

Estudio de la formación de microbarras de polianilina en función de la concentración de ácido canforsulfónico

Gabriela Sánchez^a, O. Martínez-Álvarez^b, Patricia Altuzar^c y M. C. Arenas^{d*}

^aUniversidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, Centro Universitario s/n Col. Las Campanas, Querétaro, Querétaro 76000, México.

^bDepartamento de Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Guanajuato, Av. Universidad Norte s/n, Juan Alonso Cortazar Guanajuato, C.P. 38438, México

^cInstituto de Energías Renovables, UNAM, Temixco, Morelos, México. C.P. 62580.

^dDepartamento de Ingeniería Molecular de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Querétaro, Querétaro 76230, México.

*E-mail: mcaa@fata.unam.mx.

Recibido 8 de mayo de 2013, Aceptado 3 de junio de 2013

Resumen

La sal de polianilina emeraldina es el estado medio oxidado y conductor de la polianilina (PANI), la cual ha sido de gran interés en el área de optoelectrónica. En este trabajo se obtuvieron barras de PANI de $\sim 1 \mu\text{m}$ de ancho y longitudes arriba de $10 \mu\text{m}$ al incrementar de 8.52×10^{-4} a 6.73×10^{-3} moles la concentración del agente dopante (ácido canforsulfónico). De acuerdo a los resultados SEM, la formación de las microbarras es a partir de la unión y alineación de nanopartículas semiesféricas, por lo que se propone un esquema basado en la formación de micelas entre el anión del ácido y el catión del monómero.

Palabras clave: Polianilina, ácido canforsulfónico, microbarras.

1. Introducción

La Polianilina (PANI) es un polímero semiconductor ampliamente utilizado en sensores de gases [1,2], dispositivos optoelectrónicos [3], entre otros. Este polímero se puede obtener por síntesis química o electroquímica. Por síntesis química, se obtienen tanto en película delgada de manera in situ, como a granel en solución (bulk solution), a diferencia de la síntesis electroquímica. La formación de nanoestructuras se ha obtenido por diferentes rutas de síntesis química utilizando diferentes tipos de ácidos, ya sea en solución acuosa, orgánica o en una mezcla de ambas [4-7,10]. Entre los ácidos más utilizados para dopar la polianilina se encuentran el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido canforsulfónico (CSA, por sus siglas en inglés), con los cuales se han obtenido nanofibras y nanotubos con diámetros promedio de 150 nm y de 80 a 180 nm , respectivamente [8,9]. Otros ácidos como éster de fosfato ácido, ácido toluensulfónico o ácido acético también han sido utilizados para tal efecto [10,11]. Mohamad y colaboradores realizaron un estudio del crecimiento de nanotubos de polianilina dopada con CSA en película delgada. La cinética de crecimiento de la película delgada se realizó mediante el monitoreo de los cambios de frecuencia de una microbalanza de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés) con el tiempo [5], sin embargo, la concentración del CSA no fue

considerada como variable.

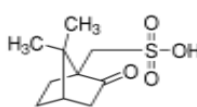
En este trabajo se presenta la obtención de microestructuras con tan solo ajustar la concentración de ácido canforsulfónico. También, se presenta un estudio del crecimiento de microbarras de polianilina mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), en función de la concentración de CSA.

2. Sección experimental

Las muestras de PANI se obtuvieron mediante una polimerización química oxidativa del monómero de anilina en presencia de persulfato de amonio (APS) como iniciador y utilizando como solvente N,N-Dimetilformamida (DMF). La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante el procedimiento previamente reportado con ligeras modificaciones [2]: En un vaso de precipitados se agregó el monómero de anilina (0.18 mL) en 4 mL de DMF y la mezcla permaneció 30 minutos en agitación magnética. Posteriormente, cierta concentración de (\pm) 10 ácido canforsulfónico (CSA) (ver Tabla 1) fue mezclada con APS ($1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$) y posteriormente se agregaron a la solución de anilina gota a gota durante 20 minutos con ayuda de una bureta. Después, se agregaron 16 mL de cloroformo y se dejaron reaccionar 12 horas. Finalmente, el producto fue lavado al menos 3 veces con DMF mediante centrifugación y

redispersado en DMF para su posterior caracterización.

