 Medición de peso molecular	60
3.4.2.1 Elaboración de soluciones	60
3.4.2.2 Determinación del peso molecular promedio	60
3.4.3 Espectrofotometría UV – VIS y Espectroscopía FT – IR	61
3.4.4 Análisis térmicos. Análisis térmico diferencial y termogravimetría	62
3.4.5 Difracción de rayos X	62
3.4.6 Estudio de morfología: microscopía electrónica de barrido	62

4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

4.1 Conductividad	63
4.2 Peso molecular promedio	65
4.3 Espectrofotometría UV – VIS	65
4.4 Espectroscopía infrarroja	70
4.5 Difracción de rayos X	74
4.6 Estudios térmicos	75
4.6.1 Termogravimetría	75

4.6.2 Análisis térmico diferencial	77
4.7 Caracterización morfológica	79
CONCLUSIONES	84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Polímeros conductores de primera generación.	9
Tabla 2.2 Polímeros conductores de segunda generación.	11
Tabla 2.3 Polímeros conductores de tercera generación.	12
Tabla 2.4 Valores de ancho de banda prohibida para polímeros semiconductores de tercera generación.	19
Tabla 2.5 Condensado de datos y propiedades de la PANi.	37
Tabla 3.1 Materiales empleados en la experimentación, y sus principales características.	54
Tabla 3.2 Variantes de materiales poliméricos semiconductores sintetizados.	56
Tabla 3.3 Condiciones constantes de operación durante la reacción de polimerización.	56
Tabla 3.4 Parámetros del solvente de referencia requeridos por el programa DTS.	61
Tabla 4.1 Valores obtenidos de resistencia, resistividad y conductividad.	63
Tabla 4.2 Valores de pesos moleculares promedio.	65
Tabla 4.3 Longitudes de onda de los picos observados en los espectros UV – VIS para PANi en polvo.	66
Tabla 4.4 Longitudes de onda de los picos observados en los espectros UV – VIS para compósitos de PANi y PVA.	68
Tabla 4.5 Números de onda observados para PANi sin PVA adicionado (figura IV.3).	72
Tabla 4.6 Números de onda observados para los compósitos de PANi y PVA bajo estudio (figura IV.4).	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Proceso para la obtención de átomos de carbono con hibridación sp^2 .	13
Figura 2.2 Átomo de carbono con hibridación sp^2 .	14
Figura 2.3 Modelo para los orbitales de enlace molecular del eteno formados a partir de dos átomos de carbono con hibridación sp^2 y cuatro átomos de hidrógeno.	15
Figura 2.4 El traslapamiento de los orbitales p del eteno que resulta en un enlace π .	16
Figura 2.5 Representación de la combinación de dos orbitales p para formar dos orbitales moleculares π . El orbital molecular (OM) enlazante es el de menor energía. El OM anti – enlace de mayor energía contiene un nodo adicional. Ambos orbitales tienen un nodo en el plano conteniendo los átomos de carbono e hidrógeno.	16
Figura 2.6 Energías relativas de los orbitales σ y π .	17
Figura 2.7 Representación esquemática de las bandas de energía para a) un metal; b) un aislante; c) un semiconductor.	19
Figura 2.8 En el poliacetileno, el aumento en la deslocalización electrónica debida al dopaje produce un cambio drástico en la conductividad. La molécula de poliacetileno sin dopar (arriba) presenta enlaces dobles bien definidos que la hacen ser mala conductora, mientras que las bandas semillenas en la molécula dopada (abajo), ocasionadas por las moléculas de dopante, convierten al polímero en un conductor de electricidad, con valores tan altos de conductividad como 1.7×10^5 mhos/cm.	21
Figura 2.9 Descripción esquemática de los defectos de carga que aparecen en el dopaje del <i>trans</i> – poliacetileno.	22
Figura 2.10 Estructura de la sal esmeraldina protonada.	29
Figura 2.11 Estructura base de la PANi.	29
Figura 2.12 Unidades alternantes de la PANi a) unidad reducida, b) unidad oxidada.	29
Figura 2.13 PANi en su estado completamente reducido.	30

Figura 2.14 Estructura de la PANi cuando el nivel de oxidación (1 – y) adquiere un valor de 0.5.	30
Figura 2.15 Estructura de la PANi con sobreoxidación.	30
Figura 2.16 La polimerización química oxidativa de hidrocioruro de anilina con persulfato de amonio, empleando HCl 1 M como dopante, resulta en la obtención de hidrocioruro de polianilina (esmeraldina) protonada.	34
Figura 2.17 Estructura química de los ácidos protónicos funcionalizados de mayor empleo para la protonación y aumento de solubilidad de la PANi, a) ácido canforsulfónico; b) ácido dodecil benzen sulfónico.	43
Figura 3.1 Diagrama esquemático de flujo del procedimiento experimental.	52
Figura 3.2 Diagrama esquemático de flujo para la caracterización del material.	53
Figura 4.1 Espectrogramas UV – VIS de los polímeros semiconductores sintetizados sin presencia de la matriz de PVA.	66
Figura 4.2 Espectrogramas UV – VIS de los polímeros semiconductores compuestos.	68
Figura 4.3 Espectrogramas IR de a) PANi – HCl, b) PANi – ACS, c) PANi – HCl – ACS, d) PANi – HCl – PEG.	70
Figura 4.4 Espectrogramas IR de los compósitos a) PANi – PVA – HCl, b) PANi – PVA – ACS, c) PANi – PVA – HCl – ACS.	71
Figura 4.5 Difractogramas de a) PANi – HCl y b) PANi – HCl – PEG.	74
Figura 4.6 Termogramas correspondientes a a) PANi semiconductor en polvo y b) PANi semiconductor con matriz de PVA.	75

Figura 4.7 Curvas ATD correspondientes a a) PANi semiconductora en polvo y b) PANi semiconductora con matriz de PVA. Se aprecian las complejas reacciones térmicas que ocurren en esta última.	77
Figura 4.8 Micrografías MEB de a) PANi – HCl y b) PANi – ACS.	79
Figura 4.9 Micrografía MEB de PANi – HCl – ACS.	80
Figura 4.10 Micrografía MEB de PANi – HCl – PEG.	80
Figura 4.11 Secuencia de micrografías MEB del material fibrilado PANi – HCl – PEG, mostrando diferentes aspectos de la estructura.	81
Figura 4.12 Secuencia de micrografías características de los compósitos de PANi y PVA, a) dopaje con HCl, b) dopaje con ACS. Las flechas indican las formaciones individuales de cada polímero.	82
Figura 4.13 Micrografía MEB del compuesto PANi – PVA codopado con HCl y ACS, mostrando gránulos irregulares de PANi alternados con capas laminares de PVA. Se indican las formaciones individuales de cada polímero.	83

NOMENCLATURA

ACS	Ácido canforsulfónico
PEG	Polietilenglicol
PANi	Polianilina
PVA	Alcohol polivinílico
PANi – HCl	Polianilina dopada con ácido clorhídrico
PANi – ACS	Polianilina dopada con ácido canforsulfónico
PANi – HCl – ACS	Polianilina codopada con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico
PANi – HCl – PEG	Polianilina dopada con ácido clorhídrico usando polietilenglicol como agente estructurante
PANi – PVA – HCl	Compósito de polianilina dopada con HCl y alcohol polivinílico
PANi – PVA – ACS	Compósito de polianilina dopada con ácido canforsulfónico y alcohol polivinílico
PANi – PVA – HCl – ACS	Compósito de polianilina codopada con ácidos clorhídrico / canforsulfónico y alcohol polivinílico

Capítulo 1.

Introducción

Justificación

Objetivos

1.1 Introducción

La evolución de los materiales poliméricos ha presentado un avance sumamente significativo en los últimos años, siendo esto substancialmente cierto en el relativamente reciente campo de los polímeros semiconductores. El concepto general de un polímero es el de un material versátil, entendiendo esta versatilidad como la capacidad que tienen los plásticos, en virtud de sus propiedades físico químicas, de ser empleados en una amplia gama de aplicaciones, desde las más generales hasta las que requieren cubrir necesidades muy específicas. De igual forma, se entiende que estos materiales, al igual que sus contrapartes metálicas, presentan una gran ductilidad y maleabilidad, dado que a través de los procesos apropiados los plásticos pueden ser convertidos en una gran diversidad de productos.

No obstante que, en sus inicios, estos materiales encontraron cierta limitación en aplicaciones que requerían de estabilidad mecánica y presentaban condiciones medio ambientales altamente demandantes, actualmente esto ha sido superado, de tal forma que es posible encontrar materiales poliméricos con valores de estabilidad mecánica que superan, inclusive, a la de materiales de uso intensivo como el hierro, cemento o acero, lo que ha conducido a emplear estos materiales en aplicaciones en las que se presentan condiciones de trabajo altamente demandantes. Sirvan como ejemplo de lo anterior el Kevlar®, que se emplea en la manufactura de chalecos anti balas, el Teflón®, polímero que resiste altas temperaturas, y que se emplea generalmente como recubrimiento antiadherente en cacerolas, planchas, textiles, etc., el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), que se emplea para la manufactura de carcasas para aparatos electro domésticos y electrónicos de consumo, así como para partes de colisión para automóvil, por mencionar algunos.

Una de las propiedades asociada a los polímeros, y que no obstante el desarrollo de los polímeros semiconductores continúa siendo comúnmente aceptada es su incapacidad para conducir una corriente eléctrica, lo que significa que estos

materiales son intrínsecamente aislantes, y es por ello su alto uso y consumo en las industrias eléctrica y electrónica, principalmente.

El año de 1977 significó un cambio profundo en esa concepción cuando, por un hecho fortuito, el Dr. Hideki Shirakawa, investigador de la Universidad de Tsukuba, Japón, descubrió que el polímero poliacetileno podía conducir electricidad, presentando una conductividad similar inclusive a la de algunos metales, tales como el cobre o el aluminio. Esto ha dado origen al desarrollo e investigación de materiales con características promisorias para su empleo en aplicaciones muy diversas, encontrándose entre estas la manufactura de pinturas anticorrosivas, electrónica desechable, baterías recargables, paneles para monitores y televisiones, transistores, etc.

Sin embargo, este prometedor panorama se ha visto limitado debido a que los polímeros semiconductores están conformados, en su mayoría, por anillos de naturaleza aromática o alifática, lo que hace a la cadena principal del polímero totalmente inflexible, lo que significa que los métodos de transformación que se emplean generalmente en los polímeros, tales como extrusión, inyección, etc. son absolutamente inaplicables. Adicionalmente, presentan pobres propiedades mecánicas y térmicas. Existen, incluso, materiales poliméricos semiconductores que, al simple contacto con el aire, experimentan un proceso de desdopaje, lo que significa que su conductividad se reduce de tal manera que se convierten en materiales prácticamente aislantes. Este conjunto de características hace que estos materiales no puedan ser procesados para convertirlos en productos útiles, lo que compromete seriamente su aplicación práctica.

La polianilina (PANi), sintetizada en el siglo XIX en Alemania y “redescubierta” como material semiconductor a principios de la década de 1980, es uno de los materiales en los que se ha hecho un especial énfasis en lo que a investigación se refiere, en virtud de diversas propiedades, entre las que se pueden mencionar su facilidad de preparación, facilidad en el dopado, economía en el proceso de síntesis, propiedades electrónicas y eléctricas predecibles, alta conductividad (se han reportado conductividades tan altas como 400 Mhos/cm), entre otras. Sin

embargo, presenta las características no deseables, inherentes en virtud de su estructura química, mencionadas en el párrafo anterior, hecho que ha dado origen a intensas investigaciones orientadas a subsanar estas deficiencias, con el objeto de obtener un material que sea fácilmente procesable por métodos conocidos.

Una de las técnicas más ampliamente difundida para tratar de solucionar el problema de no procesabilidad es la aleación, o *compounding*, de la PANi con polímeros fácilmente procesables, tales como poli metil metacrilato (PMMA), poli etilen tereftalato (PET), poli cloruro de vinilo (PVC), etc. Uno de los casos más interesantes es el uso de alcohol polivinílico (PVA), polímero ampliamente utilizado en la manufactura de pinturas. El objetivo principal que se consigue en la obtención de un material híbrido es conseguir un material que presente las características positivas de la matriz, mientras disminuyen, y en algunos casos desaparecen, las características negativas asociadas al polímero semiconductor huésped. El empleo del PVA durante la síntesis de la PANI resulta en la formación de dispersiones estables, las cuales pueden ser procesadas posteriormente, con cierta facilidad, en forma de películas. Si bien es cierto que la conductividad de la PANi decrece en forma importante, debido al empleo de la matriz inherentemente aislante, la conductividad que se ha conseguido (en el rango de 10^{-2} Mhos/cm) es suficiente para emplear el compuesto PANi/PVA en, por ejemplo, material contra descargas electrostáticas, por lo que podría aplicarse en el blindaje de componentes electrónicos sensibles a dichas descargas.

El problema de insolubilidad se ha tratado de resolver de diversas formas, destacando la obtención de PANi nano estructurada y en otra variante, el empleo de ácidos próticos funcionalizados, que son ácidos orgánicos sulfonados con estructura molecular voluminosa. En el primer caso, las primeras investigaciones empleaban fuertes diferencias de potencial para generar un crecimiento orientado de las cadenas. No obstante el éxito alcanzado, el alto potencial aplicado (en algunos casos, hasta de 20000 voltios), lo que implica un alto costo energético, aunado a las pequeñas cantidades de PANi nano estructurada obtenidas, hicieron que se descartara como un método de valor práctico. Entonces se desarrolló el

método de polimerización interfacial, gracias al Dr. Jiaying Huang, catedrático de la Universidad de California, quien mediante un sistema bifásico formado por un solvente orgánico en la cual se encuentra disuelto el monómero de anilina y una fase acuosa, conteniendo el agente dopante, obtuvo fibras de PANi nano métricas en cantidades apreciables, lo que significó una importante contribución, dado que estas fibras poseen una mayor solubilidad que la PANi sin estructurar y pueden procesarse de tal manera que podrían constituir la materia prima para la construcción de dispositivos de almacenamiento extraíble, conocidos generalmente como memorias USB.

El uso de ácidos próticos funcionalizados (Functionalized Protic Acids, FPA) ha conducido a la síntesis de PANi que es fácilmente soluble en solventes orgánicos de uso común, tales como m – cresol, benceno, tolueno, etc. con lo que es posible formar PANi en solución que puede ser fácilmente procesada. Los FPA que han atraído mayor interés de los investigadores son el ácido canforsulfónico (ACS) y el ácido dodecil benzen sulfónico (ADBS). Estos ácidos, además de actuar como dopantes, disminuyen la forma helicoidal que adquiere la molécula de PANi y aumentan el ángulo de contacto entre ésta y la molécula de solvente, optimizando notablemente la solubilidad, de tal manera que se han llegado a formular, por lo menos a nivel laboratorio, “tintas” de PANi que se han empleado, mediante métodos flexográficos, e inclusive impresoras de inyección de tinta, en la manufactura de circuitos electrónicos.

1.2 Justificación

En la síntesis de la PANi se emplea generalmente ácido hidroclicórico (HCl) como dopante. Se han desarrollado sistemas codopantes, conformados por el HCl y algún FPA, encontrándose una conductividad enriquecida así como buenas características de procesabilidad. Sin embargo, los sistemas codopantes, en específico el sistema HCl – ACS, no han sido evaluados en los compósitos de PANi/PVA, ni se ha determinado el efecto que pueda tener el codopaje sobre las características conductivas, térmicas, y de procesabilidad del material híbrido.

El sistema de polimerización interfacial para la obtención de PANi estructurada desarrollado por el Dr. Huang presenta una desventaja importante: el empleo de solventes orgánicos, los cuales son generalmente altamente tóxicos y contaminantes, por lo que se incurriría indudablemente en graves violaciones a las leyes y legislaciones relacionadas con el manejo y disposición de desechos tóxicos, así como de protección ambiental. Una solución a este problema consistió en el empleo de polietilenglicol (PEG) como molécula directriz. El PEG se emplea como agente surfactante en diversos productos, principalmente cosméticos. En la síntesis de la PANi, se encontró que la molécula de PEG orienta las moléculas del polímero durante el avance de la reacción de polimerización, siendo posible obtener de esta manera un material orientado y la formación de estructuras fibrilares nanométricas. Adicionalmente, el PEG es prácticamente inocuo, tanto para el ser humano como para el medio ambiente. En este caso, no se ha encontrado un estudio que verifique la idoneidad del PEG como agente estructurante de la PANi, ni se ha determinado que efecto tiene sobre el peso molecular del polímero.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Sintetizar PANi mediante polimerización química oxidativa, empleando un sistema codopante HCl [1 M]/ACS [1 M] de tal forma que se obtenga un polímero conductor
- Sintetizar PANi nanoestructurada empleando PEG como agente estructurante.
- Sintetizar el compósito PANi/PVA de tal forma que presente una relativa buena conductividad y flexibilidad mecánica.

1.3.2 Objetivos específicos

- Analizar, comparar y evaluar los efectos de los dopantes HCl y ACS, por separado y formando parte de un sistema codopante, sobre la

conductividad, estabilidad térmica, morfología, y peso molecular de la PANi, sin la presencia de la matriz de PVA.

- Analizar, comparar y evaluar, en el compósito PANi/PVA, los efectos de los dopantes HCl y ACS, por separado y formando parte de un sistema codopante, sobre la conductividad, estabilidad térmica y morfología del material híbrido.
- Verificar la idoneidad del uso del PEG como agente estructurante de la PANi, evaluando los efectos sobre la morfología y peso molecular del polímero. Asimismo, una vez que se haya verificado que con el uso del PEG se obtiene un material polimérico semiconductor nanoestructurado, determinar la conductividad y estabilidad térmica del mismo.

Capítulo 2.

Antecedentes

2.1 Los polímeros semiconductores.

2.1.1 Introducción

Los polímeros o plásticos son materiales que es posible encontrar a lo largo de la vida diaria. Estos materiales se encuentran constituidos por numerosas moléculas que se repiten a intervalos regulares y se encuentran unidas entre sí, formando una cadena muy larga. Existen diferentes tipos de unidades repetitivas, lo que resulta en una casi ilimitada variedad de materiales poliméricos, con propiedades físico químicas inherentes a cada material. Esta amplia gama de propiedades otorga a estos materiales una gran versatilidad, por lo que se les encuentra en diversas aplicaciones, desde juguetes, contenedores, recubrimientos, pinturas hasta usos tan especializados como son partes para automóvil, herramental e incluso en la industria aeroespacial, en virtud de la facilidad de procesarles en cualquier forma que se desee, ya sea una particular, e incluso perfiles tan diversos como tubos, películas, fibras, etc. Otra ventaja de estos materiales es el control que puede tenerse sobre sus propiedades al modificar su estructura química, de acuerdo a necesidades específicas.

Los elementos constitutivos de un polímero son esencialmente carbono e hidrógeno. Adicionalmente pueden encontrarse otros elementos como el nitrógeno, azufre y oxígeno. Ninguno de estos elementos destaca por ser conductor de electricidad, por ello, los plásticos son los materiales aislantes utilizados con mayor frecuencia en la industria eléctrica y electrónica. Debido a esta característica, hablar de materiales plásticos que conducen electricidad hubiera sido, hasta hace poco más de treinta años, completamente absurdo. Sin embargo, el concepto concerniente a estos materiales daría un giro radical a fines de la década de 1970. En 1977, el Dr. Hideki Shirakawa, quien se encontraba trabajando en el Instituto Tecnológico de Tokio, realizaba experimentos relacionados con la obtención de poliacetileno a partir de gas de acetileno. Un estudiante de doctorado bajo su dirección agregó, accidentalmente, una cantidad mil veces mayor de catalizador (vapor de yodo) a la indicada en las instrucciones de síntesis. En lugar del polvo oscuro y opaco esperado, se obtuvo una película

lustrosa, con apariencia similar al aluminio y al mismo tiempo flexible. Al medir la conductividad del material, se encontró que era mil millones de veces mayor a la esperada (100000 mhos/cm), lo que colocaba al material en el rango de conductividad de algunos metales, tales como el magnesio o el hierro [1,2]. Posteriormente, el Dr. Shirakawa, trabajando en conjunto con los doctores Alan Heeger y Alan MacDiarmid de la Universidad de Pennsylvania, realizaron importantes descubrimientos en el desarrollo de estos materiales. En virtud del descubrimiento de los polímeros semiconductores, los tres investigadores recibieron, en el año 2000, el premio Nobel de Química.

Los polímeros conductores constituyen una nueva clase de materiales con propiedades fascinantes, que conducen a nuevas direcciones en la electrónica y la ciencia de polímeros. Estos materiales presentan propiedades electrónicas novedosas, además de la facilidad de procesamiento, una característica intrínseca de los materiales poliméricos. Estas propiedades pueden modificarse mediante cambios químicos y adecuarlas de acuerdo a las necesidades. Estos materiales han inaugurado, por tanto, una nueva era en la investigación de materiales. Las publicaciones científicas, a partir de su descubrimiento, se han incrementado notablemente, no obstante, la comprensión de la naturaleza de estos materiales aún es incompleta y se encuentra en una fase incipiente. Se espera que en un futuro exista un gran avance y desarrollo con estos materiales. Se prevén materiales poliméricos semiconductores compuestos o derivados de los ya conocidos actualmente, los que tendrán propiedades novedosas e insospechadas, con lo que se abre un sinfín de expectativas que, sin lugar a dudas, revolucionarán la ciencia y la técnica.

2.1.2 Síntesis histórica

Los primeros intentos en la obtención de polímeros conductores se realizaron en 1930, con el objeto de prevenir el efecto corona, y consistieron en rellenar una matriz huésped polimérica, construida a partir de polietileno, policloruro de vinilo o polimetilmetacrilato, con un material conductor, generalmente con grafito o un metal dividido finamente, tales como níquel o cobre. La cantidad presente de

material conductor dentro de la matriz huésped varía en un rango comprendido entre el 6 y 40% peso. No obstante, la conductividad del material así obtenido se debe fundamentalmente a la presencia del relleno conductor y no a la matriz huésped, que es en sí misma aislante. Asimismo, la conductividad no es constante, dado que ésta depende fuertemente del contacto que las partículas conductoras mantengan entre sí. El propósito de la obtención de estos “polímeros conductores” fue, en esencia, lograr una sinergia positiva entre las propiedades de ambos tipos de materiales. Los polímeros son materiales que presentan propiedades aislantes, ligereza, flexibilidad, bajo peso e inercia química. Los metales, a su vez, son altamente conductores, presentan fortaleza mecánica, ductilidad, sin embargo, son proclives a la corrosión y pesados. Tomando en consideración lo anterior, la preparación de estos materiales requiere de un estudio detallado para encontrar el balance adecuado entre las necesidades de conductividad con respecto a la propiedades del material obtenido, en virtud de que la presencia de materiales extraños dentro de la matriz polimérica (las cuales se denominan cargas) implica necesariamente el deterioro de fuerza y otras propiedades mecánicas por la incorporación de partículas dentro del mismo. Estos materiales compuestos se denominan **polímeros conductores de primera generación**, aunque, como se ha mencionado, no se podrían considerar como tales en el sentido estricto del término. En la Tabla 2.1, se proporcionan algunos ejemplos de éstos.

Tabla 2.1 Polímeros conductores de primera generación [3]

Matriz huésped	Carga conductora	Compósito
Poliisopreno (caucho)	Polvo de grafito	Caucho conductor
Polietileno en polvo	Polvo de níquel	Polietileno conductor
Policloruro de vinilo en polvo	Polvo de cobre	Policloruro de vinilo conductor
	Tricloruro de cromo o tricloruro de hierro	
Película de poliéster	Polvo de aluminio	Película de poliéster metalizada

El segundo periodo histórico en la historia de los polímeros semiconductores dio inició en 1975, cuando Wright [4] reportó la conductividad eléctrica en polímeros iónicos, lo que atrajo gran interés por parte de la comunidad científica. Desde

entonces, se han preparado diversos polímeros iónicamente conductores (también conocidos como ionómeros o electrólitos poliméricos) para una amplia variedad de aplicaciones, entre las que se pueden mencionar: baterías recargables, celdas de combustible y dispositivos emisores de luz basados en polímero. El mecanismo de conducción en estos materiales requiere la disociación de cargas iónicas opuestas y la subsecuente migración de estos iones entre sitios de coordinación, los que son generados por el lento movimiento de los segmentos de la cadena del polímero. Debido a ello, los polímeros iónicos presentan una baja conductividad y alta sensibilidad a la humedad. Al secarse, estos materiales llegan a convertirse frecuentemente en no conductores [5].

El descubrimiento hecho por Akamatu y colaboradores, en 1954 [6], concerniente al descubrimiento de complejos de transferencia de carga molecular (TC) promovió el desarrollo de polímeros de transferencia de carga, y condujo a hallazgos subsecuentes de superconductividad en complejos moleculares TC realizados por Jerome y colaboradores [7] en 1980, y en fullereno en 1986, por Iqbal y colaboradores [8]. La conductividad en los polímeros TC se origina a partir de la formación de apilamientos segregados de donadores de electrones y moléculas receptoras y un cierto grado de transferencia de carga entre los apilamientos. La existencia de una estructura cristalina bien definida es, por tanto, esencial para la buena conductividad en los complejos TC [5]. A pesar de ser materiales frecuentemente de nula procesabilidad y quebradizos, los polímeros TC han llegado a ser los sistemas orgánicos semiconductores mejor establecidos debido a su amplio uso en las copadoras xerográficas. La mayoría de los polímeros TC, entre ellos el polivinilcarbazol dopado con trinitrofluoroenona, policarbonato dopado con triarilamina y los polisilanos son tipo p. Aunque se han reportado polímeros TC tipo n, la movilidad de los electrones en estos materiales suele ser tres órdenes de magnitud inferior con respecto a los materiales tipo p [9].

Shirakawa, Heeger y MacDiarmid [1] descubrieron en 1977 que la adición de una cantidad de un catalizador Ziegler – Natta al poliacetileno resultaba en cambios dramáticos en la conductividad del material. Se establece, entonces, una relación

entre la estructura – conductividad del material, observándose que las moléculas que presentan estructuras con enlaces dobles y sencillos alternándose a lo largo de la cadena, es decir, sistemas con electrones π conjugados, poseen propiedades electrónicas tales como baja energía de transición, bajos potenciales de ionización y alta afinidad electrónica. Los electrones π ocupan orbitales que se traslapan a lo largo de la cadena del polímero, formando bandas continuas que proporcionan una vía para el transporte de carga eléctrica. El poliacetileno *trans* sin dopar es, de hecho, un semiconductor con una conductividad moderada, del orden de 4×10^{-5} mhos/cm, la cual tiene su origen en el sistema de electrones π deslocalizados [3].

Los polímeros iónicos, polímeros TC y los polímeros conjugados conforman la **segunda generación de polímeros semiconductores**. Estos materiales son también conocidos como “polímeros conductores inherentes” (PCI), debido a su capacidad de conducir sin la presencia de agentes o aditivos. En la Tabla 2.2 se presentan algunos ejemplos de PCI.

