

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO CONDUCTOR - POLIANILINA(PANI)

C. Espinoza⁽¹⁾, J. Rukavina⁽¹⁾, J. C. Apesteguy⁽¹⁾, C. Di Stefano⁽¹⁾, F. Reina⁽¹⁾, F. Molinari⁽¹⁾

(1) UTN-FRBA – Departamento de Ingeniería Química – Centro de Tecnologías Químicas

*Correo Electrónico: cespinoza@frba.utn.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

En este trabajo se analizan dos cuestiones fundamentales que tienen que ver con la metodología utilizada para la síntesis de un polímero conductor, específicamente la polianilina (PANI). Se demuestra que, si bien ésta resulta posible de ser efectuada a temperatura ambiente, el material obtenido presenta una morfología totalmente distinta al obtenido a temperatura cercana a 0°C. La segunda refiere a la utilización de un ácido sulfónico funcionalizado para promover el dopaje de la PANI a fin de posibilitar su disolución en solventes orgánicos cuando es utilizada junto a polímeros comerciales en la fabricación de mezclas conductoras.

La polianilina – PANI – es uno de los polímeros intrínsecamente conductores que exhibe una variedad de propiedades que los convierte en excelentes materiales para aplicaciones prácticas en áreas muy diversas como electrónica, electroquímica, electromecánica, membranas, sensores, etc. Presenta una conductividad en el rango de los materiales semiconductores, aunque ésta puede ser aumentada por el efecto de agentes de transferencia de carga (dopantes) utilizados para generar, por oxidación o reducción, cargas positivas o negativas. El dopaje es un proceso reversible y su inverso se conoce como desdopaje. Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo química o electroquímicamente. En general el proceso de obtención de la polianilina (PANI) por oxidación química a partir de anilina líquida se estabiliza a 0°C en baño de hielo. Dada la complejidad de trabajar bajo tales condiciones diversos investigadores han intentado efectuar la síntesis a temperatura ambiente. Los resultados en todos los casos han sido concluyentes: una de las formas de controlar las propiedades macromoleculares de la PANI es a través de la temperatura de polimerización dado que el peso molecular aumenta con la disminución de la temperatura en virtud del crecimiento de la cristalinidad [1,2,3,4]. Por otra parte, la PANI obtenida vía polimerización química en cualquiera de las dos posibilidades consideradas en los párrafos anteriores presenta malas propiedades mecánicas, con lo cual no resulta ideal para su aplicación en la fabricación de materiales compuestos. A fin de solucionar esta problemática se ha logrado sintetizar PANI a través del uso de ácido dodecilbencen sulfónico (DBSA) para promover su dopaje. Este ácido sulfónico funcionalizado tiene cola larga y permite que el PANI se disuelva en solventes orgánicos comunes no polares o débilmente polares, que pueden solubilizar la mayoría de los polímeros comerciales (polietileno y poliestireno entre ellos). Para ello se desdopa con NH₃ el PANI dopado con HCl en frío, obteniendo un sólido intermedio (Esmeraldina base EB), el cual es suspendido para su dopado con DBSA. [5,6,7]

Para ambas metodologías (baja temperatura y temperatura ambiente), dada la baja solubilidad del monómero (anilina) en agua, se lo solubiliza en ácido clorhídrico con obtención de cloruro de anilonio. El oxidante químico utilizado es el persulfato de sodio.

Los productos obtenidos en las síntesis:

- a- PANI dopado con ácido clorhídrico a bajas temperaturas: ES-HCl-Frío (ES: sal de esmeraldina)
- b- PANI dopado con ácido clorhídrico a temperatura ambiente: ES-HCl-TA (ES: sal de esmeraldina; TA temperatura ambiente)
- c- Esmeraldina base: EB
- d- PANI dopado con ácido dodecilbencen sulfónico: ES-DBSA (ES: sal de esmeraldina; DBSA: ácido dodecilbencen sulfónico)

Se estudiaron mediante la aplicación de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 1) y Microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figuras 2,3 y 4), para proceder a su caracterización.

Se utiliza un Espectrómetro Thermo Nicolet iS5 empleando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de diamante con una región espectral ajustada en el rango de 4000 – 600 cm⁻¹, número de scans 16 y resolución 4 cm⁻¹.

Para el análisis de la solubilidad se añadieron pequeñas cantidades de PANI dopado con los ácidos utilizados (HCl y DBSA) a solventes tales como tetracloroetileno y cloroformo. Las muestras dopadas con HCl no han presentado ningún cambio; el PANI dopado con DBSA ha dado por resultado una solución de color verde con ambos solventes.