Tabla 1. Concentraciones de ácido canforsulfónico (CSA) utilizadas en la síntesis de PANI.

Fórmula química (ácido canforsulfónico)	Descripción de la muestras	[CSA] moles/mol (gramos/g)
	CSA1	8.52×10^{-4} (0.20)
	CSA2	1.71×10^{-3} (0.40)
	CSA3	2.90×10^{-3} (0.68)
	CSA4	4.18×10^{-3} (0.98)
	CSA5	5.46×10^{-3} (1.28)
	CSA6	6.73×10^{-3} (1.58)

Para la caracterización por espectroscopia Infrarroja (FT-IR), el producto en solución fue secado y medido directamente en un espectrómetro Perkin Elmer, Modelo Spectrum GX) en el intervalo de $4000 - 640 \text{ cm}^{-1}$. Las mediciones de espectroscopia UV-Vis se realizaron en un Espectrofotómetro Shimadzu 1601 PC en el intervalo de $300 - 1100 \text{ nm}$.

La degradación de las muestras fue analizada con un Analizador Termogravimétrico TA Instrument, Modelo Q500. Experimentos no-isotérmicos fueron realizados en el intervalo de temperatura de 20 a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y con un flujo de nitrógeno de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. La masa promedio de la muestra utilizada fue de 1 mg .

3. Resultados y discusión

La morfología de la PANI varía en función de la concentración de ácido canforsulfónico (CSA). En la Figura 1, se presentan las imágenes SEM de polianilina obtenida con diferentes concentraciones de ácido. Se observa que a bajas concentraciones de ácido la morfología es granular (ver Figura 1a y b) con partículas semi-esféricas de tamaño

nanométrico; $182 \pm 20 \text{ nm}$ ($8.52 \times 10^{-4} \text{ mol}$), $246 \pm 41 \text{ nm}$ (1.71×10^{-3}) y $608 \pm 81 \text{ nm}$ (2.90×10^{-3}). De acuerdo a estos valores se puede ver que el diámetro de la partícula se incrementa con la cantidad de ácido utilizado, de hecho la desviación estándar también se incrementa debido a que se inicia el crecimiento de barras con morfología irregular (Figura c). Es decir, la formación de nanopartículas se lleva a cabo a concentraciones menores de $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de ácido (Figura 1a y b) mientras que, a partir de concentraciones arriba de $4.18 \times 10^{-3} \text{ mol}$ se obtienen microbarras irregulares de 2 micras de ancho y hasta de 10 micras de longitud y también hay aglomerados de nanopartículas (Figura 1d). De acuerdo a la secuencia de las imágenes SEM, se puede apreciar que la formación de microbarras es a partir de la aglomeración y alineación de nanopartículas. Cabe mencionar que la solubilidad de la PANI decrece al incrementar la concentración de CSA. Es decir, el polímero en forma de nanopartículas es más soluble que en forma de microbarras.

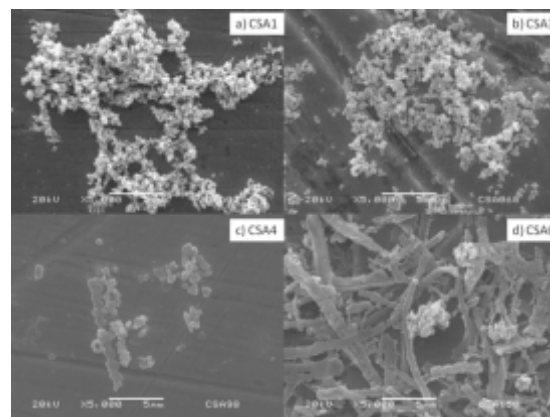
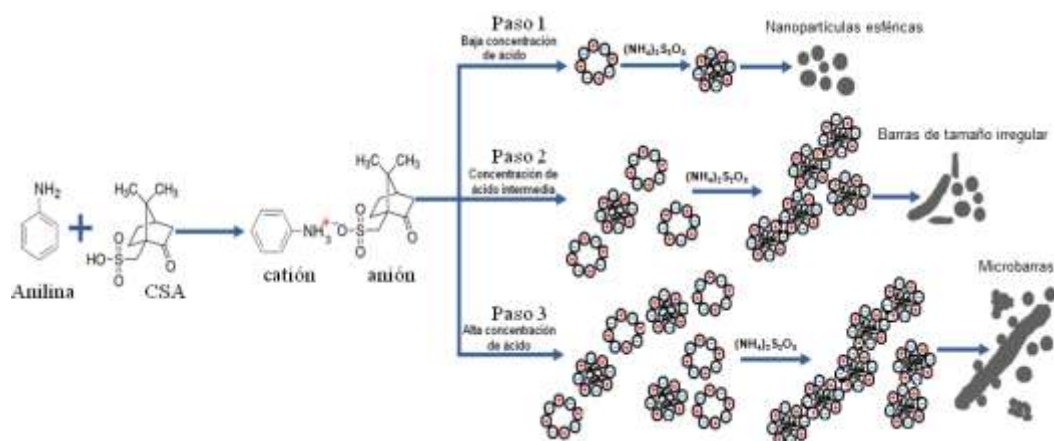