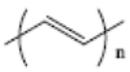
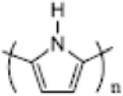
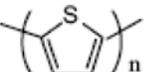
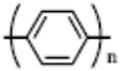
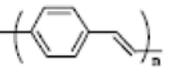
Tabla 2.2 Polímeros conductores de segunda generación [3]

Polímero	Conductividad (mhos/cm)	Origen de la conductividad
Poliazilo	5×10^3	Transferencia de carga entre electrones no enlazantes de nitrógeno y azufre
Poliacetileno <i>trans</i>	4×10^{-5}	Electrones π deslocalizados

La **tercera generación de polímeros semiconductores** está conformada por polímeros no conductores o pobremente conductores con enlaces sencillos y dobles alternados (π conjugados) a lo largo de la cadena y que al ser sometidos a la acción de un agente dopante, se transforman en conductores, dependiendo su conductividad tanto de la naturaleza como del nivel del agente dopante. Las moléculas dopantes pueden ser: a) neutras, las cuales durante el dopado se transforman en especies cargadas; b) iónicas, las cuales provienen de sales iónicas o ácidos próticos fácilmente ionizables. Estas moléculas se disocian en sus iones y es uno de ellos el que participa como contraión del polímero dopado [3].

Estos materiales reciben también el nombre de “metales sintéticos”, debido a que poseen las propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas de un metal mientras que conservan las propiedades mecánicas, de procesabilidad, etc. que se encuentran asociadas comúnmente a un plástico [10]. En la Tabla 2.3, se presentan algunos ejemplos de polímeros semiconductores así como las sustancias empleadas para su dopaje.

Tabla 2.3 Polímeros conductores de tercera generación [5, 11]

Polímero	Estructura	Fecha de descubrimiento	Dopante	Conductividad (mhos/cm)
Poliacetileno		1977	I ₂	10 ³ – 1.7×10 ⁵
Polipirrol		1979	NaBF ₄ , LiClO ₄	10 ² – 7.5×10 ³
Politiofeno		1981	NaBF ₄ , LiClO ₄	10 – 10 ³
Poliparafenileno		1979	AsF ₅	10 ² – 10 ³
Poliparafenilenvinileno		1979	AsF ₅	3 – 5×10 ³
Polianilina		1980	HCl	30 – 200

La alta conductividad que se obtiene en metales sintéticos como el poliacetileno condujo a plantearse la posibilidad de sintetizar polímeros con la conductividad del cobre y la fortaleza del acero. En la práctica, muchos materiales poliméricos semiconductores no han podido aprovecharse en virtud de que son sensibles a la exposición al aire, lo que involucra un desdopamiento del material con el consecuente retorno de éste a su estado no conductor o semiconductor. Actualmente, entre los materiales que han atraído mayor atención por sus potenciales aplicaciones tecnológicas y propiedades físico - químicas se encuentran: polipirrol, poliparafenileno y la polianilina. Con respecto al segundo puede mencionarse que es el material empleado para construir diodos emisores de luz poliméricos, hoy día empleados en la construcción de pantallas planas ultra

delgadas. La polianilina, desde su descubrimiento, ha sido estudiada en forma exhaustiva, debido principalmente a su conductividad moderada y estabilidad medioambiental [12].

2.1.3 Estructura electrónica.

2.1.3.1 La hibridación orbital sp^2 , el enlace π y su relación con la estructura electrónica de los polímeros conjugados.

El modelo que satisface el doble enlace carbono – carbono se basa en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono.

En la Figura 2.1 puede observarse la manera en que se originan los orbitales sp^2 del modelo. El orbital 2s se encuentra físicamente relacionado (hibridado) con dos de los orbitales 2p. Como puede observarse, un orbital 2p queda sin hibridar. Se coloca entonces un electrón en cada uno de los orbitales híbridos sp^2 y un electrón permanece en el orbital 2p.

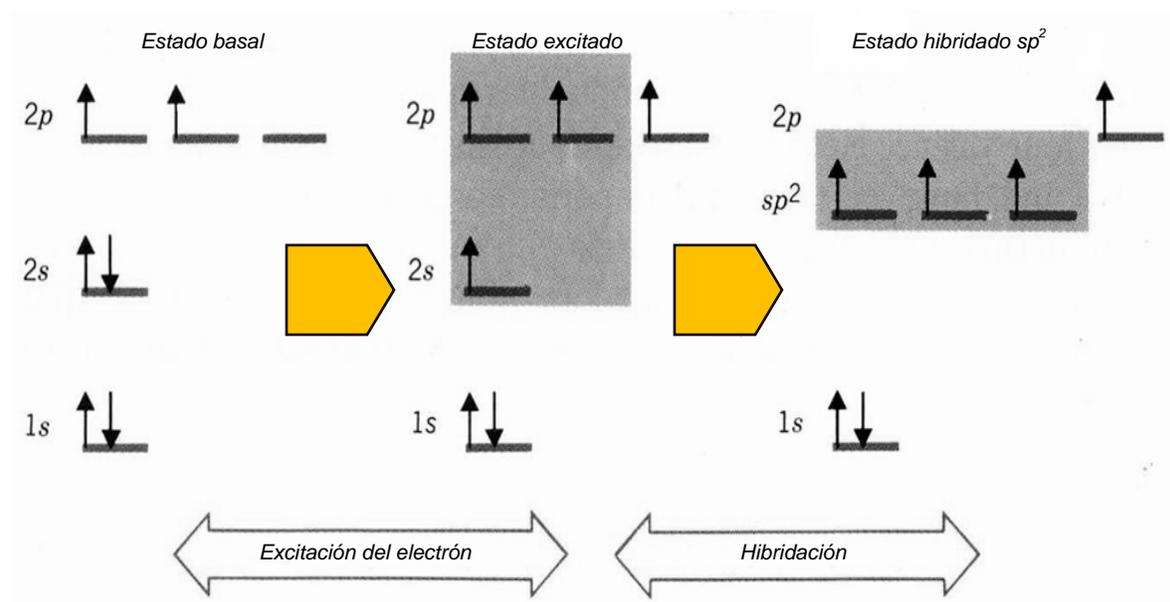


Figura 2.1 Proceso para la obtención de átomos de carbono con hibridación sp^2 [13].

Los tres orbitales sp^2 que resultan de la hibridación son dirigidos hacia las esquinas de un triángulo regular, lo que significa que hay ángulos de 120° entre ellos. El orbital p del carbono que no está hibridado es perpendicular al plano del triángulo formado por los orbitales sp^2 hibridados, tal y como se muestra en la Figura 2.2

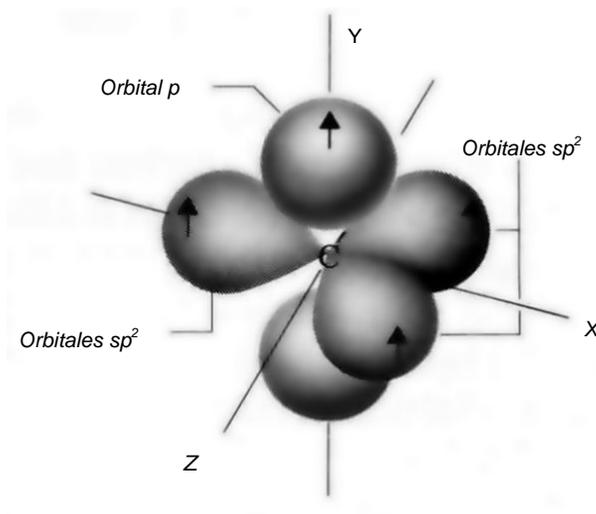


Figura 2.2 Átomo de carbono con hibridación sp^2 [13].

Considerando el modelo para su aplicación en una molécula de eteno, se tiene que dos átomos de carbono con hibridación sp^2 forman un enlace sigma (σ) entre ellos mediante el traslape de cada uno de los orbitales sp^2 . Los orbitales sp^2 restantes de los átomos de carbono forman enlaces σ con cuatro átomos de hidrógeno a través del traslape con los orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno. Los cinco enlaces explican 10 de los 12 electrones enlazantes del eteno, y se denominan estructura de enlace σ . Los ángulos de enlace que pueden predecirse en base a los átomos de carbono con hibridación sp^2 (120° aproximadamente) son muy cercanos a los que se encuentran en la práctica (Figura 2.3).

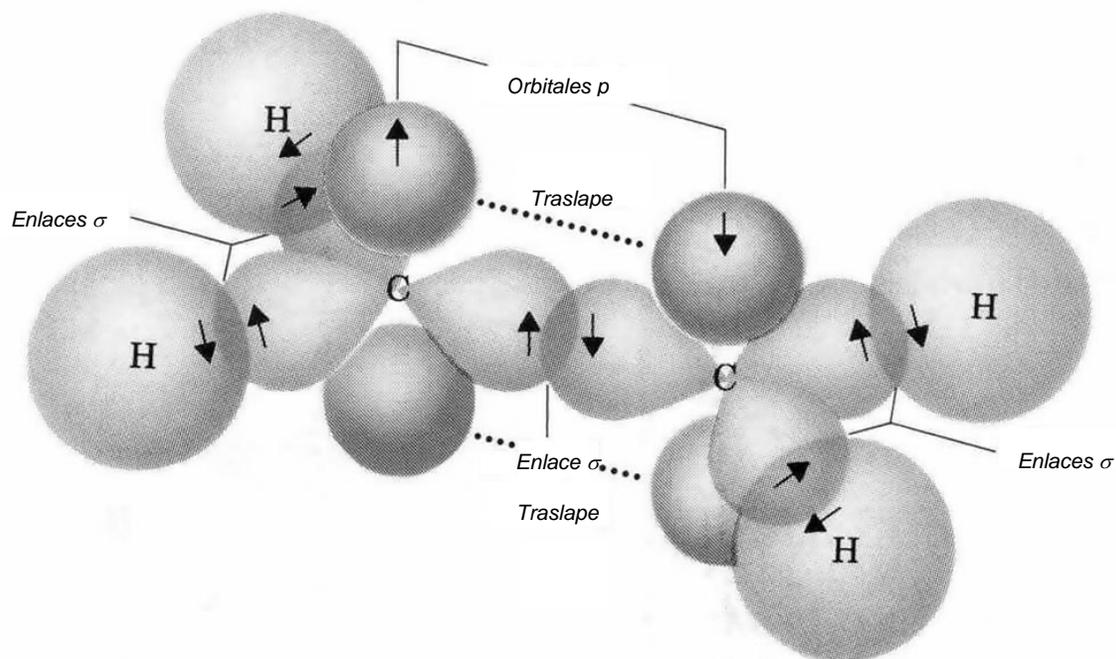


Figura 2.3 Modelo para los orbitales de enlace molecular del eteno formados a partir de dos átomos de carbono con hibridación sp^2 y cuatro átomos de hidrógeno [13].

Los electrones de enlace restantes en el modelo se encuentran localizados en los orbitales p de cada uno de los átomos de carbono. Es posible visualizar mejor como estos orbitales p interactúan uno con otro si se reemplazan los enlaces σ por líneas. Esto se muestra en la Figura 2.4. Puede observarse que los orbitales p paralelos se traslapan arriba y abajo del plano de la estructura σ . El traslape lateral de los orbitales p resulta en un nuevo tipo de enlace covalente, conocido como enlace pi (π). Es notable la diferencia en forma del orbital del enlace molecular del enlace π contrastada con la del enlace σ . Un enlace σ tiene una simetría cilíndrica semejando una línea que conecta los dos núcleos enlazados. Un enlace π tiene un plano nodal que pasa a través de los dos núcleos enlazados.

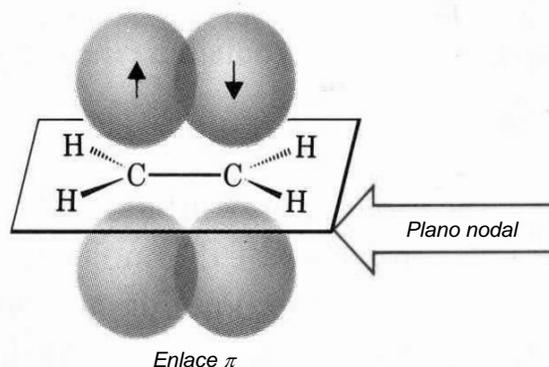


Figura 2.4 El traslapamiento de los orbitales p del eteno que resulta en un enlace π [13]

De acuerdo a la teoría del orbital molecular, tanto los orbitales moleculares π de enlace y anti – enlace se forman cuando los orbitales p interactúan en esta forma para dar origen al enlace π . El orbital de enlace π (Figura 2.5) resulta cuando los lóbulos del orbital p de signos semejantes se traslapan; el orbital de anti – enlace π se forma cuando se traslapan los lóbulos del orbital p de signo contrario.

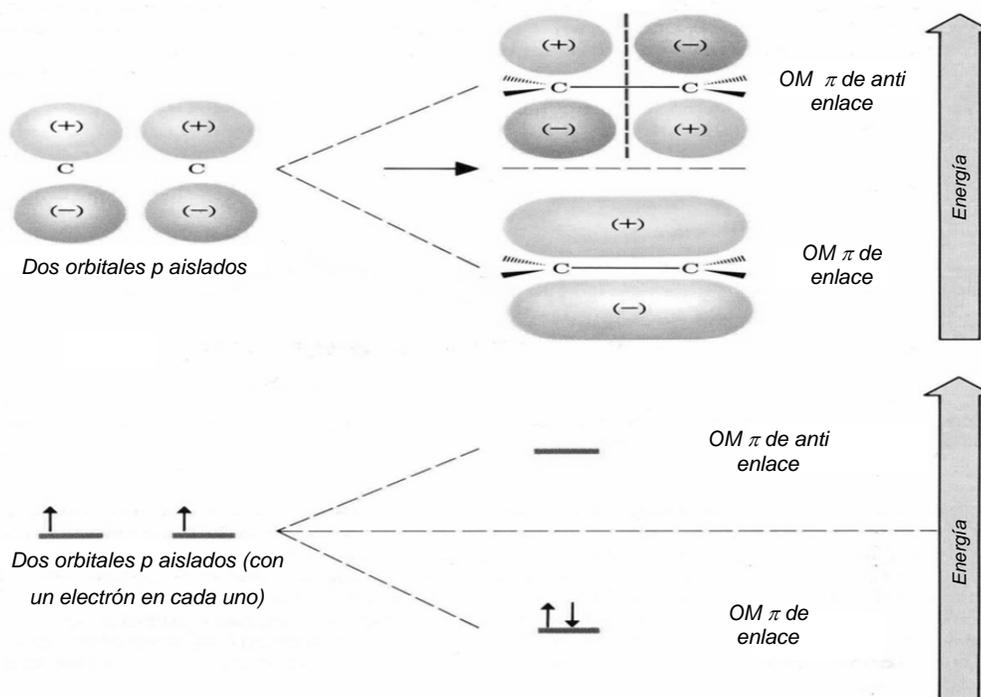


Figura 2.5 Representación de la combinación de dos orbitales p para formar dos orbitales moleculares π . El orbital molecular (OM) enlazante es el de menor energía. El OM anti – enlace de mayor energía contiene un nodo adicional. Ambos orbitales tienen un nodo en el plano conteniendo los átomos de carbono e hidrógeno [13].

El orbital π de enlace es el orbital de menor energía y contiene electrones π con sentidos de giro opuesto en el estado basal de la molécula. La región de mayor probabilidad de encontrar electrones en el orbital π de enlace es en una región que se sitúa generalmente arriba y abajo del plano de la estructura de enlace σ entre los dos átomos de carbono. El orbital de anti – enlace π^* es el de mayor energía, y no está ocupado por electrones cuando la molécula está en el estado basal, por lo que puede ser ocupado, de tal forma que, si la molécula absorbe luz en la frecuencia correcta, un electrón es excitado desde el nivel de menor energía u orbital molecular con mayor grado de ocupación (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) hasta el nivel de mayor energía u orbital molecular con menor grado de ocupación (LUMO, Lowest Occupied Molecular Orbital) El enlace π de anti – enlace tiene un plano nodal entre los dos átomos de carbono.

En resumen, desde el punto de vista de la teoría del orbital molecular, el doble enlace carbono – carbono consiste de dos diferentes tipos de enlace, un enlace σ y un enlace π . El enlace σ resulta del traslape de orbitales con hibridación sp^2 y semeja a un eje enlazando los dos átomos de carbono. El enlace π resulta del traslape lateral de dos orbitales p ; éste tiene un plano nodal que semeja a un orbital p . En el estado basal los electrones del enlace π están localizados entre los dos átomos de carbono, generalmente arriba y abajo del plano de la estructura de enlace σ .

Los electrones del enlace π tienen mayor energía que los electrones del enlace σ . Las energías relativas de los orbitales σ y π (con los electrones en el estado basal) se muestran en la Figura 2.6, donde el orbital σ^* es el orbital de anti – enlace σ [13].

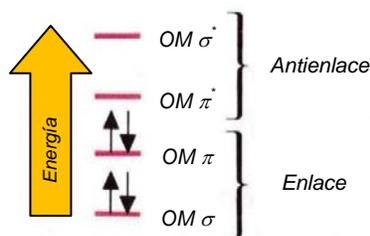


Figura 2.6 Energías relativas de los orbitales σ y π [13].

En los polímeros conjugados, la hibridación sp^2p_z resulta, entonces, en un electrón no apareado por cada átomo de carbono; en el eteno hay, en consecuencia, dos electrones sin aparear, o deslocalizados. Como puede observarse, la conjugación en un polímero conduce, por tanto, a una estructura electrónica formada por múltiples estados discretos de energía, los cuales, al llegar a ser continuos, forman *bandas* [14]. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones, asimismo, la banda puede encontrarse vacía. En los polímeros conjugados, los orbitales de enlace y antienlace π generan bandas de energía, las que se encuentran ya sea totalmente ocupadas (banda $\pi - \pi$) o vacías (banda $\pi - \pi^*$). La banda con mayor grado de ocupación se denomina *banda de valencia*, y la banda con menor grado de ocupación es la *banda de conducción*. Estas bandas se encuentran divididas por una separación energética, originada a partir de la indeterminación de la función de onda en esta zona. Esta separación energética se conoce como *banda prohibida*, siendo el *ancho de banda prohibida* el valor de diferencia energético existente entre las bandas de valencia y la de conducción. Los electrones deben tener cierta energía para ocupar una banda dada y requieren de una cantidad de energía extra para moverse desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Los metales poseen bandas parcialmente llenas, por tanto, la conducción eléctrica sólo puede llevarse a cabo en materiales cuyas bandas tengan un nivel de llenado parcial. En los polímeros convencionales, la banda de valencia se encuentra totalmente llena, además de existir una separación importante entre ésta y la banda de conducción, lo que resulta que estos materiales sean eléctricamente aislantes. En el caso de los semiconductores, las bandas se encuentran ya sea totalmente llenas o vacías, sin embargo, el ancho de banda prohibida es menor en relación al de los materiales aislantes (Figura 2.7) [5, 15].

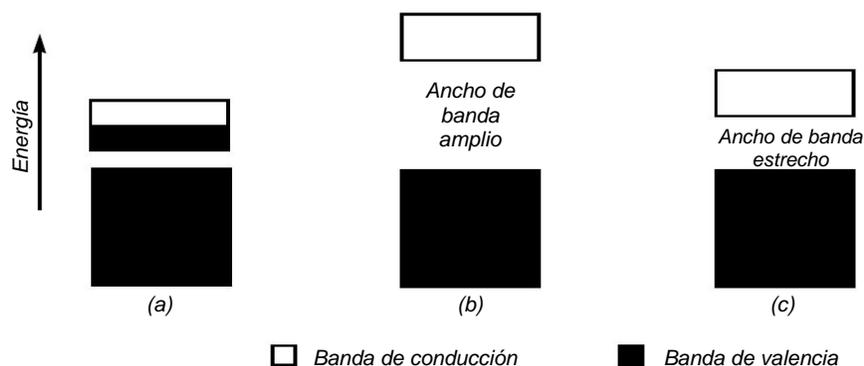


Figura 2.7 Representación esquemática de las bandas de energía para a) un metal; b) un aislante; c) un semiconductor [5].

En la Tabla 2.4 se observan los valores de ancho de banda prohibida para diversos polímeros conjugados semiconductores de tercera generación. Éstos varían desde 1.5 eV para el poliacetileno, hasta 3.2 eV para la polianilina, haciendo a estos materiales ya sea semiconductores o aislantes [5].

Tabla 2.4 Valores de ancho de banda prohibida para polímeros semiconductores de tercera generación [5]

Polímero	Ancho de banda prohibida (eV)
Poliacetileno	1.5
Polipirrol	3.1
Politiofeno	2.0
Poliparafenileno	3.0
Poliparafenilenvinileno	2.5
Polianilina	3.2

La conductividad eléctrica en los polímeros conjugados puede incrementarse en varios órdenes de magnitud mediante el dopaje. El concepto de dopaje, sin embargo, difiere en cierto grado del empleado en los semiconductores inorgánicos, a pesar de ello, el enfoque fundamental es el mismo, a saber, la adición o remoción de electrones, que resulten en la formación de un material rico en electrones (semiconductor tipo n) o con deficiencia de carga negativa (semiconductor tipo p).

La conductividad en un polímero conductor depende primordialmente de la cantidad de agentes dopantes presentes, los cuales modifican la cantidad de electrones en las bandas formadas por el traslape de orbitales. Los dopantes tipo “p”, o receptores de electrones (por ejemplo, I_2 , AsF_5) remueven electrones del orbital molecular con mayor grado de ocupación, por lo que la molécula queda cargada positivamente. Por otro lado, los dopantes “n”, o donadores de electrones (por ejemplo, Na, K) agregan electrones al orbital molecular con menor grado de ocupación, quedando la molécula cargada negativamente. La adición o remoción de cargas ocasionadas por el dopaje produce pares electrón – hueco, que a su vez dan origen a cambios pequeños pero significativos en la posición de los átomos (deformación), lo que resulta en la aparición de “islas” o defectos de carga, que se clasifican en: solitones, polarones y bipolarones. Estas “islas” se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante. Conforme aumenta el nivel de dopado, las “islas” empiezan a traslaparse, lo cual da como resultado la aparición de bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden moverse libremente (Figura 2.8), con lo que el polímero, anteriormente pobre conductor o aislante, se convierte en conductor de carga eléctrica. El cambio en conductividad depende del tipo de dopante usado así como de la concentración de éste. La conductividad puede aumentar si las cadenas del polímero se encuentran orientadas en la dirección del flujo eléctrico. De la misma manera, la conductividad también es afectada por la pureza del polímero. Los cambios inducidos en el material debido al dopado producen, asimismo, transiciones notables, tales como: estado electrónico (semiconductor o aislante a conductor), electrocromismo (cambio de color) y contracción/expansión (cambios volumétricos) [11, 15].

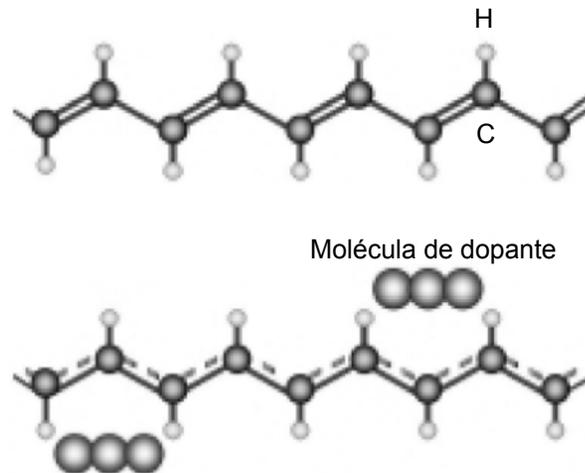


Figura 2.8 En el poliacetileno, el aumento en la deslocalización electrónica debida al dopaje produce un cambio drástico en la conductividad. La molécula de poliacetileno sin dopar (arriba) presenta enlaces dobles bien definidos que la hacen ser mala conductora, mientras que las bandas semillenas en la molécula dopada (abajo), ocasionadas por las moléculas de dopante, convierten al polímero en un conductor de electricidad, con valores tan altos de conductividad como 1.7×10^5 mhos/cm [15].

2.1.3.2 Defectos de carga

La adición de un electrón a la banda de conducción de un polímero conjugado, termina llenando parcialmente ésta creando una carga negativa o radical anión (Figura 2.9 (a)). Similarmente, la remoción de un electrón de la banda de valencia resulta en una carga positiva, o radical catión. Estas cargas, creadas por la adición o remoción de electrones, se denominan polarones (Figura 2.9 (b)) [16]. La formación de estos defectos de carga ocasiona la inyección de estados discretos de energía desde la parte inferior de la banda de conducción hacia la parte superior de la banda de valencia dentro de la banda prohibida. El bipolarón (Figura 2.9 (c)) es ocasionado por la adición o remoción de un segundo electrón en una cadena en la cual ya existen polarones o mediante la dimerización de dos polarones. Este defecto de carga disminuye la energía total de la molécula al disociarse en dos estados degenerados de energía denominados solitones (Figura

2.9 (d)). Los solitones se forman en polímeros que poseen estados basales de energía degenerados. Los polímeros semiconductores de tercera generación carecen de estados basales de energía degenerados, por tanto, no hay formación de solitones en estos materiales [5]. La población de los defectos de carga (polarones, bipolarones y solitones) aumenta al incrementarse el nivel de dopaje. A altos niveles de dopaje, los polarones localizados, bipolarones o solitones cercanos a los iones individuales de material dopante podrían traslaparse, conduciendo a la formación de nuevas bandas de energía entre las bandas de conducción y valencia e inclusive traslapando éstas. Entonces, los electrones pueden fluir a través de estas nuevas bandas [5].

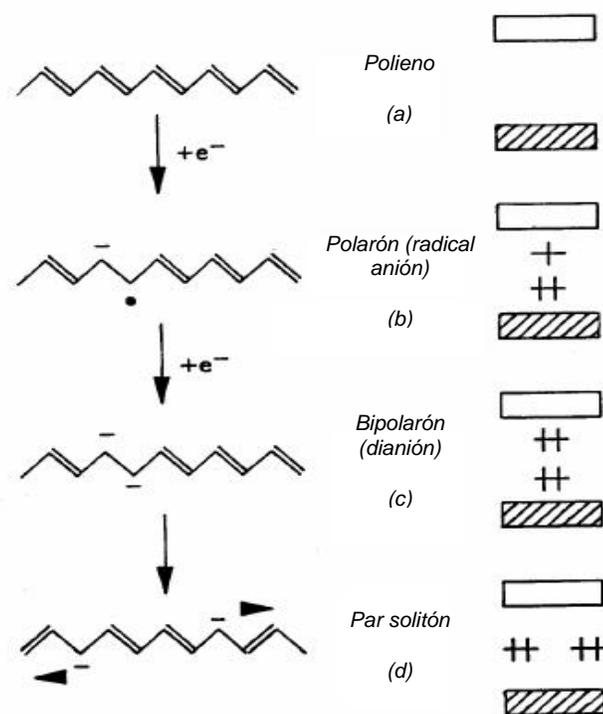


Figura 2.9 Descripción esquemática de los defectos de carga que aparecen en el dopaje del *trans* – poliacetileno [17].

