

E INGENIERIA  
QD382.C66  
.M43

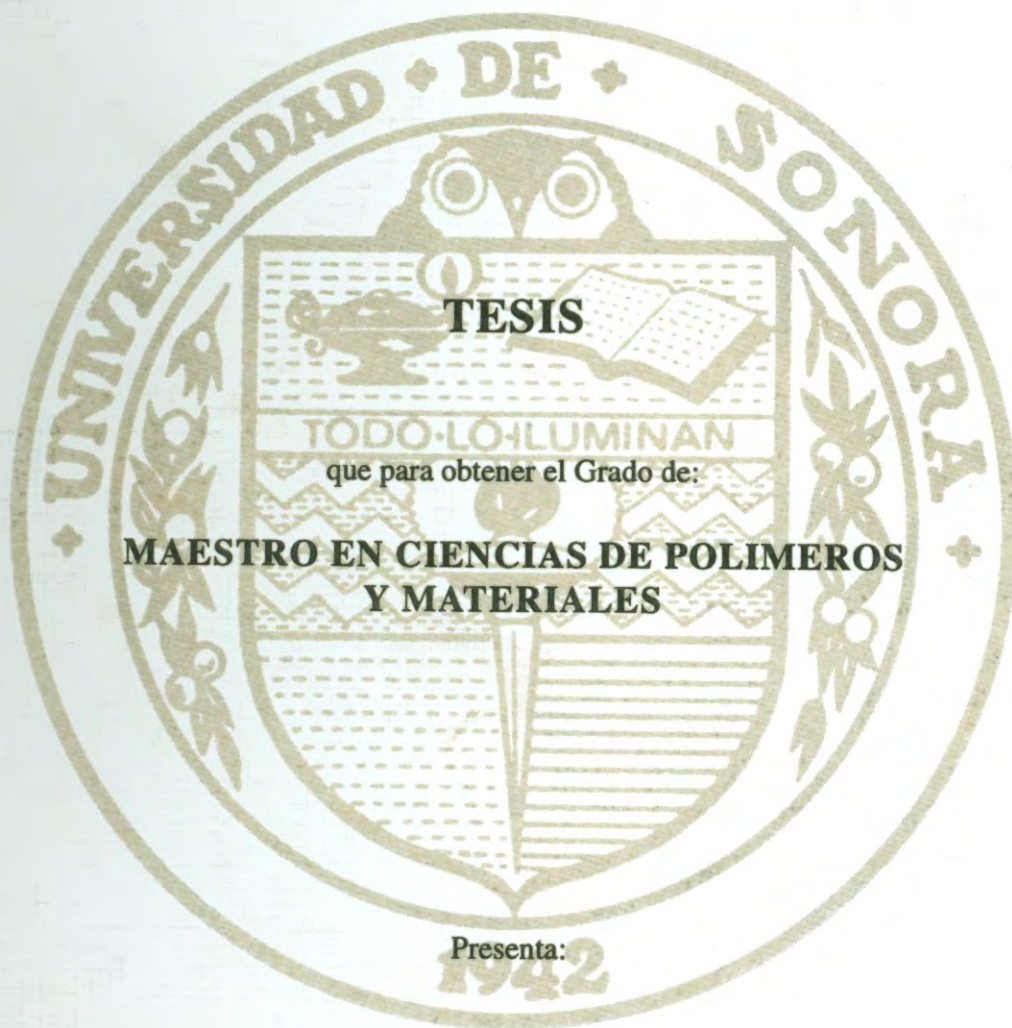


3071534

# UNIVERSIDAD DE SONORA

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN POLIMEROS Y MATERIALES

Síntesis, Caracterización y Estudios Espectroscópicos de la Aleación Polimérica de Polianilina con Poli (4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno) y Poli (3-sulfo-4-hidroxiestireno).



**Felipe Medrano Valenzuela**

RESERVA

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# CONTENIDO

	Página
INDICE DE FIGURAS.....	v
INDICE DE TABLAS.....	viii
OBJETIVOS.....	ix
RESUMEN.....	x
INTRODUCCION.....	1
ASPECTOS TEORICOS.....	6
Conductividad Eléctrica ( $\sigma$ ).....	6
Teoría de Bandas.....	8
Mecanismo de Conducción para Polímeros	
Conductores.....	11
Polarones y bipolarones.....	12
Polímeros Conductores.....	19
Polianilina.....	21
Estructura.....	21
Mecanismo de conducción.....	25
PARTE EXPERIMENTAL.....	30
Obtención de las Aleaciones de PANI con	
Poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno)	
(PVPS).....	30
Síntesis de la sal de sodio del PVPS.....	30
Síntesis de la aleación de PANI con PVPS.....	33
Preparación de la forma ácida del PVPS (PVPSH).....	34
Síntesis de la aleación de PANI con PVPSH.....	34