Figura 1. Morfología por SEM de PANI en función de la concentración de ácido canforsulfónico: a) CSA1: $8.52 \times 10^{-4} \text{ mol}$, b) CSA3: $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ c) CSA4: $4.18 \times 10^{-3} \text{ mol}$, d) CSA6: $6.73 \times 10^{-3} \text{ mol}$.



Esquema 1. Esquema propuesto de la formación de polianilina en función de la concentración de ácido canforsulfónico.

Por lo tanto, se propone un esquema de formación de barras de polianilina en función de la concentración de ácido (Esquema 1). Este esquema está basado en la formación de micelas entre el anión de la molécula del ácido canforsulfónico y el catión del monómero de anilina, previo a la adición del oxidante. El esquema consiste en lo siguiente; a concentraciones bajas de ácido, el catión y el anión se ordenan formando micelas huecas/vacías, dentro de las cuales se lleva a cabo la polimerización del monómero para obtener nanopartículas semi-esféricas (paso 1). Al incrementar la concentración del ácido, la concentración de micelas aumenta y por lo tanto, se agregan formando nanopartículas ligeramente más grandes. Durante el crecimiento de las nanopartículas, algunas de éstas se van alineando/ordenando de tal manera que dan origen a la formación de barras de tamaño irregular (paso 2). La longitud de las barras se aumenta al agregar más cantidad de ácido, probablemente a que existe una mayor aglomeración y alineación de nanopartículas (paso 3). Algunos ácidos forman micelas con el monómero, las cuales funcionan como plantillas suaves para la formación de nano y microestructuras de polímeros conductores [12], por lo que en este caso específico el grupo sulfonato del CSA con el grupo amina de la anilina interactúan por una fuerza electrostática, la cual incrementa en función de la concentración de CSA, de tal forma que conlleva a la formación tanto, de nanopartículas como, de microbarras

La interacción entre la PANI y el CSA fue analizada por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros de polianilina con diferentes concentraciones de ácido se presentan en la Figura 2. Las bandas correspondientes a las vibraciones de extensión/estiramiento de las estructuras N-B-N y N=Q=N aparecen en $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ y $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, donde -B y =Q= representan los bencenoides y quinoides en la polianilina [13]. La banda que aparece a $\approx 1300\text{ cm}^{-1}$ es asignada a la vibración de estiramiento del enlace C-N. Alrededor de 1031 cm^{-1} se observa una banda que es asignada a la vibración del grupo funcional sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) proveniente el ácido CSA [2].

La Figura 3 muestra los espectros UV-Vis de la polianilina en solución sintetizada con diferentes concentraciones de CSA. En los espectros predominan tres máximos de absorción a longitudes de onda de 380 nm (1), 425 nm (2) y 800 nm (3), los cuales son característicos de la PANI en su estado dopado [4,11]. Estas bandas corresponden, respectivamente, a las transiciones electrónicas del orbital $\pi - \pi^*$, es decir del orbital molecular más alto ocupado al orbital molecular