La conductividad total de los polímeros conductores debería constar, inicialmente, de contribuciones de los transportes de electrones al interior y entre las cadenas, así como entre dominios [17]. Los procesos de transporte electrónico y su naturaleza no han sido comprendidos aún completamente, existiendo gran debate al respecto. Sin embargo, se han podido dilucidar algunos de los factores que

influyen en la conductividad, siendo el más evidente y obvio el proceso de dopaje. Otros factores son, como se mencionó anteriormente, la orientación de las cadenas, el grado de cristalinidad y la pureza del polímero conjugado.

2.1.4 Dopaje

2.1.4.1 El concepto de dopaje desde el punto de vista de los semiconductores orgánicos.

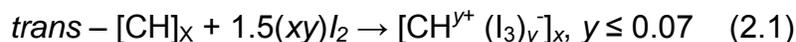
Una de las particularidades más significativas del dopaje en los polímeros conjugados es que es reversible, lo que significa que el material puede desdoparse sin degradación alguna de la cadena principal del polímero. Ambos procesos, el dopaje y desdopaje, que involucran contraiones del dopante, los cuales estabilizan el estado de dopado, pueden llevarse a cabo ya sea química o electroquímicamente. También se conocen métodos que no usan iones como dopantes. Es posible obtener fácilmente, mediante un control cuidadoso del nivel de dopado, una conductividad comprendida entre el estado no dopado (aislante o semiconductor) y el totalmente dopado (altamente conductor). Es posible, asimismo, obtener mezclas conductoras de un polímero conductor en su estado dopado con un polímero convencional (aislante), y ajustar su conductividad variando la cantidad las proporciones relativas de cada uno de los componentes [10]. Es decir que, el dopaje en los materiales orgánicos permite, además de un diseño versátil, la adecuación de las propiedades eléctricas, electrónicas ópticas, magnéticas de acuerdo a las necesidades y requerimientos particulares de la aplicación en la cual se pretendan emplear.

2.1.4.2 Tipos de dopaje

2.1.4.2.1 El dopaje químico y electroquímico p

La totalidad de los polímeros conductores son susceptibles de someterse a un dopaje de óxido – reducción (redox) “n” o “p”, ya sea por métodos químicos o electroquímicos. Durante estos procesos cambia el número de electrones asociados a la cadena principal del polímero.

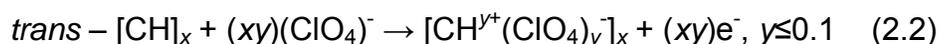
El dopaje “p” se lleva a cabo oxidando parcialmente la cadena principal del polímero conjugado. Un ejemplo típico es la oxidación química del *trans* – acetileno con yodo. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La oxidación va acompañada de un incremento en la conductividad inicial del material, desde $\sim 10^{-5}$ mhos/cm hasta $\sim 10^3$ mhos/cm. Si el polímero se encuentra orientado antes del dopaje, se obtienen mayores conductividades. Se han reportado conductividades tan altas como 10^5 mhos/cm, medidas en forma paralela a la dirección de orientación [18]. En la cadena principal se deslocaliza aproximadamente un 85% de la carga positiva en alrededor de 15 unidades CH, lo que da origen a un solitón positivo.

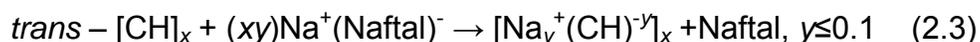
El dopaje “p” electroquímico se realiza sumergiendo una película del polímero en su estado no conductor en una solución electrolítica altamente oxidante. La oxidación del *trans* – poliacetileno en forma de película, sumergido en una solución de perclorato de litio LiClO_4 disuelto en carbonato de propileno, proporciona el ejemplo más característico. La terminal positiva de una fuente de corriente directa de alto voltaje se coloca en el material y la terminal negativa a un electrodo de trabajo también inmerso en la solución [10].

Entonces, la reacción que se lleva a cabo es:



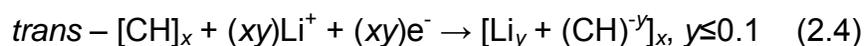
2.1.4.2.2 El dopaje químico y electroquímico *n*

La reducción o dopaje “n” de la cadena principal del polímero conjugado implica el uso de agentes fuertemente reductores, entre los que pueden citarse hidruros, naftalidas y amalgamas de metales alcalinos. Considerando nuevamente el *trans* – poliacetileno, y empleando como agente reductor naftalida de sodio, se tiene que:



Mediante este procedimiento se insertan electrones en el sistema de anti – enlace π^* . La conductividad se incrementa desde $\sim 10^{-5}$ mhos/cm hasta $\sim 10^3$ mhos/cm [10].

La reducción electroquímica se lleva a cabo sometiendo la película del material a la acción de una solución electrolítica reductora. Nuevamente, en el caso del *trans* – poliacetileno, se tiene LiClO_4 disuelto en tetrahidrofurano. A la película de polímero sumergida en esta solución se le coloca la terminal negativa de una fuente de corriente directa de alto voltaje y la terminal positiva se conecta al electrodo de trabajo. La reacción es:



El dopaje que implica ya sea la oxidación o reducción de la cadena principal, provoca que se introduzcan iones de contra dopado en la cadena principal, a fin de estabilizar el estado dopado. En cada caso es posible obtener las firmas espectroscópicas de los defectos de carga, empleando técnicas espectrofotométricas tales como ultravioleta – visible o infrarrojo, las cuales se emplean habitualmente en la caracterización del material [10].

Es importante mencionar que los polímeros conjugados con dopaje tipo “p” son, en su mayoría, medioambientalmente estables e incluso, se han llegado a comercializar y aplicar en diversos dispositivos electrónicos. No obstante, en el caso de los polímeros semiconductores con dopaje “n”, la inestabilidad de los aniones orgánicos, y en especial los carbaniones, ocasiona que éstos sean oxidados fácilmente en contacto con aire o agua. Un polímero rico en electrones reaccionará inmediatamente con el oxígeno, el cual desdopa y reoxida el material a su estado base o neutro., Así, el dopaje “n” o reducción química debe realizarse en presencia de un gas inerte (generalmente, argón). El proceso electroquímico, debido a la mayor dificultad de extraer el oxígeno de un solvente contenido en un matraz sellado, es poco usado en la investigación [19].

La obtención de polímeros tipo “n”, estables ambientalmente, es la siguiente etapa a superar, con el objetivo de llegar al posible diseño y fabricación de dispositivos hechos en todo su conjunto y estructura “de plástico”, toda vez que la inexistencia

de polímeros semiconductores tipo “n” en la actualidad ha derivado en el uso del silicio y materiales cerámicos (titanato de bario, óxido de zinc, óxido de indio y estaño) tipo “n”, con los que, si bien se han conseguido resultados satisfactorios en los dispositivos construidos, han aparecido dificultades inherentes a la diferente naturaleza de los materiales empleados en su fabricación, lo cual probablemente se reduciría en forma significativa si se emplearan materiales de naturaleza homogénea.

2.1.4.2.3 Dopaje no iónico

En el dopaje no iónico no se producen contraiones por parte del agente dopante que aseguren la estabilización eléctrica en la molécula. En cambio, se producen especies dopadas transitorias las cuales tienen firmas espectroscópicas similares a los defectos de carga producidos en el dopaje usual. Este tipo de dopado proporciona información que no es posible obtener por el dopaje químico o electroquímico.

2.1.4.2.3.1 Fotoexcitación

Cuando un polímero semiconductor es expuesto a radiación de energía superior a su ancho de banda prohibida, los electrones son excitados de la banda de valencia a la de conducción y el polímero experimenta una “fotoexcitación”. Se han podido observar, bajo condiciones experimentales adecuadas, las firmas espectroscópicas correspondientes a los solitones. Éstos desaparecen rápidamente al producirse una recombinación de electrones y huecos al retirar la fuente de radiación [10].

2.1.4.2.3.2 Inyección de carga

Se lleva a efecto empleando una configuración metal/aislante/semiconductor o MIS. Esta configuración consiste de un metal y un semiconductor separado por una delgada capa de un aislante con una alta constante dieléctrica. La aplicación de una alta diferencia de potencial a la estructura da origen a una capa de cargas superficiales o capa de acumulación, la cual, en años recientes, ha dado lugar a

exhaustivas investigaciones. Estas cargas están presentes, por tanto, sin la presencia de iones procedentes de agentes dopantes [5, 10].

Los estudios espectroscópicos han revelado la presencia de solitones observados en los polímeros química o electroquímicamente dopados. No obstante, la interacción coulombica entre la carga y la cadena principal del polímero es tan fuerte que altera el balance energético del sistema [10].

2.1.4.2.3.3 Dopaje sin óxido – reducción

Este tipo de dopaje difiere de los mecanismos de dopaje descritos anteriormente en que el número de electrones asociados con la cadena principal no cambia durante el dopaje. El primer ejemplo existente de este tipo es la polianilina. Su estado base, conocido como sal esmeraldina base, se trata con ácidos protónicos acuosos, lo que produce el catión polisemiquinona, el cual es ambientalmente estable. El dopaje aumenta la conductividad del polímero en 9 – 10 órdenes de magnitud al producirse el estado dopado del polímero, la sal esmeraldina protonada. Este mecanismo ha sido ensayado en otros sistemas poliméricos conjugados tales como los polivinilenos heteroaromáticos [10].

2.2 La Polianilina

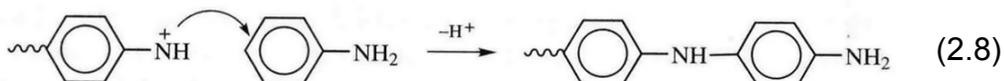
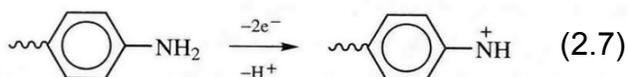
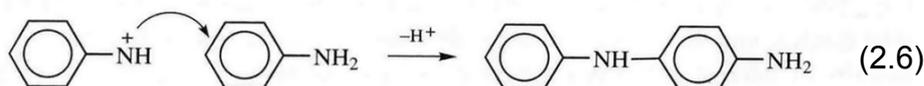
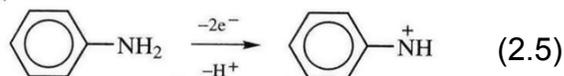
2.2.1 Introducción: Preámbulo histórico

La polianilina constituye una clase muy importante de polímero electrónico y semiconductor, además de ser el polímero artificial más antiguo conocido en ser eléctricamente conductor. La anilina como monómero fue sintetizada en 1834 por Runge [20] a partir del alquitrán, e investigada con mayor detalle por Fritzsche en 1840 [21]. Letheby [22] en 1862, fue el primero en sintetizar la polianilina como polímero, al someter a electrólisis sulfato de anilina y obtener sal esmeraldina base semiconductora, la que, al ser disuelta, produce un color azul, por lo que el uso primario de la polianilina, en sus inicios, fue como colorante para telas, conocido como índigo. MacDiarmid y Heeger [23] descubrieron, a principios de la década de 1980, que la polianilina base semiconductora puede llegar a hacerse

conductora después de un dopado protónico. MacDiarmid y colaboradores [23] desarrollaron, a finales de la década de 1980, el método de polimerización química oxidativa, que presenta una mayor flexibilidad con respecto al método electroquímico empleado inicialmente, y en donde se emplea un ácido prótico fácilmente ionizable (HCl) como agente dopante, junto con un agente químico fuertemente oxidante (persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) utilizado como acelerador, obteniendo el polímero en su forma dopada, denominada sal esmeraldina protonada, con una conductividad promedio de 100 mhos/cm.

2.2.2 Síntesis de la Polianilina: Polimerización química oxidativa

La polimerización química oxidativa de la polianilina (PANi) procede por un mecanismo de polimerización de cadena. El inicio involucra la pérdida de dos electrones y un protón de la anilina para formar el ión nitronio o anilinio (Ec. 2.5), el cual ataca subsecuentemente otra molécula de anilina por sustitución electrofílica (Ec. 2.6). La propagación procede en una forma similar. La oxidación de la amina primaria termina con el crecimiento de la cadena del polímero (Ec. 2.7) seguida de una sustitución electrofílica (Ec. 2.8). Se ha hecho referencia a este proceso como *polimerización de reactivación de cadena* para subrayar el hecho que el final de la cadena formado después de cada adición de una molécula de anilina debe ser reactivado por el ión nitrenio por oxidación y pérdida de un protón.



El producto que se forma directamente a partir de la polimerización oxidativa es la estructura no neutra que aparece en la Ec. 2.8. El polímero tiene la estructura cargada positivamente (Figura 2.10), la cual se conoce como *sal esmeraldina*, forma conductora de la polianilina [24]. La PANi ofrece un futuro prometedor en su comercialización en diversos campos y aplicaciones, entre ellos: sensores químicos, interruptores de membrana, recubrimientos anticorrosivos, biosensores, dispositivos electrocrómicos, baterías recargables, recubrimientos antiestáticos, microelectrónica, fotónica, etc. [25].

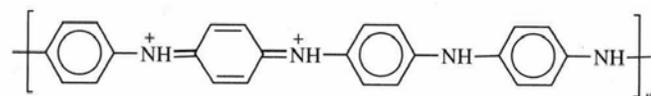


Figura 2.10 Estructura de la sal esmeraldina protonada [24].

2.2.3 Estructura y propiedades

La forma base de la PANi tiene la estructura que aparece en la Figura 2.11.

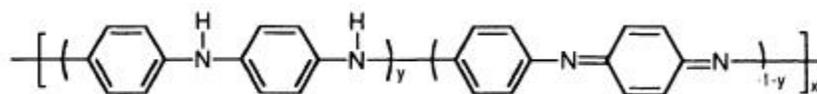


Figura 2.11 Estructura base de la PANi [10].

Esta estructura base consiste de unidades repetitivas alternantes, reducidas y oxidadas (Figura 2.12).

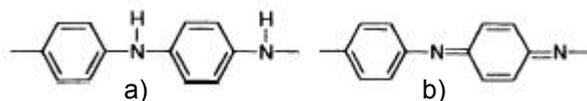


Figura 2.12 Unidades alternantes de la PANi a) unidad reducida, b) unidad oxidada [10].

El estado de oxidación promedio, definido como $(1 - y)$, varía continuamente desde cero para resultar en el polímero completamente reducido (Figura 2.13).

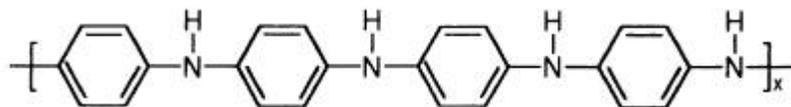


Figura 2.13 PANi en su estado completamente reducido [10].

Esta estructura se denomina *leucoesmeraldina base*, la cual es no conductora dado que los defectos de carga asociados a esta estructura, los bipolarones, presentan una pobre movilidad.

Cuando el estado de oxidación adquiere un valor de 0.5, el polímero presenta un estado de oxidación medio. La estructura se presenta en la Figura 2.14.

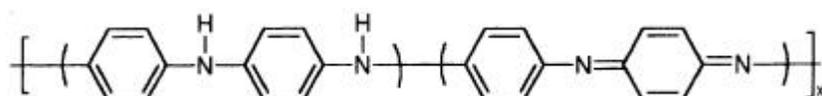


Figura 2.14 Estructura de la PANi cuando el nivel de oxidación $(1 - y)$ adquiere un valor de 0.5 [10].

Corresponde a la estructura conocida como *esmeraldina base*, que es la que presenta estados deslocalizados, es decir, movilidad de carga mediante defectos, en este caso, polarones.

El tercer estado de oxidación se debe a la sobreoxidación del polímero, entonces el grado de oxidación definido por $(1 - y) = 1$, lo que resulta en la estructura presentada en la Figura 2.15.

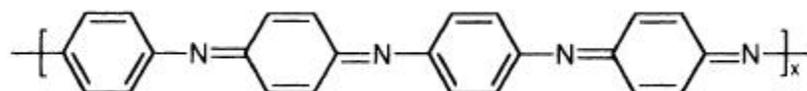


Figura 2.15 Estructura de la PANi con sobreoxidación [10].

Esta estructura recibe el nombre de *pernigranilina*. En este caso, la movilidad de carga es pobre al encontrarse los estados localizados, por tanto, el material es aislante [10].

En principio, los átomos del nitrógeno del grupo imina $-N=$ pueden protonarse ya sea total o parcialmente, lo que resulta en las sales anílicas correspondientes. El

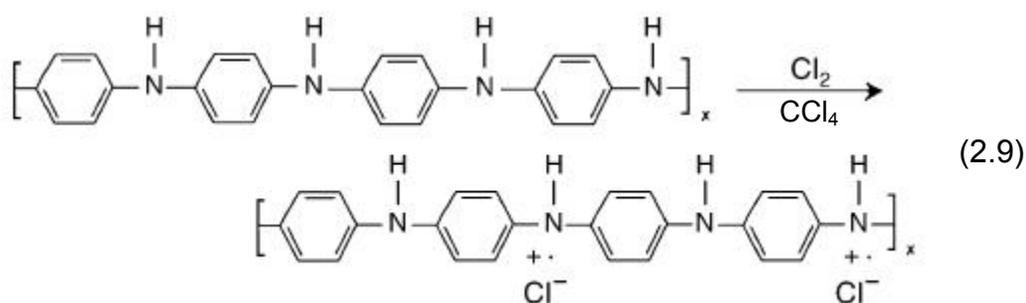
grado de protonación depende del estado de oxidación de la sal y del potencial de hidrógeno (pH) del ácido en solución acuosa empleado en el dopaje. La protonación completa de los átomos de nitrógeno en el grupo imina en la esmeraldina base aplicando HCl, da como resultado la formación de un catión radical polisemiquinona deslocalizado y un incremento en conductividad de entre 9 y 10 órdenes de magnitud, alcanzándose el máximo en HCl acuoso con una concentración aproximada de 1 M [10]. El hidrocioruro de polianilina parcialmente protonado puede sintetizarse, como se ha mencionado, vía polimerización oxidativa electroquímica o química del monómero de anilina. Ésta sal protonada puede desprotonarse empleando bases en solución acuosa (por ejemplo, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio) con lo que se obtiene la esmeraldina base, la cual tiene una conductividad en el rango de los semiconductores convencionales [26].

Podría considerarse en cierto punto que, en virtud de lo mencionado anteriormente, la PANi existe en un rango continuo de estados intermedios de oxidación, desde el completamente reducido ($1 - y = 0$) hasta el completamente oxidado ($1 - y = 1$). Sin embargo, se ha demostrado mediante estudios espectroscópicos [26] que sólo existen dos estados de oxidación permitidos para la sal esmeraldina, a saber, los correspondientes a 0 y 0.5, por lo que los estados de oxidación intermedios entre estos dos valores consisten, a nivel molecular, de las mezclas de los cromóforos característicos correspondientes a los estados de oxidación permitidos. El mismo comportamiento se presenta cuando los estados de oxidación adquieren los valores de 0.5 y 1, que corresponden a los estados de oxidación permitidos para la pernigranilina: los estados de oxidación intermedios se presentan como mezclas a nivel molecular de los cromóforos de los estados de oxidación característicos.

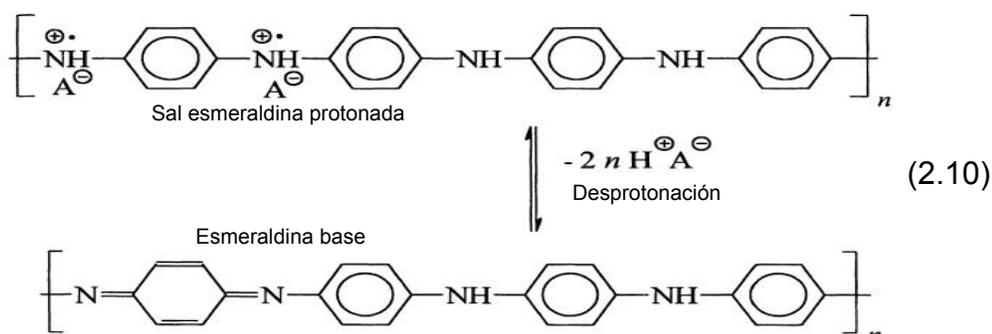
Es posible dopar la PANi mediante dos procesos diferentes: dopaje protónico ácido y dopaje oxidativo [23]. El dopaje protónico ácido se realiza empleando ácidos próticos fácilmente ionizables (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico), lo que resulta en la completa protonación de los átomos asociados al grupo imina, para dar la sal correspondiente de anilina completamente protonada.

El empleo de HCl como agente de transferencia de carga o dopante ocasiona un incremento de 9 – 10 órdenes de magnitud en la conductividad de la esmeraldina base con respecto a la conductividad original, evento mencionado anteriormente. La concentración de ácido en la cual la conductividad de la PANi dopada es máxima es 1 M [27].

La sal esmeraldina protonada también puede obtenerse por oxidación química [26], o dopaje “p” de la leucoesmeraldina base. Esto involucra la oxidación del sistema de enlaces $\sigma - \pi$ más bien que sólo del sistema π , lo cual es usual en el caso del dopaje protónico ácido. La reacción (Ec. 2.9) involucra una solución de cloro disuelto en tetracloruro de carbono, y evoluciona para dar hidrocloreto de polianilina protonada.



La sal esmeraldina protonada presenta una conductividad a nivel de semiconductor en el orden de 1 mhos/cm, muchos órdenes de magnitud más alta que los polímeros comunes ($< 10^{-9}$ mhos/cm), pero menor que la de los metales típicos ($> 10^4$ mhos/cm) [28]. La PANi protonada (por ejemplo, hidrocloreto de polianilina) se convierte a base esmeraldina no conductora cuando se trata, como se mencionó anteriormente, con alguna base, por ejemplo hidróxido de sodio (Ec. 2.10).



Al ser sometida a estímulos externos [29] la PANi cambia sus propiedades fisicoquímicas, las cuales pueden tener un uso potencial en electrodos para baterías recargables, sensores y actuadores. Otros usos están basados en la acción conjunta de propiedades eléctricas típicas de los semiconductores con parámetros característicos de los polímeros, como el desarrollo de microelectrónica “de plástico”, dispositivos electrocrómicos y telas “inteligentes” [30].

2.2.4 Procedimiento “estándar” de síntesis de PANi conductora.

La polimerización efectiva de la anilina se logra únicamente en un medio ácido, donde la anilina existe como catión, denominado anilinio [24,25]. Al sintetizar, se prefiere el uso de anilina en estado sólido al líquido debido a que ésta última implica un riesgo potencial de intoxicación. Asimismo, se emplea el persulfato de amonio como agente oxidante en lugar de agentes oxidantes alternativos (por ejemplo, persulfato de potasio, peróxido de benzoílo) por su mejor solubilidad en agua [31]. Se ha establecido una relación molar 1:1.25 (oxidante : monómero) para minimizar la presencia de anilina residual y obtener el mejor rendimiento en la reacción de polimerización [32].

A temperatura ambiente, el tiempo de reacción es de 10 minutos. Si la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas (0 – 5 °C), el tiempo de reacción aumenta a 1 hora [33]. La oxidación de la anilina es exotérmica, así que la temperatura de reacción se emplea para monitorear el progreso de ésta [31].

La reacción de oxidación de hidrocloreuro de anilina empleando persulfato de amonio como agente oxidante resulta en la obtención de hidrocloreuro de polianilina (sal esmeraldina protonada) de acuerdo a la reacción mostrada en la Figura 2.16.

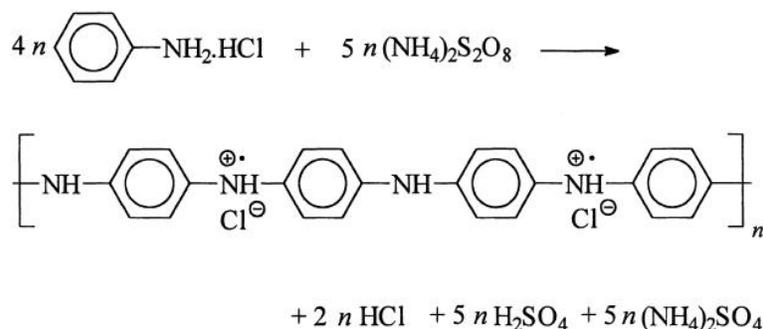


Figura 2.16 La polimerización química oxidativa de hidrocloreto de anilina con persulfato de amonio, empleando HCl 1 M como dopante, resulta en la obtención de hidrocloreto de polianilina (esmeraldina) protonada [32].

Las polimerizaciones que se llevan cabo en concentraciones de anilina superiores a 1 M y en volúmenes de reacción mayores a 0.5 L resultan en el sobrecalentamiento del sistema, lo que genera explosiones [34]. En el procedimiento de síntesis “estándar” descrito por Stejskal y Gilbert [31], se disolvieron 2.59 g de hidrocloreto de anilina, equivalentes a 20 mmol, en 50 mL de agua. A continuación, se pesaron 5.71 g (25 mmol) de persulfato de amonio, disolviéndose en una cantidad de agua similar. Ambas soluciones se mantuvieron durante 1 h a temperatura ambiente y fueron posteriormente mezcladas en un vaso de precipitados, agitadas brevemente y se permitió que la reacción continuase durante 24 h. Al finalizar este periodo, el precipitado obtenido se colectó en un filtro y se lavó con tres porciones de 100 mL cada una de HCl 0.2 M y posteriormente se lavó el polímero en forma semejante con acetona. El objeto del lavado con HCl 0.2 M es la eliminación del monómero residual, oxidante y sus productos de descomposición. Adicionalmente, la solución ácida provee contraiones cloruro que proporcionan una protonación más uniforme de la PANi. El lavado con acetona remueve intermedios orgánicos de bajo peso molecular y oligómeros. También evita la aglomeración de la PANi durante el posterior proceso de secado, por lo que el producto se obtiene como un polvo finamente disperso. El polvo de hidrocloreto de anilina se secó en aire y luego en vacío a 60 °C, almacenándose en contenedores de polietileno de alta densidad.

2.2.5 Efectos de las variables de síntesis

Las propiedades de la PANi son afectadas por diversas variables de síntesis, siendo las más significativas: a) temperatura de polimerización, b) concentración de ácido protónico, c) tiempo de polimerización, d) agente oxidante, e) relación molar monómero/oxidante.