## CONTENIDO (Continuación)

	Página
Obtención de las Bases Neutras de PAPVPS-I, PAPVPS-II y PAPVPS-III.....	35
Obtención de las Aleaciones de PANI con Poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PHSS).....	35
Síntesis empleando PHSSNa.....	35
Aleación 2.....	35
Aleaciones 1 y 3.....	36
Síntesis empleando PHSS en la forma ácida (PHSSH).....	36
Aleación 2a.....	38
Aleaciones 1a y 3a.....	38
Obtención de las Bases de los Productos 1, 1a.....	38
Obtención de las bases de los productos 2, 2a, 3 y 3a.....	39
Mediciones Físicas.....	39
Espectro de Ultravioleta-Visible.....	39
Dependencia del comportamiento espectral con el pH....	40
Aleación 2a.....	40
Aleación 3.....	40
Aleación 3a.....	40
Espectroscopía Infrarroja.....	43
Conductividad Eléctrica.....	43
RESULTADOS Y DISCUSION.....	45
Aleación Polimérica de PANI con PVPS.....	45

## CONTENIDO (Continuación)

	Página
Composición.....	45
Conductividad Eléctrica.....	49
Solubilidad.....	52
Aleación polimérica de PANI con PHSS.....	54
Composición.....	54
Solubilidad.....	57
Espectro Infrarrojo.....	59
Aleaciones dopadas.....	61
Aleaciones Neutras.....	62
Conductividad Eléctrica.....	64
Dependencia de la conductividad con la temperatura.....	67
Espectro Electrónico.....	72
CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFIA.....	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.- Dependencia de la conductividad con la temperatura para metales y semiconductores.....	7
2.- Formación de bandas en un sólido, según la teoría del orbital molecular.....	10
3.- Ilustración de las energías involucradas en el proceso de ionización molecular.....	13
4.- Ilustración esquemática de los niveles de energía para una molécula orgánica.....	15
5.- (a) Proceso de ionización vertical en un sólido y (b) formación de un nivel polarónico.....	16
6.- Efecto de la remoción de un segundo electrón de la banda de valencia de un sólido.....	18
7.- Formación de bandas bipolarónicas en el polipirrol.....	20
8.- Estructuras relevantes de la polianilina.....	24
9.- Mecanismo propuesto por Stafström <i>et al</i> para la formación de dos polarones a partir de un bipolarón.....	27
10.- Espectro infrarrojo del poli(4-hidroxiestireno) y del poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno).....	32
11.- Espectro infrarrojo del producto PAPVPS-I en su forma neutra.....	47

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
12.- Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura del producto PAPVPS-I.....	50
13.- Gráfica del $\text{Ln}(\sigma T^{1/2})$ contra $T^{1/4}$ para el producto PAPVPS-I.....	51
14.- Comparación entre el espectro electrónico del producto PAPVPS-I dopado (I) y el de su forma neutra (II).....	53
15.- Espectro electrónico en solución acuosa para la aleación PAPVPS-I neutra y en presencia de un exceso de PVPS.....	55
16.- Espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) para las aleaciones 2a y 3a.....	60
17.- Espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) para las aleaciones 2 y 3.....	61
18.- Espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) para las aleaciones 1 y 3 en su forma neutra.....	63
19.- Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para las aleaciones 1 y 2.....	68

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
20.- Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para las aleaciones 1a y 2a.....	69
21.- Gráfica del $\text{Ln}(\sigma T^{1/2})$ contra $T^{-1/4}$ para las aleaciones 2 y 2a.....	70
22.- Gráfica del $\text{Ln}(\sigma T^{1/2})$ contra $T^{-1/4}$ para las aleaciones 1a y 1.....	71
23.- Espectro electrónico en solución acuosa para la aleación 2a a diferentes valores de pH.....	73
24.- Espectro electrónico en solución acuosa para la aleación 3a a diferentes valores de pH.....	74
25.- Espectro electrónico en solución acuosa para la aleación 3 a diferentes valores de pH.....	75
26.- Dependencia de la posición de las bandas de polianilina en función del pH para las muestras 2a, 2 y 3a.....	76



## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.- Estructura y conductividad eléctrica de algunos polímeros conductores.....	22
2.- Condiciones empleadas para la síntesis de las aleaciones de PANI con PHSS.....	37
3.- Preparación de las soluciones de la aleación 2a empleadas en los estudios de espectroscopía electrónica.....	41
4.- Preparación de las soluciones de la aleación 3 empleadas en los estudios de espectroscopía electrónica.....	42
5.- Preparación de las soluciones de la aleación 3a empleadas en los estudios de espectroscopía electrónica.....	44
6.- Datos de composición y conductividad eléctrica para las aleaciones PAPVPS-I y PAPVPS-II.....	46
7.- Datos de análisis elemental de las aleaciones de PANI-PHSS de fórmula $[(-C_6H_4NH-)(-C_6H_4O_4S-)]_x(H_2SO_4)_y(H_2O)_z$ .....	56
8.- Solubilidad de las aleaciones de PANI-PHSS.....	58
9.- $\sigma$ y energía de activación ( $E_a$ ) para las aleaciones de PANI y PHSS obtenidas.....	65

## OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

1).- Sintetizar la aleación polimérica de polianilina (PANI) con los polielectrolitos poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PVPS) y poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PHSS).

2).- Realizar la caracterización eléctrica de los productos obtenidos y estudiar las propiedades derivadas de la interacción entre PANI y los polielectrolitos.

## RESUMEN

La polianilina (PANI) es un polímero electroconductor con excelentes propiedades eléctricas y elevada estabilidad al aire. Sin embargo, es un material difícil de procesar.

En un intento de obtener polianilina procesable, se realizó la síntesis de las aleaciones poliméricas entre PANI y los polielectrolitos: poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno) (PVPS) y poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno) (PHSS). Estos materiales se obtuvieron por oxidación de anilina con peroxodisulfato de amonio en presencia de soluciones acuosas de los polielectrolitos.

Se encontró que las propiedades de las aleaciones son dependientes de la relación molar de polielectrolito/anilina (PE/An) empleada en la síntesis. Así, la conductividad eléctrica disminuye conforme el contenido de polielectrolito de la aleación aumenta. Por otro lado, las aleaciones sintetizadas con una relación molar PE/An = 3 fueron solubles en agua y parcialmente solubles en dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP). En cambio, aquellas aleaciones sintetizadas con una relación molar PE/An de 1 ó 0.3 fueron parcialmente solubles en agua, DMSO y NMP.

Se estudió el espectro electrónico en solución acuosa de las aleaciones obtenidas. El comportamiento espectral fue fuertemente

dependiente del pH, observándose desplazamientos cromáticos de las bandas características de polianilina. Este comportamiento espectral difiere del reportado con anterioridad para polianilina dopada con aniones de bajo peso molecular. Estas propiedades se atribuyeron a la interacción entre PANI y el polielectrolito de la aleación.

## INTRODUCCION

La polianilina (PANI) ha sido investigada extensamente desde principios de este siglo. Recientemente, este polímero conjugado ha atraído considerable interés como material electroconductor debido a que sus propiedades eléctricas pueden ser controladas tanto cambiando el estado de oxidación como el grado de protonación de su cadena principal. Además, este polímero posee una amplia variedad de propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas que, junto con su excelente estabilidad, lo convierten en un material atractivo para aplicaciones en el campo de la electrónica [20].

Sin embargo, la PANI, como la mayoría de los polímeros conductores, es un material difícil de procesar ya que solo es ligeramente soluble en un número limitado de solventes: dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP) y ácido sulfúrico [1]. Su pobre solubilidad no solo limita su aplicación potencial sino también los métodos experimentales para su caracterización.

Otros intentos para lograr la procesabilidad de la PANI se enfocaron a la modificación de la estructura de la cadena por copolimerización o derivatización de los monómeros, particularmente con grupos alquilo. Los materiales obtenidos de esta forma constituyen el primer paso exitoso hacia los polímeros "solubles",

aunque las propiedades eléctricas de estos materiales fueron pobres en comparación con PANI [1].

Recientemente, se ha reportado el uso de ácidos protónicos funcionalizados tanto para dopar a PANI como, simultáneamente, hacerla soluble en solventes orgánicos comunes no polares o ligeramente polares. Esto se logró al dopar al polímero con ácidos protónicos que poseen estructuras hidrocarbonadas grandes; es decir especies como  $H^+(M-R)$ , en el cual el grupo funcional R se elige en función de la compatibilidad con el solvente a emplear. Un importante ejemplo es el ácido camfor sulfónico. Con este ácido PANI resultó soluble en m-cresol [3].

Otro enfoque para resolver el problema de la procesabilidad es la preparación de polímeros conductores en la forma coloidal. Los primeros trabajos para obtener PANI en forma coloidal emplearon surfactantes poliméricos físicamente adsorbidos, tales como la metilcelulosa, poli(vinilalcohol-co-acetato) (PVA), poli(vinilpirrolidona), poli(vinilpiridina-co-butilmetaacrilato), poli(óxido de etileno). En la mayoría de estos casos se obtuvo un producto insoluble en agua debido a la adsorción ineficiente del estabilizante y solo en algunos casos se reportó la obtención de pequeñas cantidades de PANI coloidal [24].