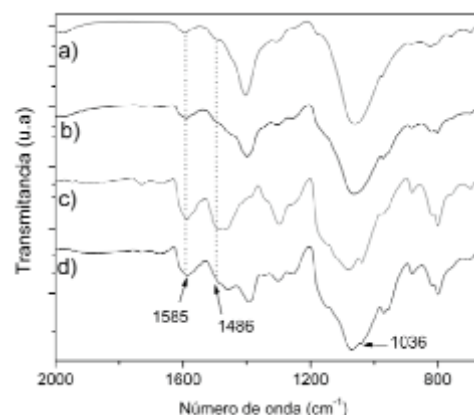


Figura 2. Espectros de infrarrojo de la polianilina obtenida a diferentes concentraciones de ácido a) CSA1; 8.52×10^{-4} , b) CSA3; 2.90×10^{-3} , c) CSA4; 4.18×10^{-3} , d) CSA5; 5.46×10^{-3} .

más bajo vacío (HOMO-LUMO); de la banda polarónica al orbital π^* y del orbital π a la banda polarónica. La transición $\pi - \pi^*$ se presentan dentro de los anillos bencenoides; la banda a 425 nm se puede asignar a los polarones localizados que son característicos de la PANI protonada y la banda de absorción a 800 nm representa el polímero conductor en la fase emeraldina sal.

En general, en los espectros se puede observar que al incrementar la cantidad de ácido CSA, el pico máximo 3 aumenta su intensidad de absorción con un ligero corrimiento hacia la región del infrarrojo. Este corrimiento se ha relacionado con la expansión/extensión de la cadena del polímero y por ende, con el nivel de dopado [14]. De acuerdo con Lindfors [14], el nivel de dopando (DL) de la PANI se puede estimar mediante la relación de la intensidad de absorbancia de la banda polarónica (A3, 800 nm) y la absorbancia de la banda bencenoide (A1, 380 nm); es decir, $DL = A3/A1$.

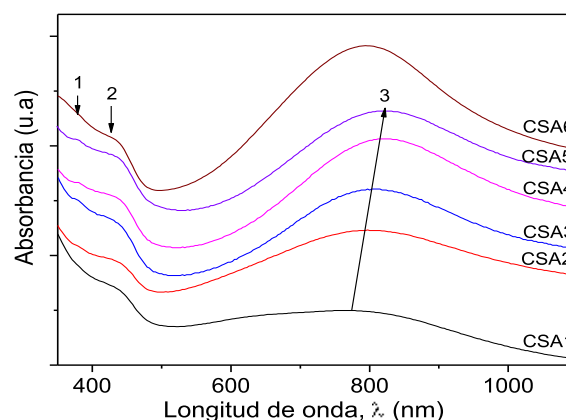


Figura 3. Espectros UV-Vis de PANI a diferentes concentraciones en mol de CSA. CSA1: 8.52×10^{-4} , CSA2: 1.71×10^{-3} , CSA3: 2.90×10^{-3} , CSA4: 4.18×10^{-3} , CSA5: 5.46×10^{-3} y CSA6: 6.73×10^{-3} .

Los valores de DL se presentan en la Tabla 2, en la que se puede ver un incremento de DL en función de la concentración de CSA. A pesar de que el valor de DL es mayor en la PANI dopada con CSA6, el pico máximo 3 presenta un corrimiento hacia el visible, indicativo de una disminución de la expansión de la cadena (conformación en forma de espiral), lo cual influye en la conductividad eléctrica del polímero [4].

Tabla 2. Máximos de absorción óptica de PANI en función de la concentración de CSA.

Muestra	Máximos de absorción (nm) de PANI			DL (A3/A1)	Temp. de degradación (°C)
	λ_1	λ_2	λ_3		
CSA1	380	425	790	0.772	230, 290
CSA2	383	425	803	1.138	
CSA3	380	425	805	1.085	255, 285
CSA4	380	425	820	1.279	255
CSA5	380	425	824	1.192	
CSA6	380	425	797	1.486	325, 462

En los Termogramas presentados en la Figura 4 se observa que la degradación térmica del polímero ocurre en dos etapas (ver Figura 4a y Tabla 2); en la primera etapa la pérdida de masa se debe a la pérdida de agua y degradación de oligómeros de bajo peso molecular [12] y en la segunda, entre 240-290 °C, se debe a la degradación del polímero, sugiriendo una mayor estabilidad abajo de 200 °C.