Stejskal y colaboradores [34] evaluaron el efecto de la temperatura de polimerización en el peso molecular, cristalinidad y conductividad eléctrica de la PANi, encontrando que al disminuir la temperatura de reacción el peso de la PANi aumenta, incrementándose, de igual forma, la cristalinidad, al cambiar la morfología de la PANi de granular (reacción en estado líquido) a macroporosa (reacción en estado sólido). Hallaron que la conductividad aumenta al disminuir la temperatura de reacción. El efecto de la temperatura fue evaluado también por Kolla y colaboradores [35] quienes determinaron el peso molecular absoluto de la PANi a diferentes temperaturas, encontrando un peso molecular promedio de 95800 para la PANi obtenida con una temperatura de polimerización comprendida en el rango de 0 – 5 °C, y de 30000 para una reacción de polimerización a temperatura ambiente, lo que confirma los resultados encontrados por Stejskal. La disminución en la conductividad al aumentar la temperatura de reacción se debe a dos reacciones colaterales, a saber, la hidrólisis inversa del monómero de anilina y la sobreoxidación del polímero, lo que ocasiona el cambio de estado de la sal esmeraldina protonada hacia pernigranilina, la cual es eléctricamente aislante [36].

La adición de agente dopante en exceso resulta en un material con conductividad enriquecida, pero hasta cierto límite. Por ejemplo, la adición de HCl en concentraciones mayores a 2 M resulta en la disminución de la conductividad [37]. En referencia a ello, y como se mencionó anteriormente, MacDiarmid y colaboradores [27] encontraron, en el caso del HCl, un valor óptimo de conductividad cuando la concentración de HCl es de 1 M.

Armer y Miller [32] encontraron que la polimerización de la PANi a temperatura ambiente se lleva a cabo en 10 minutos, incrementándose el tiempo de

polimerización a 60 minutos al disminuir la temperatura de reacción. Cao y colaboradores [36] mencionan que los tiempos prolongados de polimerización influyen negativamente en la conductividad de la PANi, al favorecer la sobreoxidación y propiciar la aparición de la pernigranilina.

Con respecto al efecto del agente oxidante, Pron y colaboradores [38] evaluaron el efecto de cuatro agentes oxidantes; persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e iodato de potasio (KIO_3). A excepción del peróxido de hidrógeno, la aplicación de los tres agentes oxidantes resultó en una polianilina de conductividad comparable, siendo la conductividad de la polianilina sintetizada con H_2O_2 inferior. Ahora bien, el uso del persulfato de amonio se justifica en virtud de cuestiones ambientales y de aplicación, dada la aguda toxicidad tanto del dicromato de potasio como del iodato de potasio. Ram y Palaniappan [39] estudiaron el peróxido de benzoílo como una alternativa para el empleo del persulfato de amonio, en virtud de que éste último presenta una pobre vida en almacenamiento, lo que resulta en una polianilina con bajo rendimiento y conductividad. Los resultados en conductividad y rendimiento empleando peróxido de benzoílo fueron inferiores con respecto a los valores obtenidos empleando persulfato de amonio. Recientemente, Rahy y Yang [40] emplearon un sistema cooxidante formado por biyodato de potasio ($(\text{KH}(\text{IO}_3)_2)$) e hipoclorito de sodio (NaOCl), obteniendo una polianilina con alta conductividad (112 mhos/cm) y alta cristalinidad. Este sistema de cooxidación cataliza la reacción de tal manera que el tiempo de polimerización se reduce a 20 minutos a temperatura ambiente, alcanzándose dentro de este intervalo de tiempo el valor de conductividad citado anteriormente.

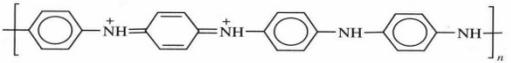
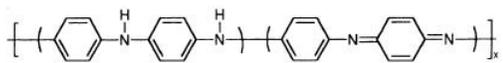
La relación molar de los reactantes tiene un efecto muy significativo en las propiedades de la PANi. Armes y Miller [32] determinaron que la conductividad de la PANi era esencialmente independiente de la relación molar monómero/oxidante cuando ésta era inferior a 1.15, incrementándose el rendimiento, es decir, la cantidad de PANi obtenida, en forma lineal. Al aumentar la relación molar monómero/oxidante, se encontró que la conductividad y rendimiento de la PANi

disminuye debido a la sobreoxidación del polímero. Los autores encontraron una relación óptima monómero/oxidante de 1.25, concluyendo que al emplear esta relación molar se obtiene el mejor rendimiento de la PANi, se disminuye la presencia de monómero residual y no se afecta en forma significativa la conductividad final. Cao y colaboradores [36] encontraron que la relación monómero/oxidante no tenía un efecto significativo en la conductividad, siendo el efecto más notable sobre el rendimiento del producto. Estos autores concluyen que la alta concentración de oxidante promueve la formación de oligómeros solubles que redundan en un rendimiento final bajo.

2.2.6 Datos y propiedades notables de la PANi.

En la Tabla 2.5 aparece un breve condensado de datos y propiedades de la PANi, en los estados de sal esmeraldina base y sal esmeraldina protonada.

Tabla 2.5 Condensado de datos y propiedades de la PANi.

	Valor	[Referencia]
Nombre químico de acuerdo a la IUPAC	Poli (imino – 1,4 – fenileno)	[24]
Ancho de banda prohibida	3.2 eV	[5]
Año de descubrimiento	1980	[5]
Estructura		
Sal esmeraldina protonada		[10]
Sal esmeraldina base		[10]
Conductividad		
Sal esmeraldina protonada		
máxima	30 - 300 mhos/cm	[5]
promedio	1 – 30 mhos/cm	[5]
Sal esmeraldina base	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹⁰ mhos/cm	[5]
Densidad		
Sal esmeraldina protonada	1.333 g/cm ³	[31]
Sal esmeraldina base	1.244 g/cm ³	[31]
Peso molecular promedio		
Sal esmeraldina base		
Temperatura de reacción = 0 – 5 °C	95800 g/gmol	[35]
Temperatura de reacción = 25 °C	30102 g/gmol	[35]

2.3 Compósitos de Polianilina/Alcohol polivinílico.

2.3.1 Introducción.

La PANi presenta propiedades sumamente prometedoras en diversas aplicaciones, entre ellas su estabilidad medioambiental, térmica y su conductividad, tanto en el estado semiconductor como en el dopado además de que su proceso de síntesis es económico, características que convierten a este polímero semiconductor en un candidato con gran versatilidad y atractivo para su aplicación en áreas tan diversas tales como recubrimientos antiestáticos, sensores químicos, transistores orgánicos de efecto de campo, blindaje contra interferencias electromagnéticas, y como electrodo en baterías recargables. [25, 41, 42, 43].

No obstante, sus pobres propiedades mecánicas y su insolubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos, otorga a este polímero la propiedad de ser no procesable, lo que representa una seria limitante al convertir o aplicar este material en productos útiles.

La búsqueda de una solución a este problema dio origen a una serie de investigaciones que han resultado en la obtención de materiales híbridos con características novedosas. Estos híbridos, conocidos como “mezclas” o “compósitos”, son la combinación exitosa de la polianilina con polímeros aislantes fácilmente procesables que actúan como matriz huésped, siendo las propiedades en estos materiales el resultado de la complementación de las propiedades características de cada material por separado [44].

Entre las diferentes técnicas existentes para la síntesis de compósitos semiconductores, la ruta más aceptada es la polimerización en dispersión, seguida de un mecanismo de estabilización estérica, la cual ofrece una ruta eficiente en la obtención de polímeros conductores como soluciones estables, fácilmente procesables [45]. En esta técnica, el polímero semiconductor se sintetiza químicamente *in situ* a partir de su monómero (empleando el agente oxidante adecuado) en presencia de una solución, ya sea acuosa o no acuosa, de un polímero preformado. Mediante esta técnica, se logra evitar la precipitación

macroscópica del polímero conductor y se obtiene una unión íntima de los componentes a nivel molecular, lo que deriva en la exitosa combinación de las propiedades de los constituyentes originales, lo que no puede alcanzarse mediante el simple mezclado físico.

2.3.2 Descripción del estado del arte concerniente al compuesto Polianilina/Alcohol Polivinílico.

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero soluble en agua con alta transparencia, buenas propiedades mecánicas y amplia disponibilidad comercial. Se le obtiene a partir de la alcoholólisis del poliacetato de vinilo [24]. Inicialmente, Morita y colaboradores [46] demostraron que el PVA no constituía un buen estabilizador para la obtención de dispersiones de PANi, por lo que emplearon la técnica de cosolvatación para obtener compósitos de PANi/PVA. La cosolvatación involucra el uso de solventes orgánicos junto con la solución acuosa del polímero preformado para formar una dispersión estable. Gospodinova y colaboradores [47] fueron los primeros en reportar la síntesis y caracterización de una dispersión estable PANi/PVA en medio acuoso, analizando diversos parámetros de la dispersión como son: tamaño y forma de la partícula, espectro de absorción, etc. Banerjee y Mandal [48] obtuvieron una serie de compósitos de PANi dopada con HCl y polímeros no conductores convencionales, entre ellos: policloruro de vinilo, poliestireno, polimetilmetacrilato, poliacetato de vinilo y alcohol polivinílico. Su contribución fue la disminución del límite de percolación (concentración volumétrica mínima de polímero semiconductor en el compósito en la cual éste empieza a mostrar un valor de conductividad constante), lo que se consiguió mediante la disminución del tamaño de partícula inicial de la PANi (250 nm × 190 nm) a menos de 20 nm, al someter las partículas del polímero a baño ultrasónico. Estas partículas se dispersaron en la matriz huésped, encontrándose un límite de percolación bajo. Se determinó un rango de límite de percolación comprendido entre 2.5×10^{-4} - 4×10^{-4} en fracción volumen, encontrándose, mediante microscopía electrónica de transmisión, conectividad entre las partículas de PANi. Quadrat y colaboradores [49] se enfocaron en el estudio de las propiedades eléctricas del

material, entre ellas el comportamiento conductivo y la relación corriente – ruido. Ogura y colaboradores [50] determinaron que la humedad ambiental relativa tiene un efecto importante en la conductividad del compósito, al encontrar una relación lineal entre el nivel de humedad relativa y la conductividad del polímero, hallando que a niveles de humedad ambiental bajos, la sal esmeraldina se transforma en la sal esmeraldina base, semiconductor. De la misma forma, establecieron que la conductividad en el compósito también depende del grado de dopaje de la PANi. Gangopadhyay y colaboradores [51] emplearon el PVA como estabilizador estérico para evitar la precipitación macroscópica de la PANi y obtuvieron una dispersión estable. Al verter esta dispersión en un sustrato de vidrio, consiguieron obtener películas mecánicamente estables del compósito. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión revelaron partículas perfectamente esféricas, con diámetros comprendidos entre 60 – 100 nm, dispersas azarosamente en la matriz huésped. Adicionalmente, el compósito presentó una buena eficiencia de blindaje en contra de descargas electromagnéticas. El compósito PANi/PVA es sumamente versátil, llegando inclusive a emplearse como material óptico para grabación de imágenes, tal y como demostraron Falcão y Azevêdo [52] quienes desarrollaron un compósito PANi/PVA dicromatado fotosensible. En este estudio, se empleó el PVA dicromatado como película sensible en la cual pueden grabarse imágenes o patrones mediante la exposición del material a la luz visible. La PANi actúa como agente químico de revelado, al polimerizar *in situ* en las áreas no expuestas de la matriz polimérica. El procedimiento, además de proporcionar un medio de almacenamiento óptico permanente, provee un material compuesto con propiedades mecánicas optimizadas tanto en las áreas expuestas como en las áreas sin exposición a la fuente de radiación. Dutta y colaboradores [53] investigaron la relajación dieléctrica en compósitos PANi/PVA, determinando a partir de la conductividad eléctrica del compósito a temperatura ambiente un límite de percolación de 3.4×10^{-4} , encontrando también valores altos de constante dieléctrica debidos a la polarización en los electrodos utilizados en la medición más que a la polimerización interfacial. Esto convierte al material en un candidato potencial para

la construcción de capacitores de alta capacitancia, componentes y empaques electrónicos. Gangopadhyay y De [54] desarrollaron el compósito PANi/PVA de red polimérica interpenetrada (IPN), al entrecruzar el PVA con formaldehído. Evaluaron las películas PANi/PVA IPN, encontrando buenas propiedades térmicas, mecánicas y de conductividad. Mirmosheni y Wallace [55] determinaron que el compósito PANi/PVA es electroactivo, al observar ciclos de óxido – reducción bien definidos al someter las películas del compósito a voltamperometría cíclica. Concluyeron que la respuesta electroactiva se debe a la oxidación – reducción reversible de la leucoesmeraldina a esmeraldina y de ésta a pernigranilina (forma totalmente oxidada). Tabellout y colaboradores [56] encontraron que la estructura de la matriz polimérica en compósitos de PANi y polímeros dieléctricos juega un papel muy importante en las propiedades conductoras de la película, hallando que en matrices con estructura amorfa, la difusión de los racimos de PANi es mayor, lo que permite que se alcance la percolación entre éstos, concluyendo, en consecuencia, que las cadenas moleculares flexibles permiten una organización más libre de los racimos, lo que conduce a la percolación y a una mayor conductividad en comparación con matrices cuyas cadenas moleculares son rígidas. Hino y colaboradores [57] sintetizaron varios compósitos de PANi y polímeros solubles en agua (ácido algínico, ácido poliacrílico y alcohol polivinílico). Al mismo tiempo, emplearon surfactantes aniónicos (ácido dodecil bencen sulfónico, dodecil sulfato de sodio), encontrando que el dodecil sulfato de sodio enriquece la conductividad del compósito, lo que lo convierte en un dopante, sin embargo, provoca que la película de material compuesto no sea homogénea. Asimismo, hallaron que el empleo de alcohol polivinílico de alto peso molecular (PVAH) junto con el uso de dodecil sulfato de sodio deriva en la obtención de un compósito con una conductividad tan alta como 32 mhos/cm. Amarnath y colaboradores [58] emplearon goma obtenida a partir de árboles de acacia (*Acacia sp.*) como agente dispersante estabilizante. La goma de acacia (mezcla compleja de sales cálcicas, magnésicas y potásicas de ácido arábico y polisacáridos ramificados) permite la redispersión de la PANi en medio acuoso, al término de la polimerización en dispersión. Precipitaron la PANi desde la dispersión adicionando

a ésta acetona. Hallaron que la redispersión produce una dispersión coloidal que al combinarse con PVA, resulta en un compósito con conductividad moderada ($1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5}$ mhos/cm) adecuada para la mayoría de las aplicaciones.

2.4 Los ácidos próticos funcionalizados: su uso como dopantes alternativos a los ácidos protónicos. Efecto en la solubilidad de la PANi. Sistemas codopantes.

En el apartado anterior, se expuso una de las soluciones que se han propuesto para el procesamiento de la PANi. Las propiedades mecánicas pobres, infusibilidad e insolubilidad son características inherentes no sólo de la PANi, como podría pensarse en primera instancia, sino de toda la gama de polímeros conductores intrínsecos de tercera generación descubiertos hasta el momento. La formación de compósitos es, desde cierta perspectiva, una solución parcial, dado que debe de considerarse que la adición de materiales poliméricos naturalmente aislantes a la PANi incide negativamente en las propiedades eléctricas de ésta, por lo que es necesario establecer una relación de equilibrio entre la cantidad de PANi presente en el compósito y la conductividad que sea requerida por la aplicación. Asimismo, debe ponderarse que el aumento en la cantidad de material polimérico semiconductor presente en la matriz huésped impacta negativamente en las propiedades mecánicas del material compuesto, siendo entonces la estabilidad mecánica del compósito otro factor importante a tomar en consideración.

En las etapas primarias de la síntesis de la PANi, se emplearon, además del HCl, ácidos próticos minerales como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico ($HClO_4$) y ácido yodhídrico (HI) [25] obteniéndose en cada caso un polímero con diferentes características de conductividad y estabilidad. No obstante la alta conductividad que se logra conseguir en la PANi (hasta 300 mhos/cm), ésta posee pobres aptitudes que hagan a este material una materia prima procesable.

Al abordar este problema, el enfoque se dirigió hacia el uso de ácidos orgánicos, en específico, a los ácidos próticos funcionalizados (FPA). Estos ácidos poseen el grupo funcional sulfónico SO_3^- , además que su estructura es bastante voluminosa, en comparación con los ácidos próticos minerales. Cao y colaboradores [59] fueron los primeros investigadores en emplear FPA (ácido canforsulfónico y ácido dodecil bencen sulfónico) para dopar la anilina e incrementar su procesabilidad, al disminuir el enrollamiento de la cadena del polímero debido al voluminoso tamaño del ión dopante, lo que da origen a un aumento en el ángulo de contacto entre la cadena polimérica y la molécula de disolvente. Encontraron que la PANi obtenida en su forma conductora empleando FPA presentaba niveles relativamente altos de conductividad eléctrica, además de buenas características de procesabilidad, al conseguir la obtención de mezclas de PANi con diversos polímeros, las cuales mostraron excelentes propiedades mecánicas. Asimismo, demostraron la factibilidad del procesamiento de la PANi dopada con FPA como dopantes, ya sea fundida o a partir de una solución, para la manufactura de películas, hojas, fibras, películas conductoras transparentes, partes con volumen, etc. Un ácido prótico funcionalizado tiene dos funciones primordiales: a) protonar la PANi y b) hacer el complejo más soluble debido al alargamiento de la cola del polímero, lo que ocasiona un menor enrollamiento de la cadena y aumenta el ángulo de contacto entre ésta y las moléculas del disolvente [5]. En la Figura 2.17, se presentan las estructuras químicas de los ácidos canforsulfónico y dodecil bencen sulfónico.

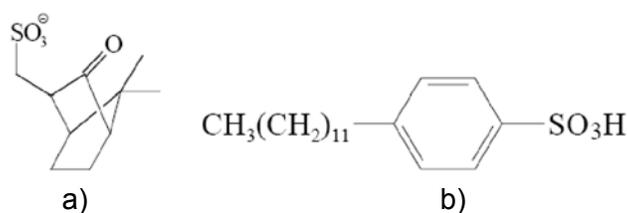


Figura 2.17 Estructura química de los ácidos próticos funcionalizados de mayor empleo para la protonación y aumento de solubilidad de la PANi, a) ácido canforsulfónico; b) ácido dodecil bencen sulfónico [5].

Österholm y colaboradores [60] emplearon el ácido dodecil bencen sulfónico (ADBS) como dopante en la técnica de polimerización en emulsión de un solo paso, aplicada para la obtención de la PANi. Encontraron que mediante esta técnica pueden obtenerse complejos conductores PANi - ADBS que exhiben alto peso molecular, alta conductividad y solubilidad en solventes orgánicos comunes. Adicionalmente, hallaron que mediante la técnica de polimerización aplicada es posible obtener fibras que exhiben un alto grado de cristalinidad y orientación. En este mismo tenor, Davies y colaboradores [61] encontraron que al emplear ADBS en tolueno sometido a reflujo, se obtienen dispersiones estables que muestran un aumento de viscosidad al aumentar el tiempo de calentamiento. Asimismo, hallaron que era posible obtener películas a partir del complejo PANi – ADBS, las cuales mostraron una alta conductividad (150 mhos/cm) y cristalinidad. El complejo PANi – ADBS mostró una excelente dispersabilidad al mezclarse con poli metil metacrilato y hule butadieno estireno (SBS), obteniéndose con ello compósitos de alta conductividad (10 mhos/cm) con bajos niveles de carga de material conductivo en la matriz huésped.

No obstante la alta conductividad conseguida al dopar la PANi con los FPA, ésta no es comparable en forma alguna con la conductividad que se obtiene al dopar con ácidos protónicos minerales, con los cuales queda comprometida, como se ha expuesto, la procesabilidad del material. Una solución a este dilema fue encontrada por Yin y Ruckenstein [62] al introducir el concepto de codopaje, al emplear un sistema codopante formado por los ácidos HCl y ADBS para dopar PANi, en una relación molar 3:7, obteniendo una PANi con una conductividad mayor que la lograda al usar ambos ácidos por separado. Adicional a la alta conductividad, el polímero conductor presentaba una solubilidad mejorada, característica atribuida al uso de ADBS. En un estudio paralelo [63], estos autores emplearon un sistema codopante formado por los ácidos HCl y ácido canforsulfónico (ACS), en una relación molar 2:8, encontrando, al igual que en el estudio previo, una PANi con una conductividad mayor a la obtenida empleando ambos ácidos en forma individual. Hallaron que el uso del ácido funcionalizado mejoró perceptiblemente la solubilidad del polímero, al ser posible disolverlo en

diversos solventes orgánicos e incluso, en agua. Raupp – Cardoso y colaboradores [64] utilizaron el complejo PANi – ADBS para la manufactura de un compósito basado en polietileno de baja densidad (PEBD) de post consumo, empleando la técnica de evaporación de solvente. Determinaron para este compósito una temperatura de degradación de 480 °C y una conductividad de 10^{-3} mhos/cm, concluyendo que el complejo PANi – ADBS aleado con PEBD podría constituir un material prometedor para la manufactura de empaque antiestático. Mäkelä [65] demostró que el uso de FPA incrementa la solubilidad de la PANi en tal forma, que es posible incluso emplear diversas técnicas empleadas en la industria de la impresión (flexografía, rotograbado) y litográficas (litografía ultravioleta) para la manufactura de circuitos en alto volumen a bajo costo, usando la PANi ya sea disuelta en algún solvente orgánico para la formación de “tinta”, orientada hacia los procesos de impresión, o en la formación de un recubrimiento sobre un sustrato plástico mediante la técnica de recubrimiento por giro (*spin coating*), en el cual se aplica el método litográfico. Xu y colaboradores [66] emplearon PANi funcionalizada (sulfonada) para la síntesis de un compósito formado por la anterior y nanotubos multipared de carbono, empleando fenilamina para la creación de puentes químicos entre los nanotubos y la PANi sulfonada, la cual funciona como matriz. Hallaron que el nanocompósito es soluble en agua, formando dispersiones estables. Asimismo encontraron que la incorporación de nanotubos multipared de carbono y el enlace covalente amida formado entre éstos y la PANi funcionalizada optimizan las propiedades del material híbrido resultante, al aumentar la solubilidad y la estabilidad térmica. Determinaron una conductividad del compósito de 1.65×10^{-2} mhos/cm. Concluyeron que este material presenta características promisorias en las aplicaciones relacionadas con dispositivos electrónicos.

2.5 PANi micro- y nanoestructurada: Síntesis de fibras.

En el estudio inicial sobre *trans* poliacetileno realizado por MacDiarmid y colaboradores [1] se encontró que, al orientar axialmente las moléculas del polímero en una sola dirección, se observaba un incremento sustancial en la

conductividad, por lo que se concluyó que al inducir un cierto nivel de orden de corto alcance en el polímero semiconductor pudiera favorecerse un aumento en la conductividad. En el caso de la PANi, la producción de estructuras fibrilares y monorientadas fue un descubrimiento más bien fortuito. Como se ha mencionado, uno de los métodos iniciales para la producción de la PANi es el método electroquímico. Huang y colaboradores [67] notaron, durante el curso de una síntesis electroquímica para la obtención de PANi, la producción “natural” de fibras del material sobre la superficie de los electrodos, teniendo éstas un diámetro de aproximadamente 100 nanómetros. Su descubrimiento dio origen a una amplia cantidad de estudios, en virtud de que los polímeros conductores micro- o nano estructurados ofrecen las ventajas de ser materiales de bajas dimensiones y tener un área específica grande, amén de presentar una conductividad mejorada. Liu y Yang [68] obtuvieron PANi nanoestructurada empleando surfactantes (poli electrolitos) adicionados directamente al medio de polimerización como moléculas “directrices”, es decir, moléculas que orientan las moléculas de PANi a medida que van creciendo. Este estudio constituyó uno de los primeros intentos de fabricar fibras en cantidades sustanciales sin la aplicación de un fuerte campo eléctrico, método en el cual la cantidad de fibras obtenidas lo hacen inadecuado para aplicaciones prácticas. En este sentido, Doshi y Reneker [69] aplicaron un fuerte campo eléctrico con el objeto de crear un chorro cargado de polímero conductor en solución. El resultado fue que después de la evaporación del solvente se crea una fibra continua que puede colectarse ya sea electrostáticamente o mediante el uso de una malla metálica. Se encontró un diámetro de fibra variando en el rango de 0.05 a 5 micrómetros. En este proceso, denominado “electrohilado”, se aplican fuertes diferencias de potencial entre cátodo y ánodo, hasta de 5000 voltios. Norris y colaboradores [70] aplicaron el método de electrohilado para fabricar fibras ultrafinas de PANi dopada con ácido canforsulfónico y combinadas con óxido de polietileno. El resultado derivó en la obtención de fibras compuestas con un diámetro comprendido entre 950 nanómetros y 2.1 micrómetros, siendo el espesor a lo largo de la fibra generalmente uniforme. Las mediciones de conductividad resultaron ser inferiores en relación a películas compuestas del mismo material,

debido a la alta porosidad de las fibras, encontrándose, sin embargo, un perceptible incremento en la relación superficie a volumen. La refinación del método de electrohilado por MacDiarmid y colaboradores [71] dio origen a la obtención de fibras nanométricas electrohiladas a partir de una solución al 8% en peso de poliestireno en tetrahidrofurano. El diámetro conseguido fue de 43.1 nanómetros, con una diferencia de potencial aplicada entre ánodo y cátodo de 20000 voltios. Como se mencionó anteriormente, a pesar de los excelentes resultados conseguidos con el método de electrohilado, las pequeñas cantidades de fibras que son posibles de sintetizar, aunado al alto costo energético derivado de las grandes diferencias de potencial que deben ser aplicadas, otorgan a este método una inviabilidad práctica. Huang y Kaner [72] proporcionaron una solución innovadora para la obtención de nanofibras, al diseñar el método de polimerización interfacial. En este método, se tiene un sistema bifásico formado por un solvente orgánico y uno acuoso. En la fase orgánica se disuelve el monómero de anilina, teniendo disueltos en la fase acuosa los agentes oxidante y dopante. Este método se basa en el hecho de que al polimerizar, las fibras de PANi formadas son hidrofílicas, por lo que migran hacia la fase acuosa y crean más sitios de reacción disponibles en la interfase, evitando el sobrecrecimiento o crecimiento secundario que genera las formaciones granulares. Hallaron que el empleo de ácidos protónicos de tamaño pequeño (HCl) da origen a fibras nanométricas con un diámetro promedio de 30 nanómetros y un área específica de $54.6 \text{ m}^2/\text{g}$. En contraste, las fibras obtenidas con ácidos orgánicos funcionalizados presentan un mayor diámetro y menor área específica, debido al gran volumen molecular de los FPA. Encontraron que la concentración de monómero y temperatura de polimerización no afectan ni el tamaño ni la uniformidad de las nanofibras. No obstante, comprobaron que a temperaturas de polimerización muy bajas se obtienen aglomeraciones de partículas de PANi en lugar de nanofibras. Asimismo, determinaron que la calidad y uniformidad de las fibras está influenciada por la concentración de ácido en la fase acuosa, de tal manera que, a concentraciones de ácido bajas, la morfología granular predomina sobre las nanofibras. Constataron que el empleo de ácidos mediana o débilmente