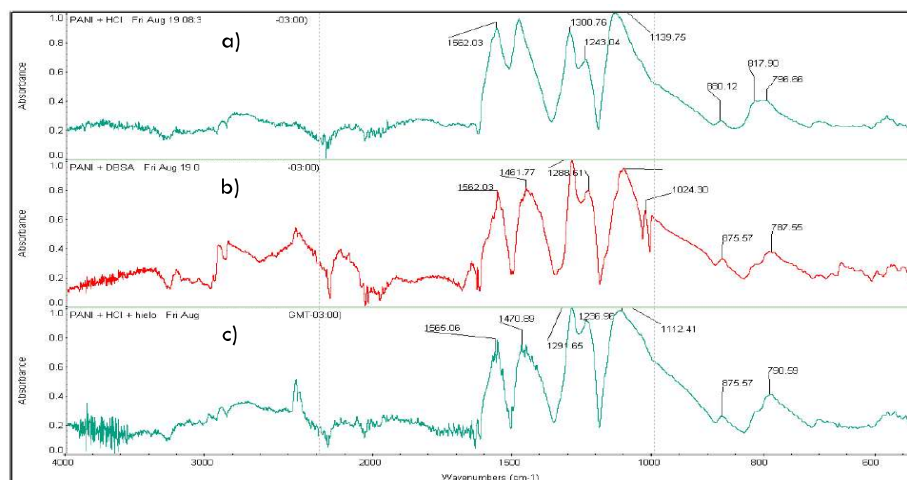


Figura 1 – Espectros FTIR de a) ES-HCl-TA; b) ES-DBSA; c) ES – HCl-Frío.

Las siguientes figuras muestran los SEM de las diferentes muestras.

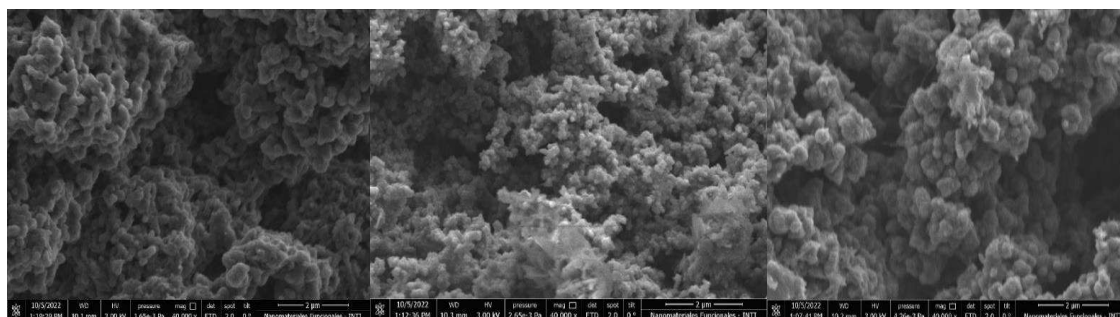


Figura 2 - DBSA

Figura 3 - ES-HCl-TA

Figura 4 – ES-HCl-Frío

A partir de las figuras 1 a 4 se puede apreciar que todos los espectros presentan un perfil concordante con la forma protonada de polianilina (PANI). Resulta posible sintetizar PANI dopado con HCl sin la necesidad de mantener la temperatura baja verificable a partir de los espectros de la figura 1 a) y c). Sin embargo, sus propiedades finales (peso molecular, cristalinidad) difieren en grado sumo en virtud de que presentan una morfología distinta cambiando de pulverulenta (Figura 3 ES-HCl-TA) a tubular (Figura 2 DBSA y Figura 4 ES-HCl-Frío). Mientras que en el primer caso se obtienen polvos de PANI, en el segundo resulta PANI tubular macroporoso. A su vez se ha podido corroborar experimentalmente que las partículas de PANI granular tienen poca solubilidad y procesabilidad en solventes comunes debido a su pequeña área superficial.

Resultan de vital importancia estos resultados en cuanto a la necesidad de su consideración para el trabajo final en curso cual es la fabricación de membranas empleando polímero convencional – poliestireno de alto impacto – y PANI para ser utilizadas en el proceso de transporte iónico vía electrodiálisis.

Referencias

- [1] Faris Yilmaz and Zuhal Kucukyavuz, Solution properties of polyaniline, Wiley Interscience, 2009, (Paper)
- [2] Adams PN, Laughlin PJ, Monkman AP and Kenwright AM, Polymer 37:3411–3417, 1996, (Journal).
- [3] Stejskal J., Riede A., et al., The effect of polymerization temperatura on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline, Synthetic Metals, vol. 96, Issue 1, Page 55-61, 1998, (Journal).

- [4] Boara G., Sparpaglione M., Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity, *Synthetic Metals*, vol.72, Issue 2, Page 135-140, 1995, (Journal).
- [5] Raupp Cardoso M., Santos Lima M., Lenz D. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture, *Materials Research*, 2007, (Article).
- [6] Bilal S., Gul S., Shah A., Synthesis and characterization of completely soluble and highly thermally stable PANI-DBSA salts, *Synthetic Metals*, 2012 (Paper).
- [7] Amado F., Rodrigues M. et al. The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes, *Journal of Membrane Science*, vol. 330, Issues 1-2, pages 227-232, 2009, (Journal).