En la Figura 4b se presenta la derivada en peso de las muestras en las que se definen con mayor claridad los máximos picos que indican la temperatura de degradación de los constituyentes que conforman la PANI (agente dopante, residuos de agua etc.).

4. Conclusiones

La concentración de CSA influye en la solubilidad y morfología de la polianilina. De acuerdo a las micrografías SEM, la transformación de nanopartículas esféricas a microbarras se puede lograr incrementando la concentración del CSA, donde el tamaño de las barras se puede ajustar con la cantidad de ácido. De acuerdo con el análisis termogravimétrico, la estabilidad térmica de PANI es alrededor de 200 °C, la cual no varía significativamente con la concentración del agente dopante CSA.

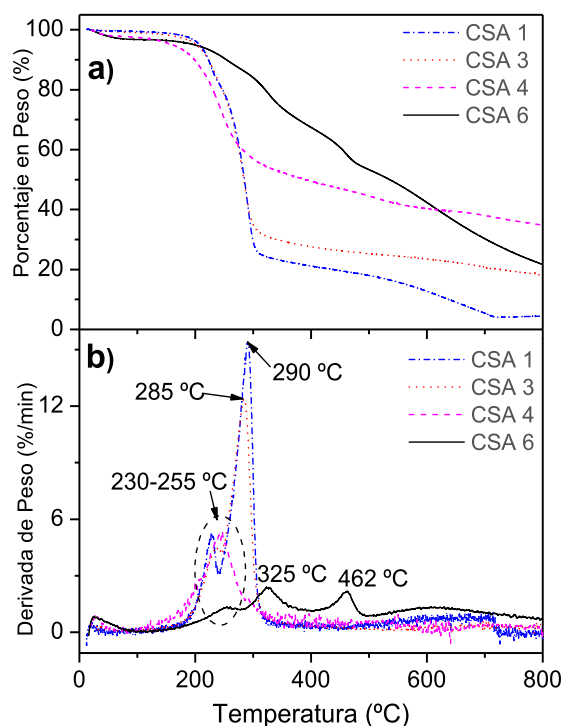


Figura 4. a) Termogramas de PANI a diferentes concentraciones de CSA. CSA1: 8.52×10^{-4} mol, CSA3: 2.90×10^{-3} mol, CSA4: 4.18×10^{-3} mol y CSA6: 6.73×10^{-3} mol. b) Gráficos de derivada de peso.

5. Agradecimientos

A los proyectos PAPIIT-UNAM (IB101512) y Promep/103.5/11/6714 por el financiamiento otorgado. A la Mtra. Alicia del Real por su apreciable apoyo en la caracterización SEM.

6. Referencias

- Verma, D.; Dutta, V.; Sens. Actuators B 2008, 134, 373-376.
- Arenas, M.C.; Sánchez G.; Nicho, M.E.; Elizalde-Torres, J.; Castaño, V. M.; Appl Phys A 2012, 106, 901-908
- Bejbouji, H.; Vignau, L.; Miane, J. L.; Dang, M. T.; Oualim, E. M.; Harmouchi, M.; Sol Energ. Mat. Sol. C. 2010, 94, 176-181.
- Arenas, M.C.; Andablo, E.; J. Nanosci. Nanotechnol. 2010, 10, 549-554.
- Ayad, M.; Prastomo, N.; Matsuda, A.; Mater. Lett. 2010, 64, 379-382.
- Rahy, A.; Yang, D. J.; Mater. Lett. 2008, 62, 4311-4314.
- Palaniappan, S.; Prog. Polym. Sci. 2008, 33, 732-758.
- Zhang, Z.; Wei Z.; Macromolecules 2002, 35, 5937-5942.
- Zhang, L.; Wan, M.; Nanotechnology 2002, 13, 750-755
- He, Y.; Lu, J. React. Funct. Polym. 2007, 67, 476-480.
- Hongming Z.; Xianhong, W.; Ji. L.; Zhishen, M.; Fosong, W.; Polymer 2009, 50, 2674-2679
- Zhang L. Zhang L., Wan M., Eur. Polym. J. 2008, 44, 2040-2045.
- Khan A.; Khalid M.; Polym. Degrad. Stabil. 2003, 80, 567-574.
- Lindfors, T.; Ivaska, A.; J. Electroanal. Chem. 2005, 580, 320-329.