ionizables, aún a altas concentraciones, produce la misma mezcla de morfologías granular – fibrilar. Al medir la conductividad en las fibras, ésta resultó ser comparable a la correspondiente a PANi con morfología granular. Estos investigadores concluyeron que el método de polimerización interfacial es adecuado para la obtención de fibras en cantidades apreciables y prevén [73] diversos usos potenciales para éstas, entre ellos: sensores químicos de gas, nanocompuestos, dispositivos portátiles de memoria no volátil, soldado por luz parpadeante (flash) y el foto – formado de patrones, lo que abre posibilidades de fabricar en forma rápida y económica compósitos nanoestructurados y circuitos electrónicos, mediante los métodos mencionados. Por otra parte, Hopkins y colaboradores [74] empleando el método de polimerización interfacial, obtuvieron un compósito nanofibrilado PANi/Poliestireno sulfonado (PSS), empleando el último como dopante y matriz huésped. La nanofibras formadas en virtud del uso del PSS tuvieron un diámetro promedio de 40 – 50 nanómetros, con una longitud desde 400 nanómetros hasta unos cuantos micrómetros. Determinaron que al aumentar el porcentaje en peso de las fibras de PANi dentro del compósito se origina un aumento de la conductividad, hallando simultáneamente que, a diferencia de los compósitos de PANi convencionales, con el uso de las nanofibras no aparece un límite de percolación verdadero. Concluyeron que lo anterior se debe a una sobrepoblación de grupos ácidos en comparación con el número limitado de nitrógenos en los grupos imina en las fibras de PANi. Asimismo, suponen que el mecanismo de crecimiento de las cadenas se debe a la alineación del monómero de anilina con respecto al dopante aniónico. Este alineamiento se optimiza debido a la técnica de polimerización aplicada. La película nanofibrilada resultó ser procesable en solución debido al incremento de solubilidad generado por el ácido sulfónico empleado como agente dopante, en virtud del efecto de contracción inducido por éste. Huang [73] desarrolla un método alternativo al de polimerización interfacial para propiciar el crecimiento de nanofibras. Esta técnica consiste en detener la polimerización tan pronto como se formen las fibras, lo cual se consigue mezclando en forma rápida las soluciones de monómero e iniciador. Las moléculas de iniciador se consumen rápidamente al inicio de la reacción, por

lo que después de la formación de las fibras se han agotado completamente, suprimiéndose, entonces, el crecimiento secundario de las moléculas de PANi que originan las formaciones en forma de gránulos. El método de polimerización interfacial, a pesar de los excelentes resultados que proporciona, presenta una seria limitante, dado que el uso de solventes orgánicos de origen alifático y aromático implica cuestiones preocupantes de índole ambiental. En este sentido, Zhao y colaboradores [75] innovaron al emplear polietilenglicol (PEG) como molécula directora para la síntesis de fibras. El polietilenglicol presenta dos ventajas sustanciales sobre los solventes orgánicos, a saber: a) ser totalmente compatible con agua y b) presentar un impacto ambiental significativamente menor en relación a los solventes de origen alifático o aromático. Empleando PEG, estos investigadores obtuvieron fibras con diámetros comprendidos entre 20 y 50 nanómetros, con longitudes de varios micrómetros. Adicionalmente, estas fibras presentaron una buena actividad electroquímica. El gran interés en la obtención de nanofibras, nanotubos y nanoalambres no sólo de PANi conductora, sino en general de los polímeros conductores disponibles actualmente ha originado que hoy día se estén desarrollando una gran diversidad de métodos para su síntesis. Pueden citarse dos ejemplos que se consideran representativos por su originalidad. La técnica de voltametría de pulso normal [76] permite la obtención de nanofibras en el rango de 70 – 100 nanómetros, con el objeto de obtener películas nanoestructuradas orientadas hacia el uso como cátodos en baterías tipo Leclanché y recargables. Los cátodos nanoestructurados basados en PANi presentan una alta electroactividad debido a su alta área específica efectiva ($45.9 \text{ m}^2/\text{g}$). En otro estudio [77] se encontró que usando ultrasonido en lugar de agitación mecánica para la síntesis de la PANi, se obtienen nanofibras en lugar de las formaciones granulares usuales. En este caso, los diámetros de las fibras se encuentran distribuidos en los rangos de 50 – 80 nanómetros y 600 – 1000 nanómetros. Al emplear estas nanofibras como carga en la formación de un compuesto PANi/poli metil metacrilato, se halló que éste presentaba una alta transparencia y una conductividad moderada ($10^{-4} - 10^{-2} \text{ mhos/cm}$), concluyéndose que este material sería un candidato con prometedoras

posibilidades de aplicación en la manufactura de blindajes antiestático y contra interferencia electromagnética.

Entre los métodos más recientes para la síntesis de fibras de PANi se encuentran: el sistema de plantilla – semilla, desarrollado por Mi y colaboradores [78], basado en el uso de naranja de metilo/cloruro de hierro (III) (FeCl_3), para la obtención de fibras con diámetros entre 20 – 40 nanómetros y longitudes de 200 – 400 nanómetros. Estas nanofibras se mezclaron con negro de acetileno y poli tetra fluoro etileno para formar electrodos. Estos electrodos mostraron una alta capacitancia efectiva (428 F/g), atribuida a la gran área específica de las fibras, por lo que la PANi nanofibrilada puede emplearse como material de electrodo para la construcción de súper capacitores. Modificando el método de polimerización interfacial propuesto por Huang y Kaner, Xing y colaboradores [79] emplean 1/20 del volumen original de solvente orgánico, al encontrar que al someter a agitación vigorosa volúmenes pequeños del solvente orgánico, se crean gotas pequeñas de éste, las cuales poseen un área superficial relativamente grande, por lo que se incrementan los sitios activos en donde la PANi polimeriza, de tal forma que es posible obtener fibras con un diámetro entre 50 a 80 nanómetros y una longitud de 250 a 300 nanómetros. Determinaron que al incrementarse el tiempo de polimerización se fomenta el crecimiento secundario de la PANi y, por tanto, la formación de agregados, disminuyendo la conductividad. Asimismo, observaron que la conductividad se encuentra relacionada con las intensidades de los picos en el espectro infrarrojo, en específico aquellos localizados en las frecuencias de 1590 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} . Hallaron que mientras la relación de intensidades I_{1590}/I_{1500} sea más cercana a la unidad, mayor será la conductividad del polímero conductor obtenido. El enfoque de Rahy y Yang [40] se orientó hacia el uso de sistemas cooxidantes. Aplicando un sistema cooxidante formado por biyodato de potasio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) e hipoclorito de sodio (NaOCl), obtuvieron nanofibras con un diámetro promedio de 50 nanómetros y longitudes cercanas a los 4 micrómetros. Aparte de ello, destaca la alta conductividad de las estructuras fibrilares (hasta 112 mhos/cm), y la alta cristalinidad conseguida en el material. Ello fue atribuido al empleo del sistema cooxidante. Adicionalmente encontraron que el sistema

oxidante cataliza la reacción, disminuyendo el tiempo de polimerización a temperatura ambiente a 20 minutos, y que se obtienen estructuras fibrilares con una mayor definición en comparación con otros métodos.

Capítulo 3.

Metodología experimental

3.1 Diagrama de flujo experimental

En las Figuras 3.1 y 3.2 se representan el esquema del diagrama de flujo del procedimiento experimental y las técnicas de caracterización aplicadas en la realización de la parte metodológica de la investigación, respectivamente.

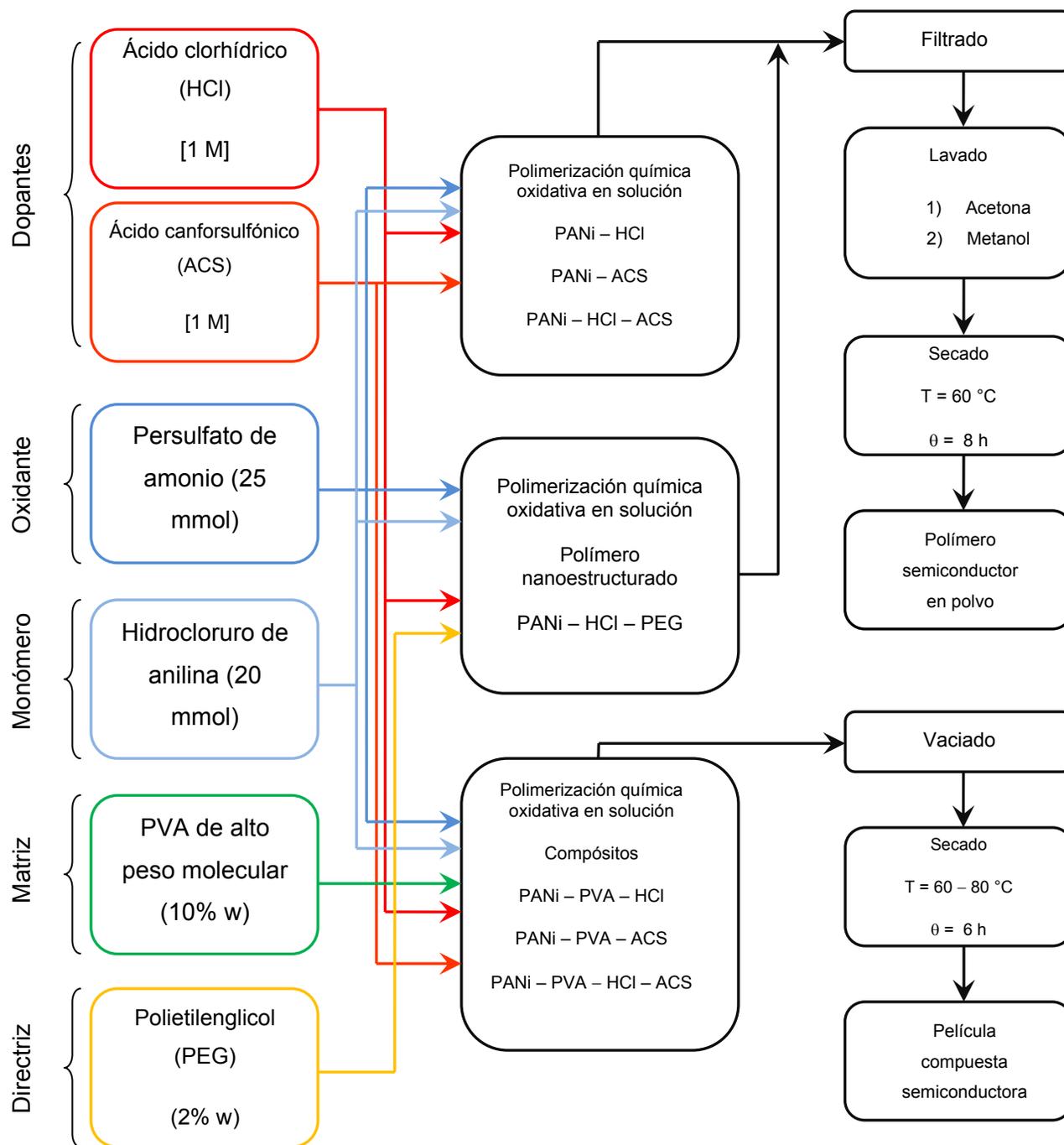


Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental

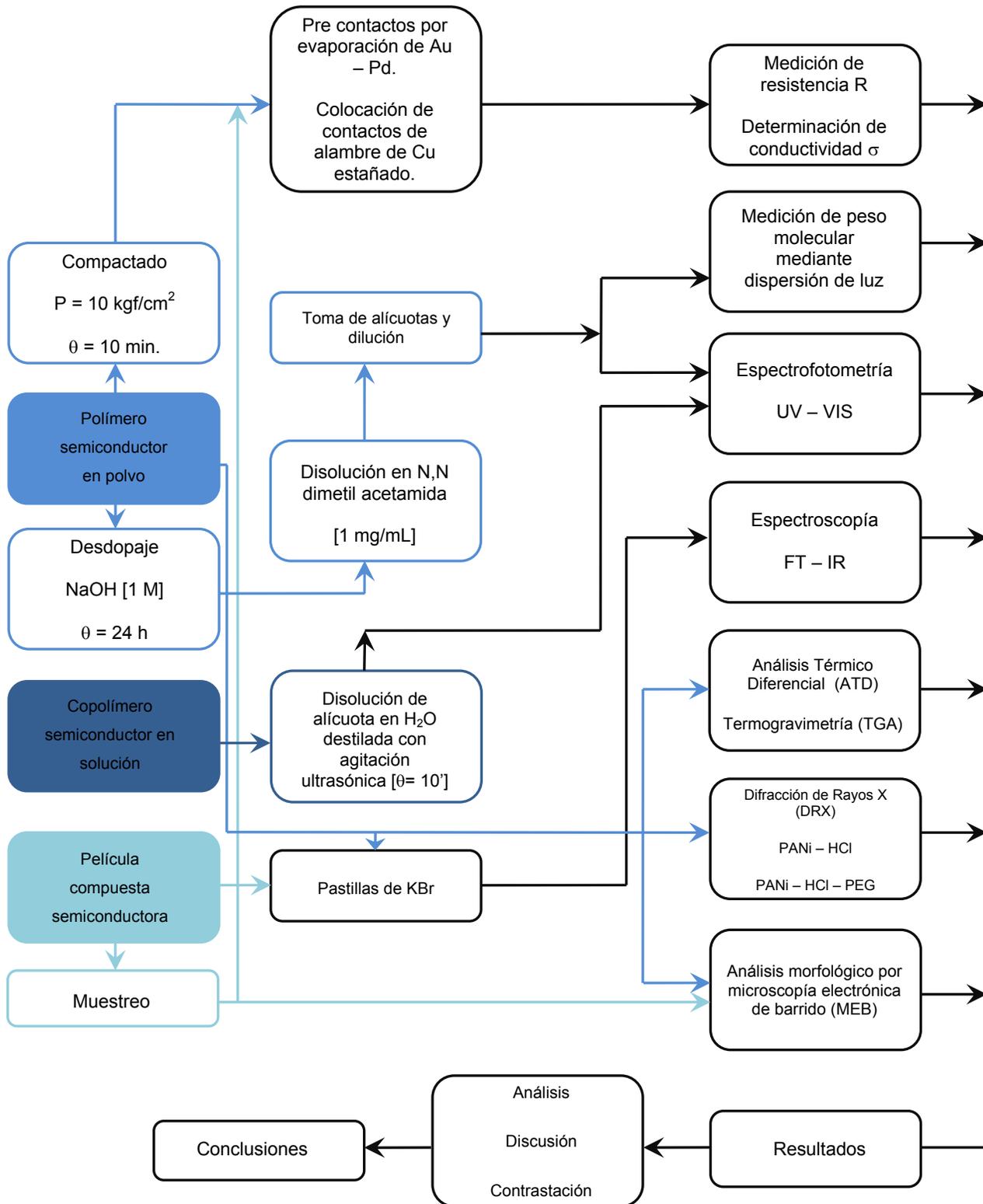


Figura 3.2 Diagrama de flujo para la caracterización del material.

3.2 Materiales

En la Tabla 3.1 se enlistan los materiales empleados durante el transcurso de la experimentación. Asimismo, se muestran sus características más representativas.

Tabla 3.1 Materiales empleados en la experimentación, y sus principales características.

Nombre del material	Función	Fabricante	Peso molecular (g/gmol)	Grado	Pureza (%)	Fórmula química condensada
Ácido clorhídrico	Dopante	Golden Bell Reactivos	36.46	Reactivo	37.4	HCl
Ácido canforsulfónico	Dopante	Fluka	232.30	Reactivo	98	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ S
Persulfato de amonio	Oxidante	Sigma – Aldrich	228.20	Reactivo	98	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Hidrocioruro de anilina	Monómero	Fluka	129.59	Reactivo	98	C ₆ H ₇ N•HCl
Polietilenglicol	Molécula directriz	Sigma – Aldrich	200.00	Reactivo	–	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH
Hidróxido de sodio	Desdopante	Fermont	40.00	Reactivo	98.8	NaOH
N,N dimetil acetamida	Disolvente solvente de referencia	Sigma – Aldrich	87.12	Reactivo	99	C ₄ H ₉ NO
Alcohol polivinílico de alto peso molecular	Matriz	Dupont	100000	Reactivo	–	(C ₂ H ₄ O) _n
Acetona	Agente de lavado	Fermont	58.08	Reactivo	99.8	(CH ₃) ₂ CO
Alcohol metílico	Agente de lavado	Fermont	32.04	Reactivo	99.9	CH ₃ OH

3.3 Síntesis de polianilina

3.3.1 Descripción de la marcha experimental de síntesis

La marcha experimental de síntesis para la polimerización del monómero de anilina se basó en un método establecido por un grupo de trabajo de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada [31]. Inicialmente se pesaron 2.59 g del monómero de anilina, equivalentes a 20 mmol, en 50 mL de una solución del ácido dopante con una concentración [1 M]. Posteriormente, se pesaron 5.71 g del oxidante (25 mmol), disolviéndose en 50 mL de agua destilada. Se estableció una relación molar monómero:oxidante de 1:1.25, de acuerdo a Armes y Miller [32]. La

reacción se llevó a cabo adicionando a la solución conteniendo el monómero y el ácido dopante, bajo agitación constante y a temperatura ambiente, la solución acuosa del agente oxidante. La formación y oxidación de la PANi se verifica visualmente al ocurrir un vire de la solución incoloro – verde esmeralda, lo cual ocurre en promedio en un tiempo de 10 minutos. Se estableció un tiempo de polimerización de 180 minutos, tiempo en el cual la PANi alcanza un valor de conductividad alto [32].

En el caso del codopaje, el medio codopante en el cual se disolvió el monómero estuvo conformado por una solución con una relación volumétrica 70:30 de ácido clorhídrico [1 M] con respecto al ácido canforsulfónico [1 M], siendo el volumen del medio codopante de 50 mL. A este medio se adicionó la cantidad de monómero indicada en el párrafo anterior, agregándose la solución acuosa de agente oxidante, bajo las mismas condiciones de operación.

La síntesis de PANi nanoestructurada se llevó a cabo mediante la disolución del monómero en 400 mL de una solución al 2 % en peso de polietilenglicol (PEG), adicionando a ésta, una solución constituida por el agente oxidante disuelto en 100 mL de HCl [1 M], conservándose las mismas condiciones de operación, exceptuando el tiempo de polimerización, el cual fue de 24 horas.

La obtención de los compósitos de PANi con alcohol polivinílico (PVA) se ejecutó empleando 50 mL de una solución al 10 % en peso del polímero, en la cual se disolvió el monómero, a la cual se adicionó la solución constituida por el oxidante disuelto en la solución del ácido correspondiente, ya sea HCl o ACS. En el caso del compósito codopado, a la solución conteniendo el PVA y el monómero se agregó la solución codopante conteniendo, en disolución, el agente oxidante, descrito con anterioridad.

3.3.2 Variantes de materiales sintetizados. Condiciones de operación de la síntesis.

En la Tabla 3.2 se indican las variantes de los materiales poliméricos semiconductores sintetizados. Posteriormente, en la Tabla 3.3, se señalan las condiciones de operación que se mantuvieron constantes durante la ejecución de los experimentos.

Tabla 3.2 Variantes de materiales poliméricos semiconductores sintetizados

Material	Cantidad de monómero, g (mmol)	Cantidad de agente oxidante, g (mmol)	Volumen de HCl, mL	Volumen de ACS, mL	Volumen de molécula directriz, PEG al 2 % en peso, mL	Volumen de PVA al 10 % en peso, mL
PANi – HCl	2.59 (20)	5.71 (25)	50	–	–	–
PANi – ACS	2.59 (20)	5.71 (25)	–	50	–	–
PANi – HCl – ACS	2.59 (20)	5.71 (25)	35	15	–	–
PANi – HCl – PEG	2.59 (20)	5.71 (25)	100	–	400	–
PANi – PVA – HCl	2.59 (20)	5.71 (25)	50	–	–	50
PANi – PVA – ACS	2.59 (20)	5.71 (25)	–	50	–	50
PANi – PVA – HCl – ACS	2.59 (20)	5.71 (25)	35	15	–	50

Tabla 3.3 Condiciones constantes de operación durante la reacción de polimerización

Parámetro	Valor
Temperatura de polimerización	25 °C
Tiempo de polimerización ⁺	180 minutos
Volumen total de reacción [*]	100 mL
Velocidad de agitación	800 rpm
Medio de agitación	Bala recubierta de Teflón® impulsada por campo magnético

⁺ 24 horas en el caso de PANi nanoestructurada.

^{*} 500 mL en el caso de PANi nanoestructurada.

3.3.3 Recuperación de materiales poliméricos semiconductores sin matriz de PVA

Al término del tiempo de polimerización, se detuvo la agitación y se vertió la solución conteniendo el polímero en un filtro de porcelana tipo Kitasato, empleando papel filtro No. 5 como medio filtrante. Posteriormente se adicionaron, en forma consecutiva, 150 mL de acetona y 150 mL de alcohol metílico, con el objeto de eliminar monómero residual, oxidante y sus productos de descomposición, intermedios orgánicos de bajo peso molecular y oligómeros [31]. Se extrajo el medio filtrante conteniendo el polímero del filtro, sometiendo éste a un proceso de secado a una temperatura de 60 °C durante 8 horas. Transcurrido este tiempo, se separó en forma cuidadosa el polímero del medio filtrante, moliéndolo en forma fina en mortero de ágata, almacenándolo en pequeñas bolsas de polietileno de baja densidad.

3.3.4 Recuperación de materiales poliméricos semiconductores con matriz de PVA

Las dispersiones de PANi – PVA se sometieron a agitación continua durante 24 horas, con el propósito de precipitar la PANi junto con el PVA en virtud del esfuerzo mecánico. El precipitado se filtró y se lavó empleando sucesivamente 150 mL de agua destilada y 150 mL de alcohol metílico. Enseguida, se sometió el medio filtrante conteniendo el material semiconductor compuesto a un proceso de secado durante 12 horas a 70 °C. Posteriormente se separó el polímero semiconductor compuesto del medio filtrante, moliéndolo finamente y resguardándolo en bolsas contenedoras de polietileno de baja densidad.

3.3.5 Obtención de películas de compósitos semiconductores

La dispersión de polímero compuesto se vació en la parte inferior de una caja de Petri de 10 cm de diámetro conteniendo un disco de acetato utilizado como sustrato y construido *ex profeso* para facilitar la extracción de la película, una vez formada ésta. Para el compuesto PANi – PVA – HCl, la dispersión se sometió a una temperatura de secado de 60 °C durante 6 horas. En el caso de los

compósitos PANi – PVA – ACS y PANi – PVA – HCl – ACS se aplicó una temperatura de 80 °C durante el mismo intervalo de tiempo. Al término del tiempo de secado, se extrajo el disco de acetato de la caja de Petri, separando las películas así formadas de dicho disco, almacenándolas en hojas de papel absorbente, para posteriormente introducir las en bolsas de polietileno de baja densidad.

3.4 Caracterización

3.4.1 Medición de resistividad y determinación de la conductividad

3.4.1.1 Obtención y acondicionamiento de especímenes

Los polvos poliméricos semiconductores sin matriz de PVA se sometieron a compactación uniaxial, empleando un dado de acero junto con una prensa hidráulica marca Daniels, bajo una presión de 10 kgf/cm² durante un tiempo de 10 minutos. Se obtuvieron pastillas con un diámetro de 1.17 cm y espesor en el rango de 1.15 – 1.30 mm. En el caso de los compósitos semiconductores, se cortaron secciones cuadradas con una longitud de 1 cm por lado, teniéndose un espesor de película de 0.40 – 1.40 mm. Los especímenes así obtenidos se almacenaron en bolsas contenedoras de polietileno de baja densidad.

3.4.1.2 Colocación de precontactos y contactos

Empleando un equipo de *sputtering* marca Denton, modelo Desk II, se colocaron precontactos de Au – Pd, habiendo colocado previamente sobre los especímenes máscaras metálicas con un orificio circular de 5.45 mm de diámetro. Se cuidó que la posición del precontacto en la cara superior con respecto al precontacto en la cara opuesta fuera normal. Asimismo, para asegurar un mejor contacto entre la superficie del espécimen recubierta con Au – Pd y el contacto de cobre estañado, se realizó un recubrimiento del precontacto con tintura de plata. Posteriormente, se adhirieron contactos de alambre de cobre estañado, calibre AWG 22, empleando como agente de adherencia entre el contacto y el precontacto tintura

de plata. Para asegurar la integridad física del espécimen, se realizó un encapsulado con resina epóxica grado eléctrico de alta resistividad.

3.4.1.3 Medición de resistencia R

La medición de la resistividad R se llevó a cabo mediante un multímetro digital convencional marca Tech, modelo TM – 101A, realizándose para cada material un conjunto de tres lecturas consistentes, reportándose un valor de resistencia promedio en Ohmios (Ω).

3.4.1.4 Determinación de la conductividad σ

A partir de los valores de resistencia R medidos, se determinó la resistividad ρ aplicando la ecuación

$$\rho = \frac{AR}{t} \quad (3.1)$$

Donde:

ρ = resistividad, $\Omega \cdot \text{cm}$

A = Área del precontacto, cm^2 .

R = resistencia del espécimen, ohmios (Ω).

t = espesor del espécimen, cm.

Una vez determinada la resistividad, se continuó con el cálculo de la conductividad, considerando que ésta es el recíproco de la resistividad, empleando para ello la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

Donde:

σ = conductividad, mhos/cm (alternativamente se emplea la unidad Siemens (S/cm))

ρ = resistividad, $\Omega \cdot \text{cm}$.

3.4.2 Medición de peso molecular

3.4.2.1 Elaboración de soluciones

Previamente a la medición del peso molecular, se sometió una cantidad determinada (20 mg) de cada una de las variantes de materiales poliméricos semiconductores sin matriz de PVA a desdopaje, empleando como agente desdopante NaOH [1 M], en un volumen de 10 mL, durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se sometieron a temperatura para evaporar el agente desdopante. Una vez evaporado el agente desdopante, se adicionaron 20 mL de N,N dimetil acetamida para la disolución del polímero semiconductor desdopado (sal esmeraldina base), teniéndose entonces una concentración de 1 mg de sal esmeraldina base por mililitro de disolvente. Consecutivamente, las soluciones se filtraron, empleando papel filtro marca Whatman número 42 de 125 mm de diámetro, con el objeto de eliminar partículas extrañas que pudieran ocasionar interferencias. A partir de estas soluciones “madre”, se tomaron alícuotas de 1 mL, agregándose suficiente disolvente para obtener disoluciones con concentraciones de 0.1 mg/mL, 0.01 mg/mL y 0.001 mg/mL.

3.4.2.2 Determinación del peso molecular promedio

A partir de cada una de las series de soluciones con diferente concentración, se determinó, para cada material, el peso molecular promedio con un dispersor marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano ZS, en conjunto con el software DTS (Dispersion Technology Software). Este programa de cómputo aplica el método de espectroscopia de dispersión de luz cuasi elástica y correlación de fotón (también conocido como método de dispersión de luz

dinámica), para el cálculo del peso molecular de una macromolécula. El valor de peso molecular se reportó en Daltons (Da), unidad equivalente a g/gmol.

En la Tabla 3.4 se muestran los parámetros del disolvente de referencia (N,N dimetil acetamida) requeridos como datos de entrada en el programa DTS.

Tabla 3.4 Parámetros del solvente de referencia requeridos por el programa DTS

Parámetro	Valor
Viscosidad μ , referido a 25 °C	1.956 centipoises (cP)
Índice de refracción n_D , referido a 25 °C	1.4304
Peso molecular, g/gmol	87.12

3.4.3 Espectrofotometría UV – VIS y espectroscopía FT – IR

Previo a la espectrometría UV – VIS, se obtuvieron alícuotas de las soluciones preparadas con antelación de los polímeros semiconductores desdopados sin matriz de PVA, disolviéndolas en forma suficiente para permitir el paso de la fuente de radiación láser. En el caso de los compósitos, se obtuvieron soluciones a partir de la disolución de una gota obtenida directamente de la dispersión en un volumen determinado (20 mL) de agua destilada. La solución de cada uno de los materiales compuestos bajo análisis se sometió a agitación ultrasónica durante 10 minutos con el objeto de conseguir disolver adecuadamente el compósito en el solvente. Estas soluciones se analizaron directamente, no requiriéndose la etapa de desdopaje previa al análisis espectrofotométrico. Los espectrogramas, comprendidos en el rango de 300 a 1100 nm, se obtuvieron en un espectrómetro marca Perkin – Elmer, modelo Lambda 35, con celdas apareadas de sílice con una longitud de paso óptico de 1 cm.

Se aplicó el método de la pastilla de KBr para la técnica de espectroscopía infrarroja, dispersando una pequeña cantidad del polvo de los polímeros sin matriz así como minúsculos trozos de las películas de los compósitos en KBr grado espectroscópico, subsecuentemente compactando para la obtención de la pastilla. En este análisis se utilizó un espectrómetro marca Perkin – Elmer, modelo System 2000, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (IR medio).

3.4.4 Análisis térmicos. Análisis térmico diferencial y termogravimetría

Se utilizó un analizador térmico diferencial marca SETARAM, modelo SetSys Evolution TGA – DTA, para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g), evaluando simultáneamente la pérdida de peso ocasionada por calentamiento, ello con el objeto de evaluar la estabilidad térmica. El rango de temperatura de análisis para el estudio fue de 40 – 400 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, bajo atmósfera de aire en la cámara de muestra.

3.4.5 Difracción de Rayos X

Se obtuvieron difractogramas de los materiales semiconductores poliméricos PANi – HCl y PANi – HCl – PEG, empleando un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo Focus D8, con fuente de radiación de cobre ($K\alpha = 1.54055 \text{ \AA}$), en el rango 2θ de 10 – 80 °, con el objeto de realizar una comparativa y observar el cambio en la estructura cristalina del material debido al uso de la molécula directriz.

3.4.6 Estudio de morfología: microscopía electrónica de barrido

Los polvos de material obtenidos de cada uno de los materiales poliméricos semi conductivos tanto con matriz de PVA como sin la presencia de ésta se montaron por separado en porta muestra de aluminio recubierto con cinta de grafito y se depositó posteriormente una capa conductora de Au – Pd por medio de *sputtering*. Se realizaron observaciones a magnificaciones medias y altas, aplicando un voltaje inicial de aceleración de 5 kV y consecutivamente de 25 kV. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión termoiónica marca JEOL, modelo JSM 6300. Dada la limitada resolución del MEB JSM 6300 a altas magnificaciones, lo que ocasionó que no se pudiera analizar en detalle la morfología del material PANi – HCl – PEG, se empleó para este caso en específico un MEB de emisión de campo con ultra alta resolución marca FEI, modelo Sirion, con el cual se logró examinar en detalle la morfología del material en cuestión.

Capítulo 4.

Resultados

Análisis y discusión

4.1 Conductividad

En la Tabla 4.1 se presentan los valores de conductividad obtenidos para cada uno de los materiales bajo estudio.

Tabla 4.1 Valores obtenidos de resistencia, resistividad y conductividad.

Material	Presentación	Espesor (cm)	Resistencia (Ω)			Resistencia, promedio aritmético (Ω)	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductividad (Mhos/cm)
			Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
PANi – HCl	Pastilla	0.130	2.1	2.3	2.2	2.2333	4.0076	2.4953×10^{-1}
PANi – ACS	Pastilla	0.130	1.1	1.3	1.2	1.2000	2.1534	4.6438×10^{-1}
PANi – HCl – ACS	Pastilla	0.115	7.5	7.6	7.5	7.5333	15.2817	6.5437×10^{-2}
PANi – HCl – PEG	Pastilla	0.135	7.7	7.7	7.7	7.7000	13.3058	7.5155×10^{-2}
PANi – PVA – HCl	Película	0.040	140	124	130	131.3333	765.9457	1.3055×10^{-3}
PANi – PVA – ACS	Película	0.090	19100	21400	21100	20533.3333	53223.0843	1.8788×10^{-5}
PANi – PVA – HCl – ACS	Película	0.140	11800	11900	12090	11930.0000	19879.0442	5.0304×10^{-5}

Se observa que en los materiales sin matriz de PVA, el mayor valor de conductividad se presenta en la PANi dopada con ACS, siendo la resistividad aproximadamente un 50% menor con respecto a la resistividad de la PANi dopada con HCl. Ello puede deberse probablemente a que el gran tamaño de la molécula de ACS induce un cambio conformacional en las cadenas del polímero. Este cambio conformacional representa un dopaje secundario, el cual ocasiona una mayor deslocalización de los electrones en los polarones (defectos de carga), lo que representa una mayor conductividad [62]. En el caso del codopaje, se observa que el efecto de ambos dopantes, redundando en un aumento en la resistividad y, en consecuencia, en una disminución de conductividad de un orden con respecto a las PANi dopada con un solo ácido. Se tiene entonces que el efecto sinérgico entre ambos dopantes, en la relación empleada tanto de volumen como de concentración, resulta en un incremento de la resistividad.

En el caso de la PANi nano estructurada se esperaba una conductividad mayor, en virtud que ésta aumenta al incrementarse la orientación [40], no obstante, la resistividad conseguida es comparable con la resistividad de la PANi codopada con HCl y ACS. El incremento en la resistividad de la PANi estructurada pudiera deberse a la diferencia en los tiempos de polimerización. En el caso de la PANi estructurada, se aplicó un tiempo de polimerización de 24 h, en comparación con el intervalo de 3 h empleado para las PANi uni- y codopadas. Lo anterior se encuentra en concordancia con Gilbert y Stejskal [31] quienes encontraron que los tiempos de polimerización prolongados inciden negativamente en la conductividad, dado que se fomenta reacciones colaterales indeseables tales como la sobre oxidación y la hidrólisis inversa, lo que promueve un aumento en la resistividad.

El empleo de la matriz de PVA ocasionó un decremento importante en la conductividad comprendido entre 2 y 4 órdenes de magnitud con respecto al valor de conductividad mayor obtenido en el sistema PANi – ACS, lo que era de esperarse debido a la naturaleza aislante de la matriz. Asimismo, se observa que el compósito de PANi y PVA dopado con HCl presenta diferencias notorias de resistividad con respecto a los compósitos de PANi dopada con ACS y el compósito codopado, lo que deriva en una diferencia de hasta dos órdenes de magnitud en la conductividad para ambos casos. En el caso particular del material compuesto semiconductor codopado, este aumento en la resistividad es contrarrestado hasta cierto punto por el HCl, observándose una diferencia de 3.1516×10^{-5} Mhos/cm con respecto al compósito dopado con ACS, el cual presenta el valor más alto de resistividad. Puede inferirse entonces, que el notable aumento observado en la resistividad debida al uso del ACS como dopante en los materiales semiconductivos compuestos podría deberse a una probable interacción química entre el ACS y los grupos hidroxilo (OH) del PVA, lo que quizás promueva una menor deslocalización de los electrones en los polarones responsables de la conducción.

4.2 Peso molecular promedio

En la Tabla 4.2 se presentan los valores obtenidos de peso molecular promedio para los materiales poliméricos semiconductores sin la presencia de la matriz de PVA.

Tabla 4.2 Valores de pesos moleculares promedio.

Material	Peso molecular, Da	Peso molecular, g/gmol
PANi – HCl	37300	37300
PANi – ACS	26700	26700
PANi – HCl – ACS	32200	32200
PANi – HCl – PEG	55200	55200

Los valores de peso molecular promedio para los materiales dopados con HCl y ACS se encuentran en concordancia con lo encontrado por Kolla y colaboradores [35]. El bajo valor de peso molecular obtenido para la PANi dopada con ACS se debe, de acuerdo a Yin y Ruckenstein [63] a la repulsión estérica ocasionada por la voluminosa estructura tridimensional de la molécula del ácido orgánico, condición que origina una reducción en la velocidad de la reacción de polimerización y, en consecuencia, un bajo peso molecular promedio. En el caso del material codopado, se halló que el valor de peso molecular es muy semejante a los valores de los materiales con dopante único, en específico, con el material dopado con HCl, por lo que probablemente el codopaje no tenga un efecto sobre el peso molecular del polímero. En el caso del material donde se empleó el PEG, el mayor peso molecular obtenido puede deberse posiblemente al prolongado tiempo de polimerización y a que la molécula directriz, aparte de inducir un crecimiento molecular orientado promueva, en virtud de dicho crecimiento orientado, un mayor peso molecular de la cadena del polímero semiconductor.

4.3 Espectrofotometría UV – VIS

En la Figura 4.1 se presentan los espectros UV – VIS obtenidos para los materiales sin matriz.

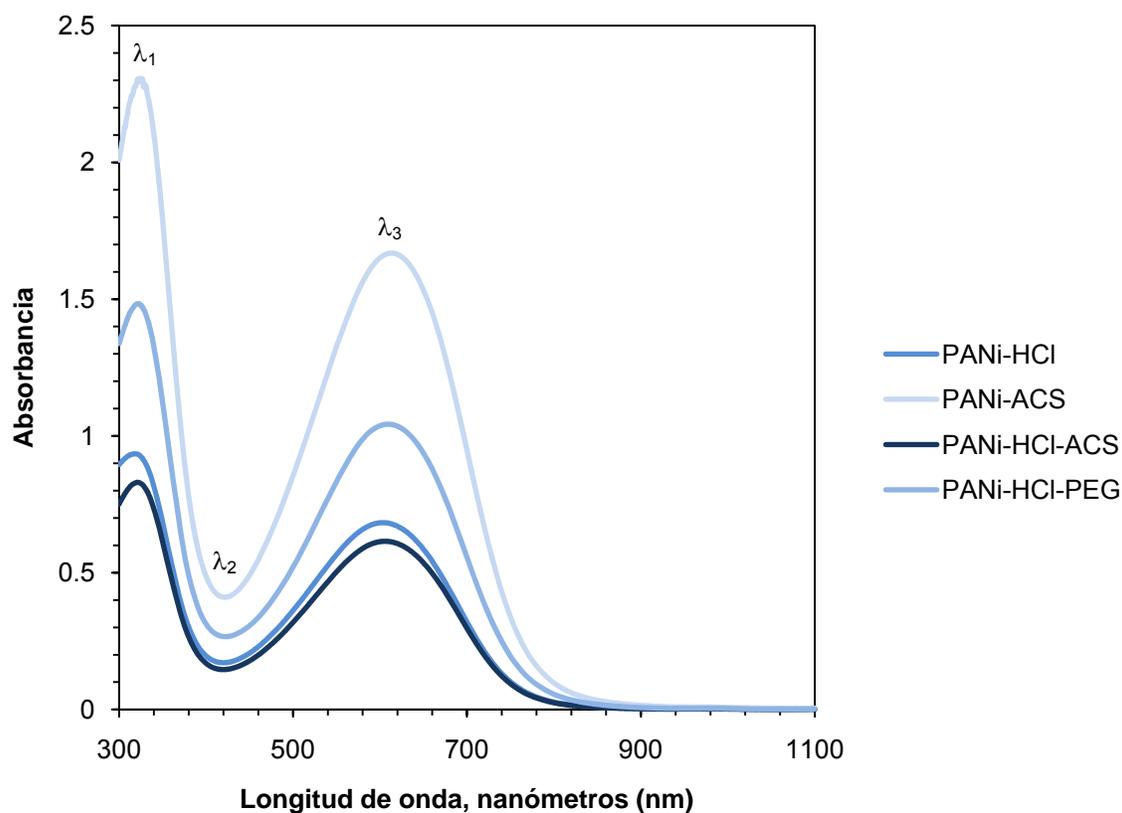


Figura 4.1 Espectrogramas UV – VIS de los polímeros semiconductores desdopados sintetizados sin presencia de la matriz de PVA.

La Tabla 4.3 presenta los valores de longitud de onda de los picos observados de cada uno de los espectros.

Tabla 4.3 Longitudes de onda de los picos observados en los espectros UV – VIS.

Material	Longitudes de onda, nm		
	λ_1	λ_2	λ_3
PANi – HCl	320	418	605
PANi – ACS	335	420	615
PANi – HCl – ACS	320	420	610
PANi – HCl – PEG	320	420	610

Hino y colaboradores [57] señalaron que la PANi como sal esmeraldina protonada presenta tres picos característicos de absorción alrededor de 320, 420 y en el intervalo de 600 – 800 nm, cada uno de estos picos se encuentra asignado a fenómenos bien identificados. En los materiales bajo estudio, se tienen picos comprendidos entre 320 – 335 nm y que se encuentran relacionados con la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro de los segmentos bencenoides y quinooides. La protonación de la cadena principal de la PANi así como la transición polarón $\rightarrow \pi^*$ corresponden a las longitudes de onda comprendidas entre 418 – 420 nm. La banda que se encuentra entre 605 – 615 nm se conoce como “banda del polarón” dado que esta confirma la formación de los polarones (defectos de carga) responsables de la conducción. Esta banda representa la transición enlace $\pi \rightarrow$ defecto de carga (polarón) de la estructura quinoide, y se encuentra relacionada del mismo modo [62] con el salto electrónico de los polarones entre las cadenas del polímero. La ausencia de picos en 540 y 640 nm significa que las PANi obtenidas se encuentran en su estado semi oxidado, dado que estas bandas se encuentran asociadas a la pernigranilina, la cual es la forma totalmente oxidada de la PANi y es eléctricamente aislante [57]. La absorbancia que se presenta en la banda del polarón se relaciona directamente con la conductividad, de acuerdo a Gaikwad y colaboradores [82]. En efecto, se tiene que para el material con mayor conductividad PANi – ACS, la lectura de absorbancia en 613 nm es de 1.6679, siendo la conductividad de este material de 4.6438×10^{-1} S/cm. En comparación, el material menos conductivo, PANi – HCl – ACS, presenta una absorbancia de 0.6143, con un valor de conductividad de 6.5437×10^{-2} S/cm.

Los espectros UV – VIS pertenecientes a los materiales compuestos se presentan en la Figura 4.2. Las lecturas de los valores de longitud de onda se encuentran condensadas en la Tabla 4.4.

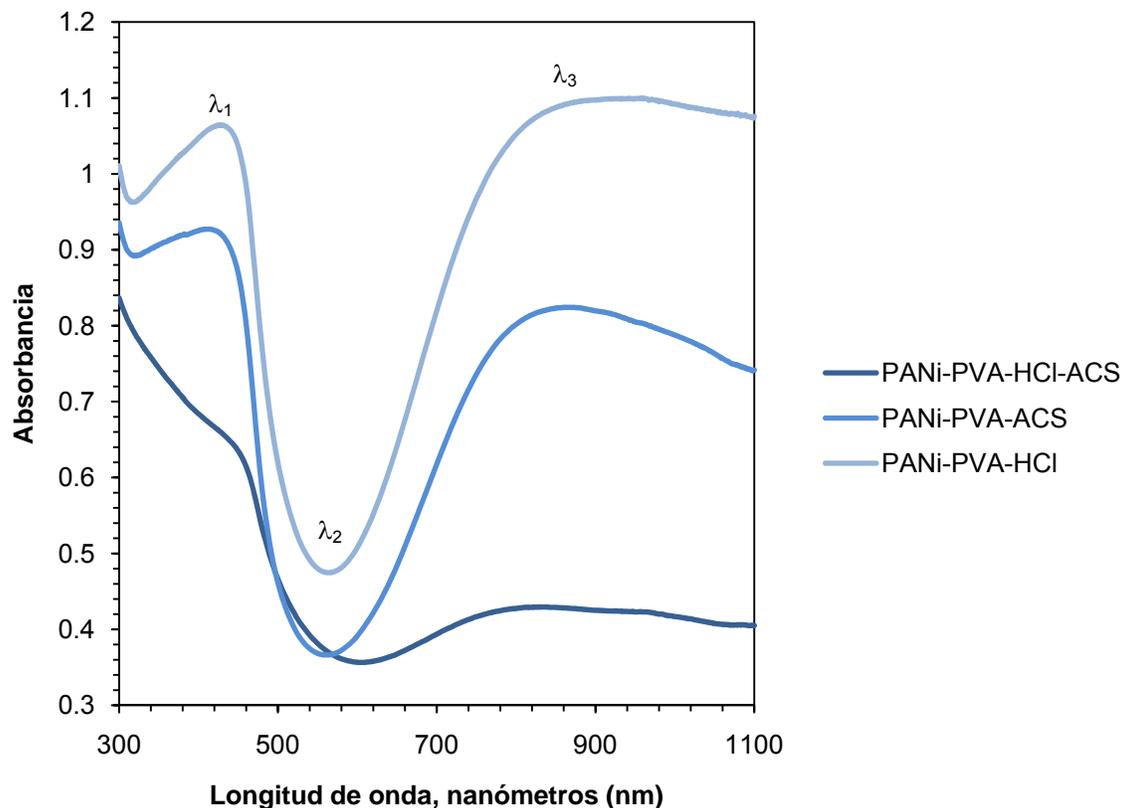


Figura 4.2 Espectrogramas UV – VIS de los polímeros semiconductores compuestos.

Tabla 4.4 Longitudes de onda de los picos observados en los espectros UV – VIS.

Material	Longitudes de onda, nm		
	λ_1	λ_2	λ_3
PANi – PVA – HCl	431	563	958
PANi – PVA – ACS	416	562	867
PANi – PVA – HCl – ACS	460	609	838

De acuerdo a Ruckenstein y Yin [63] en la PANi semiconductora codopada aparece una banda característica a partir de los 800 – 900 nm, correspondiente al polarón localizado, lo cual se confirma con el pico máximo que aparece en 838 nm para el material PANi – PVA – HCl – ACS. La cola del espectro que aparece a partir de los 1000 nm se asigna a la deslocalización electrónica en la banda del polarón, siendo dicha deslocalización ocasionada probablemente por el dopaje secundario inducido por el ACS. El pico que se encuentra asociado a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencenoide y quinoide está traslapado con la

banda amplia que aparece en 460 nm. El pico mínimo en 609 nm representa, de acuerdo a Hino y colaboradores [57] la protonación de la cadena principal de la PANi así como la transición polarón $\rightarrow \pi^*$. En el caso de los compósitos empleando únicamente un dopante, las bandas correspondientes tanto a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencenoide y quinoide como a la protonación de la cadena principal y la transición polarón $\rightarrow \pi^*$ aparecen en posiciones muy similares: 416 nm y 562 nm para el compósito dopado con ACS y en 431 nm y 563 nm para el compósito dopado con HCl, sin embargo, en la banda correspondiente al polarón localizado de este último se observa un desplazamiento batocrómico que se debe a que el ácido mineral favorece en mayor grado la formación de una estructura conductora [62], en comparación con el ACS. En el ACS se aprecia nuevamente que a partir de los 1000 nm aparece la cola del espectro que, como se señaló anteriormente, se debe a la deslocalización electrónica creada por un probable dopaje secundario. Hino y colaboradores [57] señalan que la banda asociada al estado conductor de la PANi en forma de sal esmeraldina se presenta a partir de 800 nm, por lo que la presencia de los picos en 867 nm y 958 nm para los compósitos dopados con ACS y HCl, respectivamente, confirman lo anterior. Es interesante notar que los espectros con ACS presentan un corrimiento hipsocrómico en las bandas correspondientes al polarón localizado, lo cual se deba probablemente, como se ha señalado, a la interacción química que tiene lugar entre el ácido orgánico y los grupos reactivos –OH del polímero empleado como matriz, siendo el grado de esta interacción notablemente mayor en el caso del codopaje, lo que signifique que quizás el ácido mineral “catalice” la reacción entre el ACS y los grupos hidroxilo del PVA. Es posible establecer una relación entre la conductividad del material compuesto y la absorbancia total de la banda asignada a los polarones localizados de acuerdo a la referencia [82], de tal manera que el compósito con mayor conductividad, a saber, PANi – PVA – HCl ($\sigma = 1.3055 \times 10^{-3}$ S/cm) presenta el mayor valor de absorbancia (1.09994). En contraste, el compósito de menor conductividad, PANi – PVA – HCl – ACS ($\sigma = 5.0304 \times 10^{-4}$ S/cm) presenta una absorbancia de 0.42954.

4.4 Espectroscopía Infrarroja

Los espectros correspondientes a los materiales en polvo PANi – HCl, PANi – ACS, PANi – HCl – ACS y PANi – HCl – PEG se presentan en la Figura 4.3.

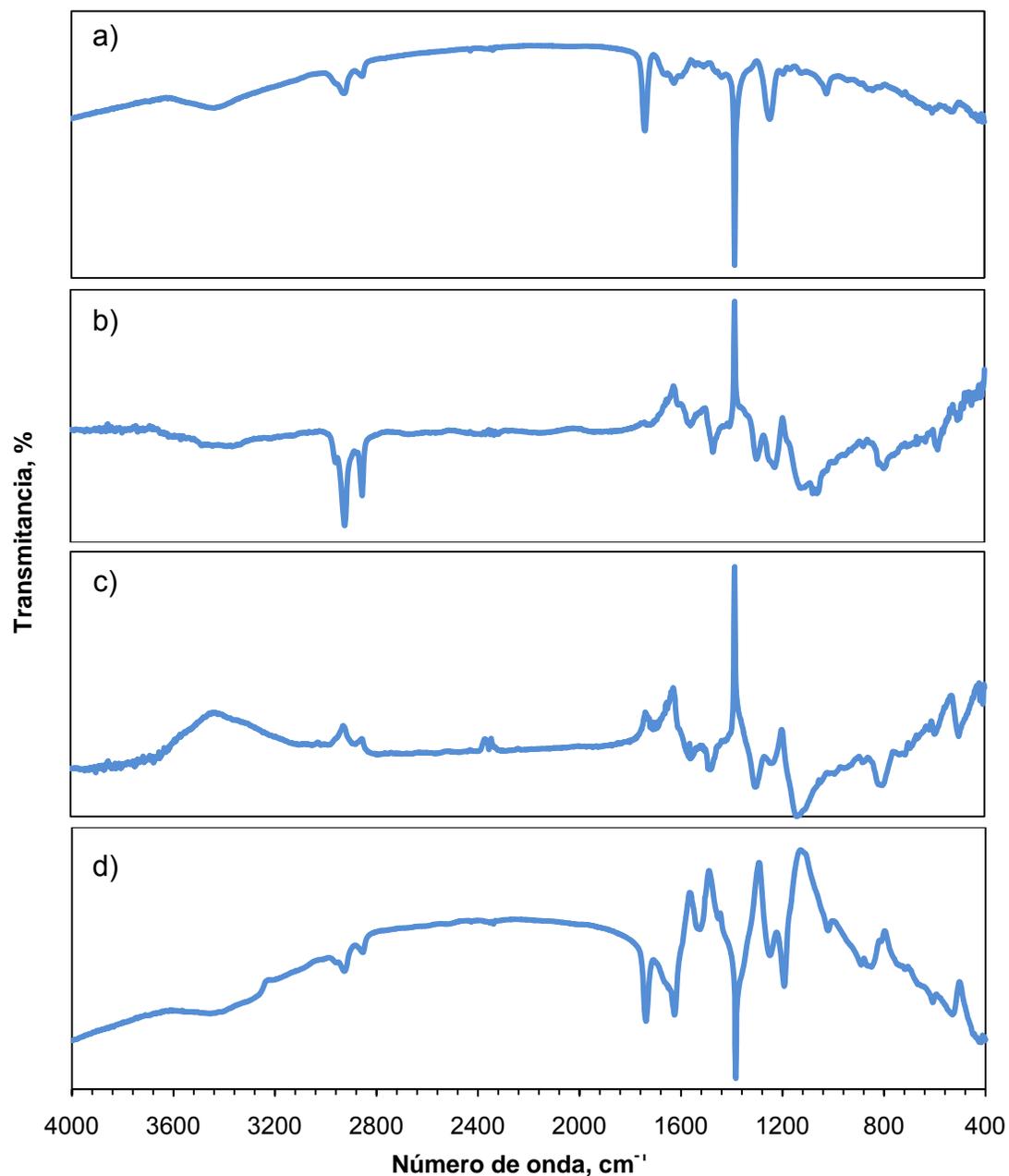


Figura 4.3 Espectrogramas IR de a) PANi – HCl, b) PANi – ACS, c) PANi – HCl – ACS, d) PANi – HCl – PEG.

Similarmente, en la Figura 4.4, se presentan los espectrogramas correspondientes a los compósitos de PANi y PVA.

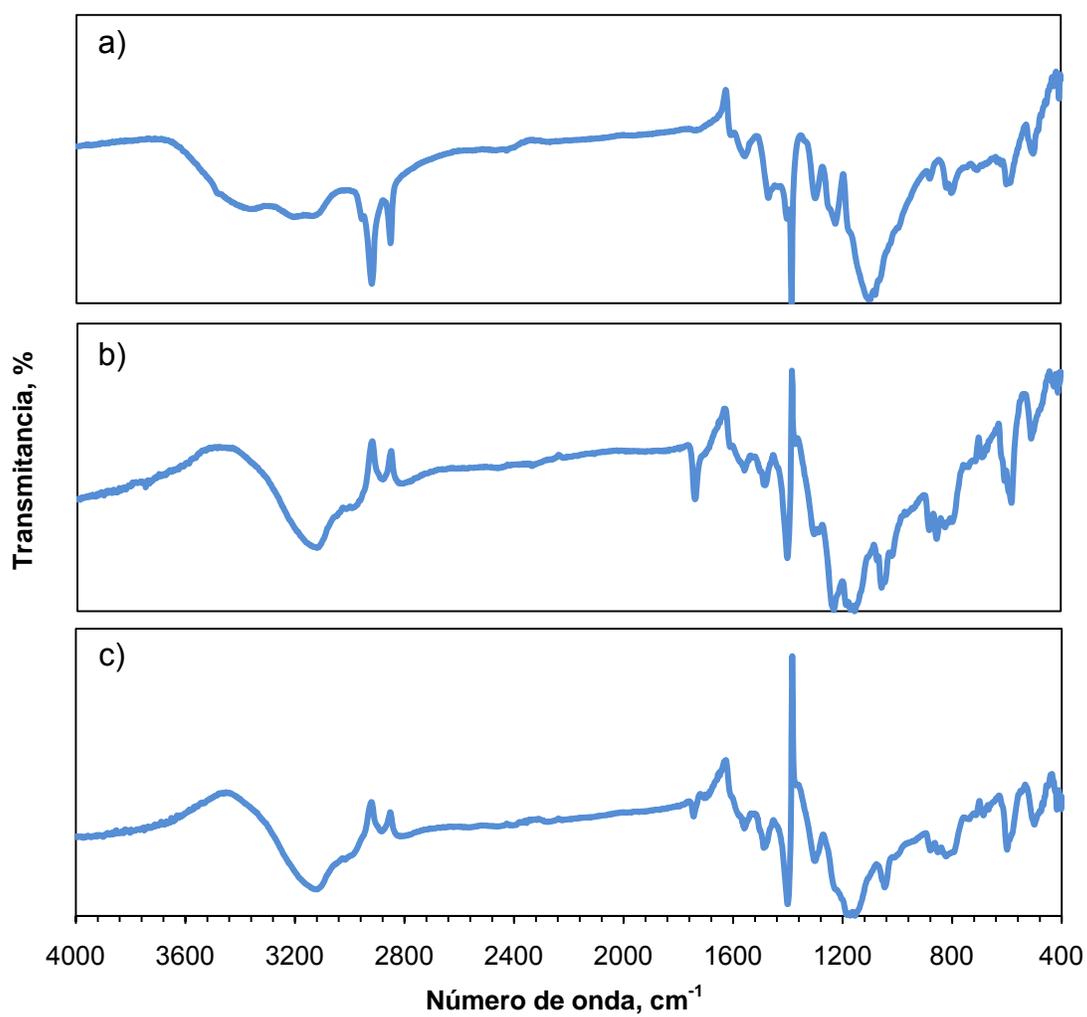


Figura 4.4 Espectrogramas IR de los compósitos a) PANi – PVA – HCl, b) PANi – PVA – ACS, c) PANi – PVA – HCl – ACS.

Las frecuencias características observadas en los espectrogramas se encuentran condensadas en las Tablas 4.5 y 4.6

Tabla 4.5 Números de onda observados para PANi sin PVA adicionado (Figura 4.3).

Material	Número de onda (cm ⁻¹)						
PANi – HCl	3475	2935,2864	1741,1629	1385	1251	1026	859
PANi – ACS	3423	2921,2852	1755,1627	1384	1230	1078	801
PANi – HCl – ACS	3460	2930,2860	1737,1628	1384	1248	1144	819
PANi – HCl – PEG	3493	2935,2862	1740,1627	1385	1254	1025	869

Tabla 4.6 Números de onda observados para los compósitos de PANi y PVA bajo estudio (Figura 4.4).

Material	Número de onda (cm ⁻¹)						
PANi – PVA – HCl	3390	2921, 2852	1627, 1558	1385	1301,1227	1107	802
PANi – PVA – ACS	3139	2890, 2826	1634, 1558	1384	1305,1233	1170	856
PANi – PVA – HCl – ACS	3139	2890, 2828	1631, 1559	1384	1305,1232	1187	826

Para la asignación de las frecuencias características de los espectros IR de las PANi sin las presencia de la matriz, se emplearon como base los estudios enfocados a la caracterización espectrométrica infrarroja de la PANi realizados por Wang y colaboradores [80] y Baibarac y colaboradores [81], teniéndose que las bandas amplias que se presentan en el rango de 3200 – 3600 cm⁻¹ se deben a la absorción del portador de carga en el polímero dopado. Las bandas ubicadas en 3475, 3423, 3460 y 3493 cm⁻¹ son características de la forma semi oxidada de la PANi. El conjunto de bandas que se presentan en el rango de 2852 – 2935 cm⁻¹ corresponden al estiramiento del grupo – CH, lo que se confirma con las bandas encontradas en 801 – 869 cm⁻¹ y 1025 – 1144 cm⁻¹, que corresponden a la flexión fuera del plano – CH del anillo bencénico di sustituido en posición 1,4 (para) y la flexión en el plano – CH (asignadas a las flexiones de las estructuras N = Q = N, Q = N⁺H – B y B – N⁺H – B, donde Q = anillo quinoide, B = anillo bencenoide, N = nitrógeno, H = hidrógeno), respectivamente. Cabe destacar que en el caso de la PANi dopada con ACS, las bandas correspondientes al estiramiento del grupo – CH experimentan un corrimiento hacia menor número de onda, y la banda armónica se desplaza hacia una mayor longitud de onda. Este efecto es más

acusado en el caso del polímero codopado. Las vibraciones en $1230 - 1254 \text{ cm}^{-1}$, son características de la sal protonada de la PANi y se encuentran relacionadas estrechamente con la vibración en $1384 - 1385 \text{ cm}^{-1}$, la cual se debe a la flexión de estiramiento C – N de la aril amina secundaria. Las bandas en $1627 - 1629 \text{ cm}^{-1}$ son originadas a partir del estiramiento C = C en el anillo bencenoide, similarmente a las halladas en $1740 - 1755 \text{ cm}^{-1}$, que se asignan al estiramiento C = C en el anillo quinoide.

Considerando el estudio realizado por Hino y colaboradores [57] se tiene que para los compósitos las bandas que se presentan en 3390 y 3139 cm^{-1} , además de ser características de la PANi en estado de oxidación intermedio, se traslapan con la vibración de estiramiento del grupo –OH del PVA. Las bandas comprendidas en el rango de $2826 - 2921 \text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento de los grupos –CH y –CH₂ y que se relacionan con las bandas en $802 - 856$ y $1107 - 1187 \text{ cm}^{-1}$, que presentan las flexiones y asignaciones descritas en el párrafo anterior. Nuevamente se observa que estas bandas experimentan un desplazamiento en los compósitos conteniendo ACS como dopante, siendo este efecto particularmente notable en el caso del codopaje. En el caso particular del compósito PANi – PVA – HCl, la banda en 1107 cm^{-1} se traslapa con la vibración de estiramiento del grupo C – O del PVA, la cual se presenta en aproximadamente $1050 - 1060 \text{ cm}^{-1}$ [57]. Esta banda se hace evidente en los dos compósitos restantes, en virtud del desplazamiento del espectro, apareciendo una banda ubicada en 1057 cm^{-1} para el material compuesto dopado con ACS y en 1048 cm^{-1} , en el caso del compósito codopado. Se observa que las bandas correspondientes a los estiramientos C = C en los anillos bencenoide y quinoide se encuentran desplazadas a menor frecuencia, encontrándose en $1558 - 1559 \text{ cm}^{-1}$ para el anillo bencenoide y en $1627 - 1634 \text{ cm}^{-1}$ para el anillo quinoide. Las vibraciones de la flexión C – N de la aril amina secundaria se encuentran en $1384 - 1385$ y $1301 - 1305 \text{ cm}^{-1}$. La banda característica de la PANi como sal protonada se ubica en $1227 - 1233 \text{ cm}^{-1}$. El desplazamiento hallado en la posición de los picos en los espectrogramas de los compósitos conteniendo ACS como dopante se encuentra en concordancia con el desplazamiento encontrado en los espectrogramas UV –

VIS y que, como se ha señalado, se encuentre probablemente vinculado con una interacción química entre los grupos hidroxilo del PVA y el ACS.

4.5 Difracción de rayos X

Los difractogramas correspondientes a los materiales PANi – HCl y PANi – HCl – PEG se presentan en la Figura 4.5. Puede deducirse a partir del difractograma de la PANi – HCl que ésta posee una estructura amorfa, con un solo pico ubicado en 25.2° . Ahora bien, en el difractograma correspondiente a la PANi – HCl – PEG se observan dos picos: uno en 20° y otro en 25.1° . Estos picos se encuentran relacionados con el arreglo periódico paralelo y perpendicular que adquieren las cadenas de la PANi, respectivamente [75].

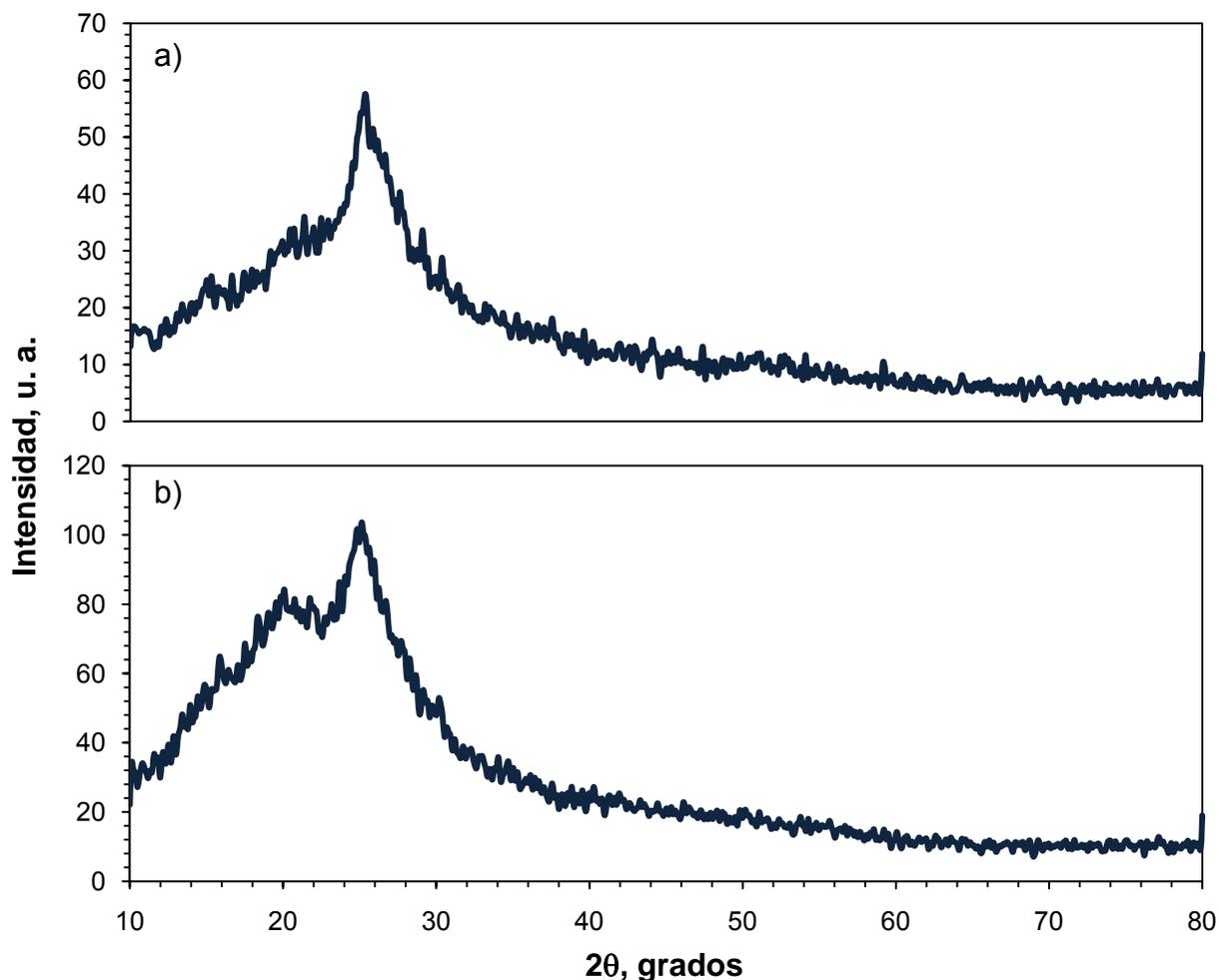


Figura 4.5 Difractogramas de a) PANi – HCl y b) PANi – HCl – PEG.

4.6 Estudios térmicos

4.6.1 Termogravimetría

En la Figura 4.6 se presentan los termogramas relativos a los polímeros semiconductivos en polvo y a los materiales con la matriz de PVA, respectivamente.

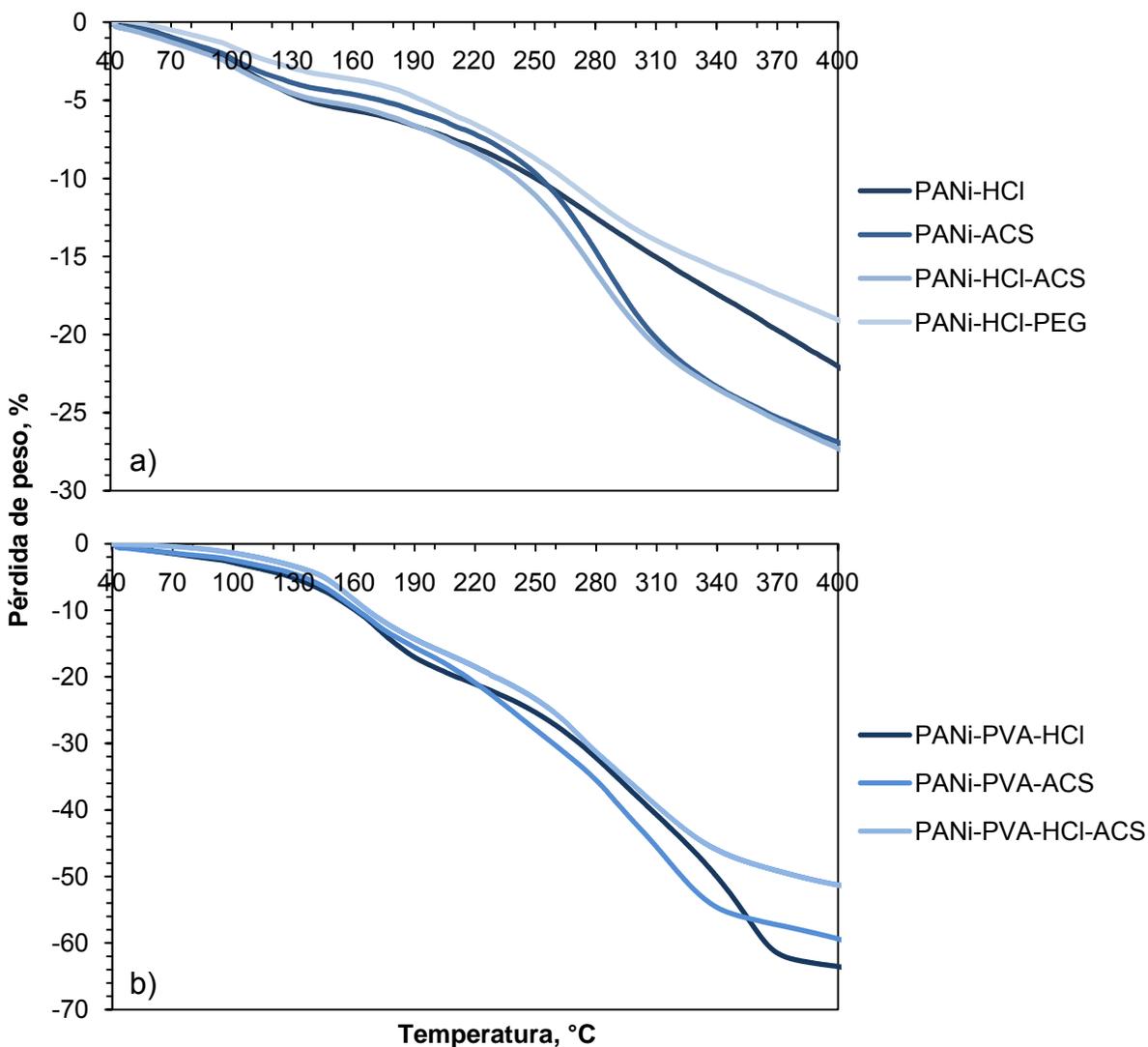


Figura 4.6 Termogramas correspondientes a a) PANi semiconductor en polvo y b) PANi semiconductor con matriz de PVA.

Para los polímeros en polvo se observa una pérdida de masa que inicia en 50 °C, y se extiende hasta aproximadamente 110 °C. A partir de los 110 °C y hasta los 300 °C ocurre un segundo cambio en la velocidad de pérdida másica. Desde 300 °C hasta 400 °C no se observa un cambio notable en el proceso de pérdida de masa. La primera fase de la pérdida de masa corresponde a la remoción de agua y / o humedad del polímero. La segunda fase se atribuye a la remoción de las moléculas de dopante, en este caso, ACS y HCl. La tercera fase corresponde a la completa degradación y descomposición de la cadena principal del material. Lo anterior se encuentra en concordancia con el estudio de Hino y colaboradores [57].

En el caso de los compósitos, las pérdidas de masa son muy similares para los tres materiales compuestos bajo estudio. La primera fase de pérdida de masa ocurre en aproximadamente 60 – 80 °C y continúa hasta los 120 °C. La segunda fase toma lugar a partir de esta temperatura y hasta los 340 – 380 °C. A partir de este punto no se observa algún cambio notable en la pérdida de masa. El mecanismo de descomposición térmica para los polímeros compósitos semiconductores es, hasta cierto punto, muy similar a los materiales sin matriz, con la salvedad que la pérdida másica es más acentuada. De acuerdo a estudios realizados por Gangopadhyay y De [54] y Hino y colaboradores [57] la primera fase de descomposición térmica obedece a la remoción de humedad y / o moléculas de agua a partir de la matriz del material. La segunda corresponde a la eliminación de las moléculas del dopante. Es interesante notar aquí, como se verá posteriormente, que en la segunda fase es posible que tengan lugar reacciones de entrecruzamiento o *crosslinking* en la matriz de PVA. Finalmente, en la tercera fase se tiene la descomposición total tanto de la matriz como del polímero semiconductor, predominando la degradación térmica del PVA. Es de notar también que, la marcada pérdida másica experimentada por los materiales compuestos en el rango comprendido entre 180 – 200 °C, representa la descomposición conjunta tanto del polímero como de la matriz aunada a la remoción de las moléculas de dopante, lo que significa que los compósitos son, en cierto grado, térmicamente menos estables que sus contrapartes sin soporte.

4.6.2 Análisis térmico diferencial

En la Figura IV.7 se presentan las curvas ATD correspondientes tanto a los polímeros en polvo como a los compósitos.

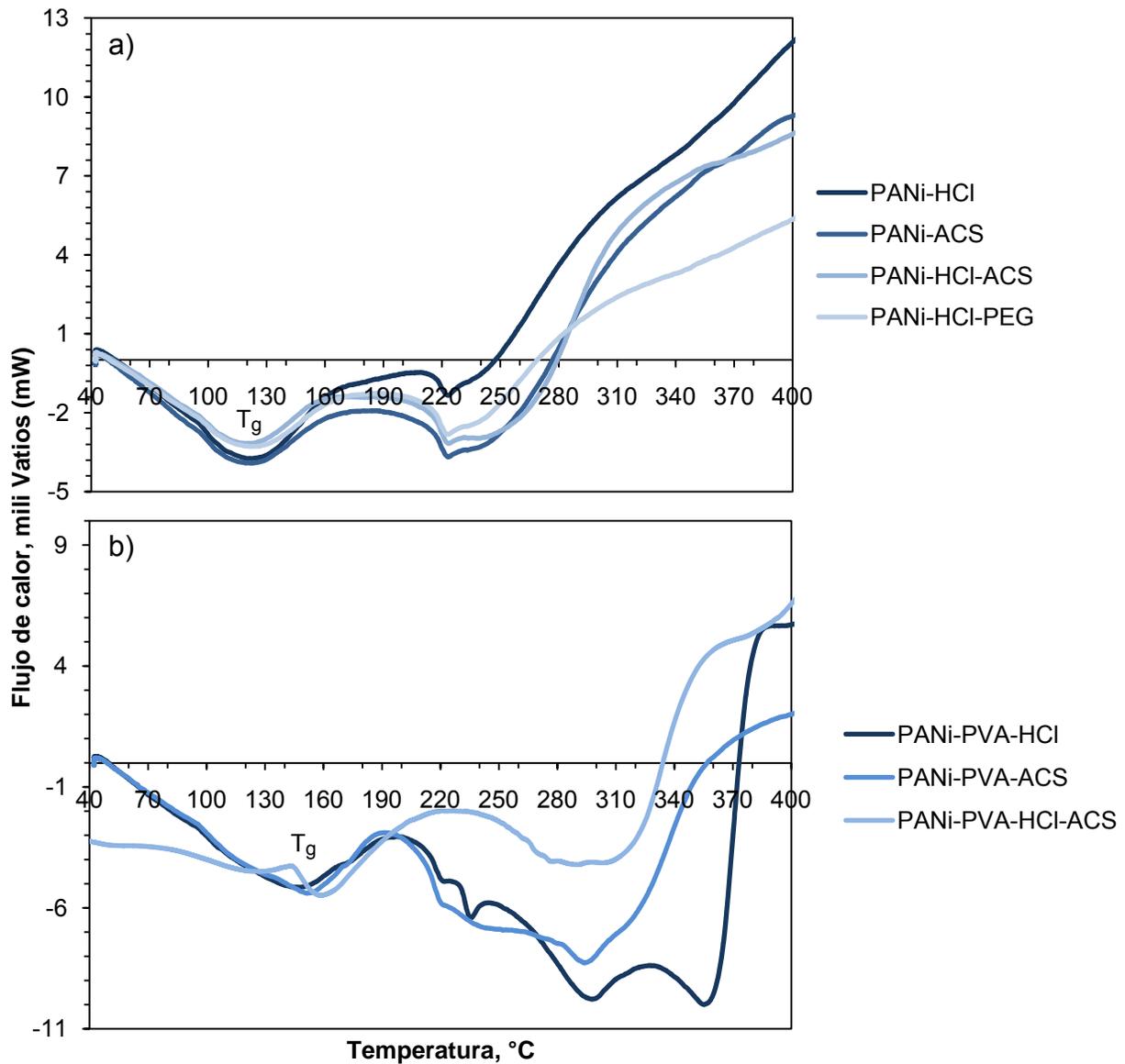


Figura 4.7 Curvas ATD correspondientes a a) PANi semiconductora en polvo y b) PANi semiconductora con matriz de PVA. Se aprecian las complejas reacciones térmicas que ocurren en esta última.

Las curvas de ATD para los materiales semiconductores en polvo revelan una endoterma amplia que se extiende desde los 75 °C hasta aproximadamente los 145 °C, encontrándose la cresta de la endoterma centrada en alrededor de 120 °C, que correspondería a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la PANi. Esta endoterma se encuentra relacionada con la remoción de humedad y / o agua del polímero. Similarmente, se observa una endoterma más estrecha ubicada en 220 °C, la cual, en acuerdo con los análisis termogravimétricos, corresponde a la descomposición térmica asociada a la remoción de las moléculas de dopante. Al alcanzar 400 °C, es posible apreciar exotermas bastante amplias, que corresponden a la descomposición total del polímero semiconductor, observándose que dichas exotermas inician en aproximadamente 300 °C.

En el caso de los polímeros semiconductores compuestos dopados con HCl y ACS por separado, aparece una endoterma amplia en el rango de 90 – 190 °C. Esta endoterma, más estrecha en comparación, se presenta en 140 – 190 °C para el polímero semiconductor codopado. La T_g de los compósitos se presenta en el rango de 140 – 154 °C. Dicha endoterma se traslapa con aquella relacionada con la pérdida de agua y / o humedad en el compósito. En el rango comprendido entre 194 °C y hasta los 222 °C, tienen lugar exotermas que se encuentran relacionadas con cambios debidos a la deshidratación completa de la matriz, seguida por una reacción de entrecruzamiento de las moléculas de PVA [54], que produce estructuras poliénicas y productos volátiles. Finalmente, se observa que en el rango comprendido entre 330 – 370 °C inicia el proceso de degradación total del polímero, el cual culmina con las exotermas observadas en 400 °C. Los subproductos finales de esta descomposición están constituidos principalmente de carbón e hidrocarburos [54]. Asimismo, es posible apreciar en las curvas ATD que los procesos de descomposición térmica involucrados son notablemente más complejos en comparación con aquellos que toman lugar en la PANi sin soporte. Es posible inferir, entonces, que la aplicación práctica del compósito PANi – PVA queda comprometida en cierta manera dado que, no obstante que se logra cierta mejora marginal en la estabilidad térmica, ésta queda opacada por la pronunciada inestabilidad térmica que muestran los compósitos a partir de aproximadamente

90 °C, aunado a los procesos simultáneos de descomposición que ocasionan una fuerte pérdida de masa en el material.

4.7 Caracterización morfológica

Las muestras de PANi en polvo, exceptuando la PANi conteniendo PEG, exhibieron estructuras granulares de formas irregulares, de un tamaño promedio de 1 μm como se muestra en las Figuras 4.8 y 4.9. Esta microestructura se origina en el sobre crecimiento ocasionado por crecimiento secundario durante el avance de la reacción de polimerización [73].

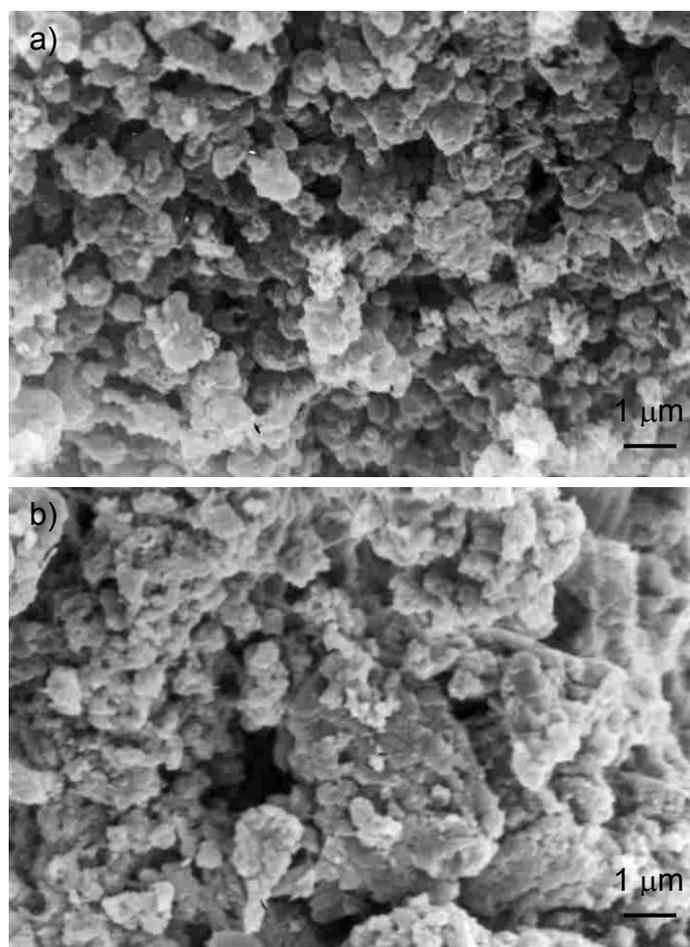


Figura 4.8 Micrografías MEB de a) PANi – HCl y b) PANi – ACS.

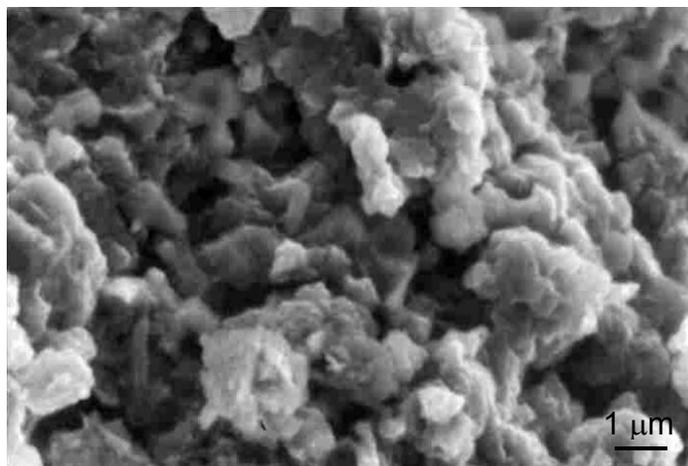


Figura 4.9 Micrografía MEB de PANi – HCl – ACS.

En el polímero semiconductor en polvo PANi – HCl – PEG se halló una estructura de apariencia esponjosa que puede observarse en la Figura 4.10. Dado que no se pudo obtener un mayor detalle con el microscopio de emisión termoiónica, se procedió a utilizar el de emisión de campo de ultra alta resolución, con el que se obtuvieron la secuencia de imágenes que se observan en la Figura 4.11, donde se aprecia el cambio de morfología debido al uso de PEG. Es patente la red de fibras de apariencia ramosa formadas en el material. Se encontró una longitud aproximada de 0.25 – 0.5 micrómetros y un diámetro comprendido entre 30 – 50 nm. El resultado obtenido es congruente con el estudio de Zhao y colaboradores [75] siendo entonces el PEG una molécula directriz que promueve el crecimiento ordenado de las cadenas del polímero, formando estructuras fibrilares ramificadas.

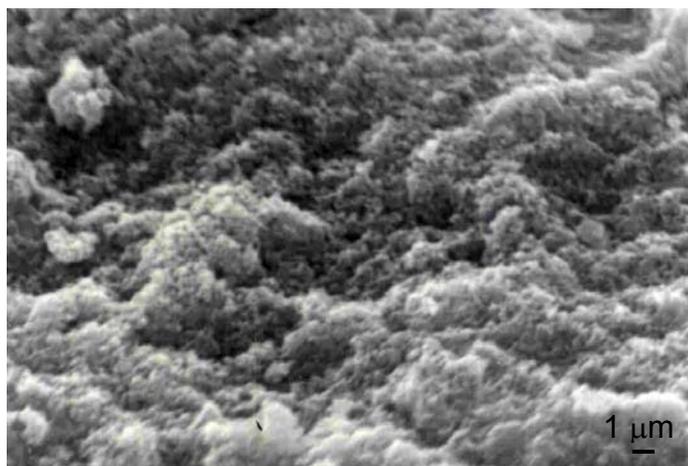


Figura 4.10 Micrografía MEB de PANi – HCl – PEG.

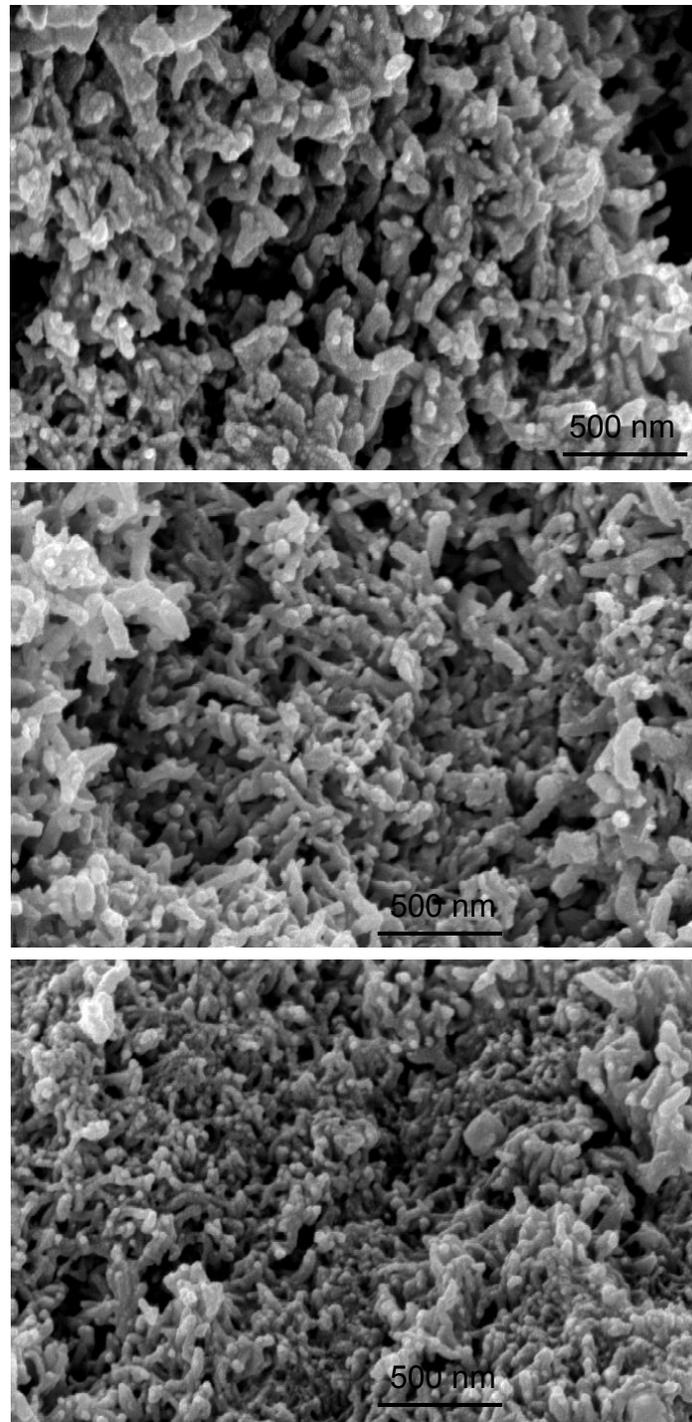


Figura 4.11 Secuencia de micrografías MEB del material fibrilado PANi – HCl – PEG, mostrando diferentes aspectos de la estructura.

Los materiales con matriz de PVA mostraron una microestructura heterogénea conformada por gránulos esféricos de PANi en el rango de micras, separados a intervalos más o menos regulares por capas laminares de PVA con apariencia de hojuelas, lo que se observa en la Figura 4.12. En el caso del compuesto codopado, se tienen gránulos de forma irregular separados, similarmente, por formaciones laminares de PVA, tal y como se muestra en la Figura 4.13.

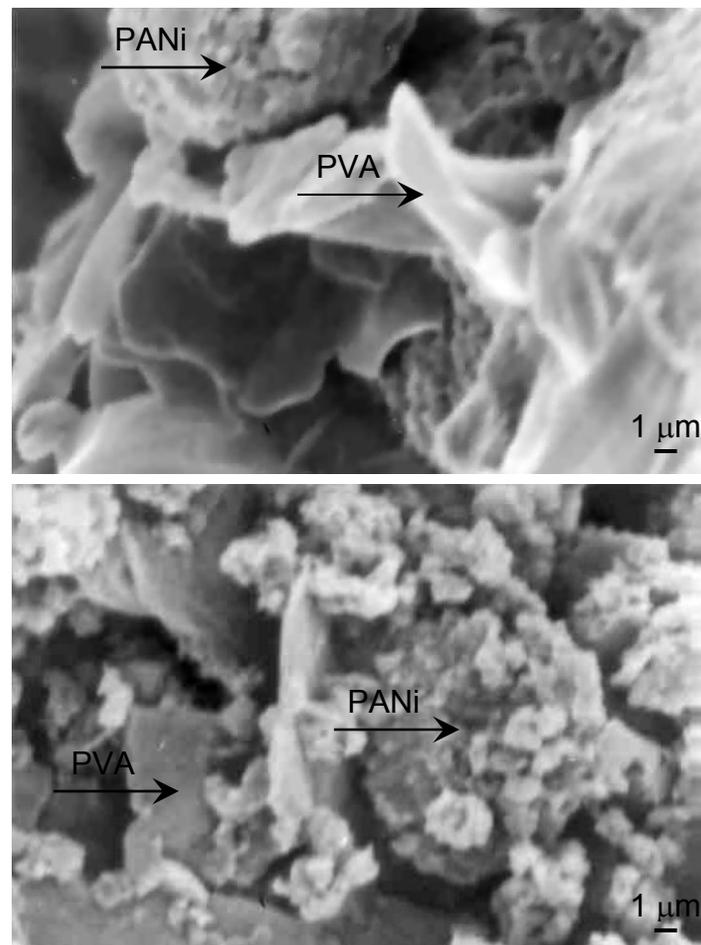


Figura 4.12 Secuencia de micrografías características de los compósitos de PANi y PVA, a) dopaje con HCl, b) dopaje con ACS. Las flechas indican las formaciones individuales de cada polímero.

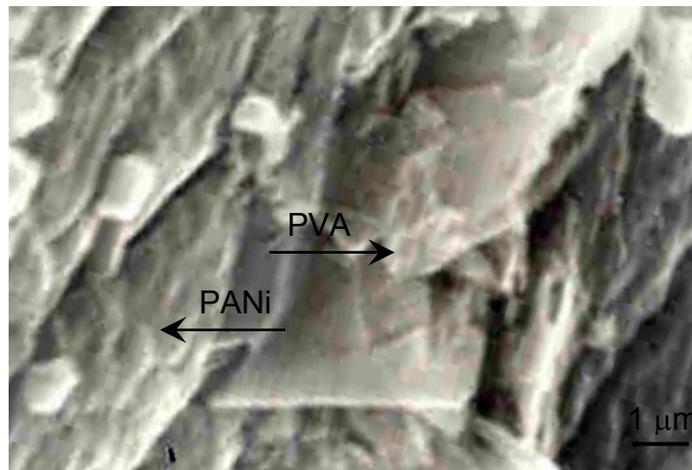


Figura 4.13 Micrografía MEB del compuesto PANi – PVA codopado con HCl y ACS, mostrando gránulos irregulares de PANi alternados con capas laminares de PVA. Se indican las formaciones individuales de cada polímero.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar exitosamente el material compuesto semiconductor PANi – PVA codopado con HCl y ACS.

El dopaje y codopaje con ACS en el material semiconductor compuesto resultó en un aumento notable de la resistividad lo cual se deba probablemente a una interacción química entre el ACS y los grupos hidroxilo del PVA. El aumento en resistividad es mayor en el caso del sistema de codopaje, lo cual podría deberse a que el HCl sea un catalizador de la reacción química entre el ACS y los grupos –OH polivinílicos.

El menor peso molecular obtenido en la PANi dopada con ACS podría tener su origen en la disminución de la velocidad de polimerización ocasionada por éste, en virtud de la repulsión estérica ocasionada por el tamaño masivo de la molécula. Lo anterior también se encuentra asimismo relacionado con el ligero decremento de peso molecular observado en la PANi codopada. En el caso del PEG, la molécula contribuye a aumentar el peso molecular, al fomentar la orientación de las cadenas de polímero durante el avance de la reacción de polimerización.

La estabilidad térmica de la PANi es pobre, presentando tres etapas bien identificables de descomposición térmica y una T_g relativamente alta. Sin embargo, al ser el material infusible, los procesos que involucren la fusión del material para su posterior procesamiento no son aplicables para la transformación de la PANi. No obstante la optimización de la procesabilidad de la PANi al adicionar PVA, la contribución en la mejora de la estabilidad térmica resultó marginal, resultando incluso los compósitos semiconductivos menos estables térmicamente que sus contrapartes sin soporte, lo que se debe posiblemente a las complejas reacciones de entrecruzamiento que ocurren en la matriz y a la descomposición conjunta tanto de la matriz como del polímero semiconductor huésped, mismas que ocurren en forma simultánea y explican la gran pérdida de masa que se presenta en los materiales compuestos.

Los estudios espectrofotométricos UV - VIS confirmaron la presencia de la PANi en su forma semi oxidada (sal esmeraldina protonada). El empleo del ACS en los compósitos ocasiona un ligero desplazamiento hipsocrómico en los espectros UV - VIS e IR de las bandas asignadas a las firmas espectroscópicas de los polarones, grupos $-CH$ y $-CH_2$ así como de bandas que se encuentran relacionadas con los anillos bencenoide y quinoide de la PANi, lo que confirma la probable interacción química que tiene lugar entre los grupos $-OH$ polivinílicos y el ácido orgánico.

Los difractogramas de rayos X comparativos entre PANi sintetizada con y sin presencia de PEG conducen a concluir que esta sustancia contribuye en la orientación de las cadenas del polímero, con lo que la estructura del material, originalmente amorfa, adquiere cierto grado de orden de corto alcance. Lo anterior se reafirma con el análisis morfológico, siendo entonces el PEG un agente promotor (agente estructurante) de la formación de estructuras fibrilares nanométricas, en contraste con las formaciones granulares micrométricas de forma irregular que se obtienen usualmente, resultado del crecimiento secundario de la PANi.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x" *J. Chem. Commun.* **285** (1977) 578 – 580.
- [2] Shirakawa, H., Ikeda, S. "The electronic structures of fluorinated polyacetylenes. A design of new organic polymer alternatives to polyacetylene" *Synth. Met.* **1** (1980) 175.
- [3] Arrazola – Domínguez, F. M., Martínez, E. "Química y Propiedades de los Polímeros" Editorial ESIQIE, D. F., México (1997) 409 – 434.
- [4] Wright, P.V. "Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide)" *Br. Polym. J.* **7** (1975) 319.
- [5] Dai, L. "Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications" Springer – Verlag, Berlín, Alemania (2004) 41 – 80.
- [6] Akamatu, H., Inokutchi, H., Matsunaga, Y. "Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex" *Nature* **173** (1954) 168.
- [7] Jerome, D., Mazaud, M., Ribault, M., Bechgaard, K. "Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)2PF 6" *J. Phys. Let.* **41** (1980) 95 - 98.
- [8] Iqbal, Z., Baughman, R.H., Ramakrishna, B.L., Khare, S., Murthy, N.S., Bornemann, H.J., Morris, D.E. "Superconductivity at 45 K in Rb/Tl Codoped C₆₀ and C₆₀/C₇₀ Mixtures" *Science* **254** (1991) 826.
- [9] Syed, B. A. "Conducting Polymers and the Evolving Electronics Technology" NASA, Estados Unidos de América (2001) 1 – 2.
- [10] MacDiarmid, A. G. "Synthetic metals: a novel role for organic polymers" *Synth. Met.* **125** (2002) 11 – 22.
- [11] Cortés, M. T. "Polímeros conductores: Materiales Multifuncionales", *Química en Uniandes* **1** (2004) 89 – 103.
- [12] Samuel, I. D. W. en: J. M. T. Thompson (Editor), *Physics and Electronics*, Wiley, Cambridge, Reino Unido (2001) 100 – 115.
- [13] Solomons, T. W. G., *Organic Chemistry.*, John Wiley & Sons Inc., Estados Unidos de América (1992) 56 – 59.
- [14] Harrison, W. A., *Solid State Theory*, Dover Publications, Inc., Nueva York, Estados Unidos de América (1979).

-
- [15] Carbajal – Tinoco, M. D. “Plásticos que conducen electricidad”, *Avance y Perspectiva* **20** (2001) 43 – 46.
- [16] Brédas, J. L., Street, G. B. “Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers” *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 309 – 315.
- [17] Dai, L. “Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications” *J. Macromol. Sci.* **39** (1999) 273.
- [18] Kanatzidis, M. G. “Conductive Polymers” *Chem. and Eng. News* **36** (1990) 3.
- [19] Chmil, K. H., de Leeuw, D. M., Simenon, M. M. J. “ Synthesis and properties of n-type doped semiconducting materials” *Synth. Met.* **84** (1997) 387 – 388.
- [20] Runge, F. F. “Über einige Produkte der Steinkohlendestillation“ *Poggendorfs Ann. Physik u. Chemie* **31** (1834) 513 – 524.
- [21] Fritzsche, J. “Über eine leichte Methode zur Darstellung der Chromsäure und ihr Verhalten zur Schwefelsäure“ *J. für Prakt. Chem.* **20** (1840) 454.
- [22] Letheby, H. L. “Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode” *J. Chem. Soc.* **15** (1862) 161.
- [23] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Epstein, A. J. “ Polyaniline: a new concept in conducting polymers” *Synth. Met.* **18** (1987) 285.
- [24] Odian, G., *Principles Of Polymerization*, Wiley – Interscience, Nueva York, Estados Unidos de América (2004) 165 – 166.
- [25] Trivedi, D. C. en: H. S. Nalwa (Editor), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Volumen 2, Wiley, Chichester, Reino Unido (1997) 505 – 572.
- [26] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. “Polyanilines: a novel class of conducting polymers” *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88** (1989) 317.
- [27] Chiang, J. C., MacDiarmid, A. G. “Polyaniline: a new concept in conducting polymers” *Synth. Met.* **13** (1986) 1993.
- [28] Stejskal, J., Kratochvil, P., Jenkins, A. D. “The formation of polyaniline and the nature of its structures” *Polymer* **37** (1996) 367
- [29] MacDiarmid, A. G. “Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)“ *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2581

-
- [30] El – Sherif, M. A., Yuan, J., MacDiarmid, A. G. “Fiber Optic Sensors and Smart Fabrics” *J. Intelligent Mater. Syst. Struct.* **11** (2000) 407.
- [31] Stejskal, J., Gilbert, R. G. “Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer” *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 857 – 867.
- [32] Armes, S. P., Miller, J. F. “Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate” *Synth. Met.* **22** (1988) 385.
- [33] Sulimenko, T., Stejskal, J., Krivka, I., Prokeš, J. “Conductivity of colloidal polyaniline dispersions” *Eur. Polym. J.* **37** (2001) 219.
- [34] Stejskal, J., Riede, A., Hlavatá, D., Prokeš, J., Helmstedt, M., Holler, P. “The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline” *Synth. Met.* **96** (1998) 55 – 61.
- [35] Kolla, S. H., Sumedh P. Surwade, P. S., Zhang, X., MacDiarmid, A. G., Manohar, S. K. “Absolute Molecular Weight of Polyaniline” *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16770 – 16771.
- [36] Cao, Y., Andretta, A., Heeger, A. J., Smith, P. “Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline” *Polymer* **30** (1989) 2305.
- [37] Stejskal, J., Sapurina, I., Prokeš, J. “In-situ polymerized polyaniline films” *Synth. Met.* **105** (1999) 195.
- [38] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M. “The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline” *Synth. Met.* **24** (1988) 193 – 201.
- [39] Ram, M. S., Palaniappan, S. “A process for the preparation of polyaniline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl peroxide” *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 3069 – 3077.
- [40] Rahy, A., Yang, D. J. “Polyaniline Nanofiber Synthesis by Co-Use of Ammonium Peroxydisulfate and Sodium Hypochlorite” *Mater. Lett.* **62** (2008) 4311 – 4314.
- [41] Huang, J., Virji, B. H., Weiller, R. B., Kaner, J. “Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors” *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 314.
- [42] Anand, J., Palaniappan, Sathyanarayana, D. N. “Conducting polyaniline blends and composites” *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 993 – 1018.

-
- [43] Somani, P. R. "Synthesis and characterization of polyaniline dispersions" *Mater. Chem. Phys.* **77** (2003) 81 – 85.
- [44] Bhattacharya, A., De, A. "Conducting composites of polypyrrole and polyaniline a review" *Progress in Solid State Chemistry* **24** (1996) 141 – 181.
- [45] Stejskal, J., Kratochvil, P., Gospodinova, N., Terlemezyan, L., Mokreva, P. "Polyaniline dispersions. 3. Influence of the polymerization conditions" *Polymer* **33** (1992) 4857.
- [46] Morita, M., Hashida, I. "Electroconducting polyaniline composite films prepared by chemical oxidative polymerization at gas/liquid interface" *J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990) 1073.
- [47] Gospodinova, N., Mokreva, P., Terlemezyan, L. "Stable aqueous dispersions of polyaniline" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **13** (1992) 923.
- [48] Banerjee, P., Mandal, B. M. "Blends of HCl-doped polyaniline nanoparticles and poly(vinyl chloride) with extremely low percolation threshold — a morphology study" *Synth. Met.* **74** (1995) 257 – 261.
- [49] Quadrat, O., Stejskal, J., Klason, C., Kubat, J., McQueen, D. H. "The current noise and conductivity behaviour of spherical polyaniline particles dispersed in a poly(vinyl alcohol) matrix" *J. Phys.: Condens. Matter.* **7** (1995) 3287 – 3294.
- [50] Ogura, K., Saino, T., Nakayama, M., Shiigi, H. "The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite film" *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 2363 – 2366.
- [51] Gangopadhyay, R., De, A., Ghosh, G. "Polyaniline–poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential" *Synth. Met.* **123** (2001) 21 – 31.
- [52] Falcão, E. H. L., Azevêdo, W. M. "Polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite as an optical recording material" *Synth. Met.* **128** (2002) 149 – 154.
- [53] Dutta, P., Biswas, S., De, S. K. "Dielectric relaxation in polyaniline–polyvinyl alcohol composites" *Mater. Res. Bull.* **37** (2002) 193 – 200.
- [54] Gangopadhyay, R., De, A. "Conducting semi-IPN based on polyaniline and crosslinked poly(vinyl alcohol)" *Synth. Met.* **132** (2002) 21 – 28.
- [55] Mirmosheni, A., Wallace, G. G. "Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite" *Polymer* **44** (2003) 3523 – 3528.

[56] Tabellout, M., Fatyeyeva, K., Baillif, P. –Y., Bardeau, J. –F., Pud, A. A. “The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline” *Journal of Non – Crystalline Solids* **351** (2005) 2835 – 2841.

[57] Hino, T., Namiki, T., Kuramoto, N. “Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers” *Synth. Met.* **156** (2006) 1327 – 1332.

[58] Amarnath, C. A., Palaniappan, S., Rannou, P., Pron, A. “Acacia stabilized polyaniline dispersions: preparation, properties and blending with poly(vinyl alcohol)” *Thin Solid Films* **516** (2008) 2928 – 2933.

[59] Cao, Y., Smith, P., Heeger, A. J. “Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers” *Synth. Met.* **48** (1992) 91 – 97.

[60] Österholm, J. –E., Cao, Y., Klavetter, F., Smith, P. “Emulsion polymerization of aniline “ *Synth. Met.* **55** (1993) 1034 – 1039.

[61] Davies, S. J., Ryan, T. G., Wilde, C. J., Beyer, G. “Processable forms of conductive polyaniline “ *Synth. Met.* **69** (1995) 209 – 210.

[62] Yin, W., Ruckenstein, E. “Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid” *Synth. Met.* **108** (2000) 39 – 46.

[63] Yin, W., Ruckenstein, E. “Polyaniline co-doped with camphor sulfonic and hydrochloric acids by chemical oxidation in aqueous solution” *J. Appl. Polym. Sci.* **79** (2001) 80 – 85.

[64] Raupp – Cardoso, M. J., Santos – Lima, M. F., Lenz, D. M. “Polyaniline Synthesized with Functionalized Sulfonic Acids for Blends Manufacture” *Mater. Res.* **10** (2007) 425 – 429.

[65] Mäkelä, T. *Towards printed electronic devices. Large – scale processing methods for conducting aniline* Disertación doctoral, Universidad Åbo Akademik, Åbo, Finlandia (2008) 15 – 38.

[66] Xu, J., Yao, P., Li, X., He, F. “Synthesis and characterization of water-soluble and conducting sulfonated polyaniline/*para*-phenylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes nano-composite” *Mater. Sci. Eng. B* **151** (2008) 210 – 219.

[67] Huang, W. S., Humphrey, B. D., MacDiarmid, A. G. “Polyaniline, a novel conducting polymer: morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **82** (1986) 2385 – 2400.

-
- [68] Liu, J. M., Yang, S. C. "Novel colloidal fibrils made by template guided chemical polymerization" *Chem. Commun.* **21** (1991) 1529 – 1531.
- [69] Doshi, J., Reneker, D. H. "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers" *Journal of Electrostatics* **35** (1995) 151 – 160.
- [70] Norris, I. D., Shaker, M. M., Ko, F. K., MacDiarmid, A. G. "Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends" *Synth. Met.* **114** (2000) 109 – 114.
- [71] MacDiarmid, A. G., Jones, W. E., Norris, I. D., Gao, J., Johnson, A. T., Pinto, N. J., Hone, J., Han, B., Ko, F. K., Okuzaki, H., Llaguno, M. "Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers" *Synth. Met.* **119** (2001) 27 – 30.
- [72] Huang, J., Kaner, R.B. "A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers" *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 851 – 855.
- [73] Huang, J. "Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers" *Pure Appl. Chem.* **78** (2006) 15 – 27.
- [74] Hopkins, A. R., Sawall, D. D., Villahermosa, R. M., Lipeles, R. A. "Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites" *Thin Solid Films* **469 – 470** (2004) 304 – 308.
- [75] Zhao, W., Ma, L., Lu, K. "Facile synthesis of polyaniline nanofibers in the presence of polyethylene glycol" *J. Polym. Res.* **14** (2007) 1 – 4.
- [76] Ghanbari, Kh., Mousavi, M. F., Shamsipur, M. "Preparation of polyaniline nanofibers and their use as a cathode of aqueous rechargeable batteries" *Electrochim. Acta* **52** (2006) 1514 – 1522.
- [77] Wang, Y., Jing, X. "Transparent conductive thin films based on polyaniline nanofibers" *Mater. Sci. Eng. B* **138** (2007) 95 – 100.
- [78] Mi, H., Zhang, X., Yang, S., Ye, X., Luo, J. "Polyaniline nanofibers as the electrode material for supercapacitors" *Mater. Chem. Phys.* **112** (2008) 127 – 131.
- [79] Xing, S., Zheng, H., Zhao, G. "Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method" *Synth. Met.* **158** (2008) 59 – 63.
- [80] Wang, Y., Rubner, M. F. "An investigation of the conductivity stability of acid-doped polyanilines" *Synth. Met.* **47** (1992) 255 – 266.
- [81] Baibarac, M., Baltog, I., Lefrant, S., Mevellec, J. Y., Chauvet, O. "Polyaniline and Carbon Nanotubes Based Composites Containing Whole Units and Fragments of Nanotubes" *Chem. Mater.* **15** (2003) 4149 – 4156.

[82] Gaikwad, P. D., Shirale, D. J., Gade, V. K., Savale, P. A., Kakde, K. P., Kharat, H. J., Shirsat, M. D. "Potentiometric study of polyaniline film synthesized with various dopants and composite-dopant: A comparative study "
Bull. Mater. Sci. **29** (2006) 417 – 420.