Para obtener partículas coloidalmente estables se ha sugerido la copolimerización por injerto de anilina en surfactantes poliméricos apropiados. En este sentido se ha reportado la preparación de

dispersiones de PANI injertada químicamente al copolímero al azar poli(2-piridina-co-p-aminoestireno) o sobre PVA derivatizado con grupos anilino pendientes. De igual forma, Gosponidova et al [8] han reportado la obtención de dispersiones acuosas estables de PANI empleando PVA no derivatizado.

Ming, Liu y Yang [24] obtuvieron una suspensión coloidal estable de PANI en agua e inclusive pudieron obtener fibrillas a partir de ella. La clave de su proceso es la polimerización química de anilina en presencia de polielectrolitos ácidos, como el ácido poli(acrílico).

Aunque los productos obtenidos en forma coloidal son altamente procesables, sus propiedades eléctricas son pobres en comparación con el producto obtenido sin estabilizantes estéricos [1]. Sin embargo, ninguno de los estudios anteriores reporta de una manera profunda estas propiedades. Aún así, la química derivada de la interacción entre ambos polímeros es muy interesante y algunas propiedades nuevas podrían surgir de tal fenómeno. Por ejemplo, Hyodo et al [9,10,11] han estudiado la aleación de PANI-poli(estirensulfónico) obtenida por método electroquímico, encontrando una extraordinaria selectividad del polielectrolito para entrar como dopante en comparación a los iones perclorato.

Por otro lado, Kang [21] reportó las propiedades electroquímicas de la polianilina dopada con ácido poli(estirensulfónico). En

ese estudio se encontró que PANI sufre las reacciones redox más rápido que la PANI dopada con ácidos inorgánicos comunes.

También se sabe que las propiedades de transporte de electrones y iones de los polímeros conductores son fuertemente dependientes de su morfología. Así la conductividad eléctrica depende de la transferencia electrónica interfibras la cual, a su vez, depende del alineamiento de las cadenas del polímero. A partir de este hecho, Hwang y Yang [12] reportaron la modificación de la morfología al polimerizar anilina electroquímicamente en presencia de polielectrolitos. Estos investigadores encontraron que el polielectrolito modifica grandemente la morfología de la PANI dependiendo del tipo de interacción entre los dos polímeros. Según sus resultados los polielectrolitos pueden interactuar con la polianilina por alguna de estas tres fuerzas: (A) atracción electrostática entre las cargas positivas del polímero conductor y los grupos aniónicos del polielectrolito, (B) puente de hidrógeno, (C) interacción hidrofóbica entre grupos aromáticos.

La introducción de grupos -OH en el poliestireno lleva a un cambio significativo en sus propiedades físicas (incluyendo solubilidad y miscibilidad) debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas del polímero. Esto sugiere que un derivado sulfonado del poli(4-hidroxiestireno) puede formar una aleación con PANI cuyas propiedades serían distintas de las reportadas para la aleación entre PANI y poli(sulfoestireno). Por



ello en este trabajo se plantea la síntesis química de aleaciones de PANI con poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno) con dos grados de sulfonación, 50 y 100%, así como el estudio de las propiedades eléctricas y químicas derivadas de la interacción entre PANI y los polielectrolitos.

## ASPECTOS TEORICOS

### Conductividad Eléctrica ( $\sigma$ )

De acuerdo a su capacidad para conducir la electricidad, los materiales se clasifican en aislantes, semiconductores y metales. En primera instancia, la diferencia entre ellos es la magnitud de su conductividad. Así, los metales presentan un valor de  $\sigma \approx 10^4$  a  $10^6$  S/cm, en los aislantes  $\sigma$  es menor a  $10^{-6}$  S/cm y en los semiconductores la conductividad varía de  $10^{-5}$  a  $10^3$  S/cm. Pero esta forma de clasificarlos lleva a confusiones ya que los límites son arbitrarios y en ocasiones se traslapan [34].

Hay otra forma de distinguir entre estos tres tipos de materiales: el comportamiento de  $\sigma$  en función de la temperatura (T). En el caso de los metales, la conductividad decae conforme la temperatura aumenta y ocurre lo contrario en el caso de los semiconductores y los aislantes (figura 1). Tanto aislantes como semiconductores muestran un comportamiento térmicamente activado; la diferencia entre estos dos tipos de materiales se establece por la magnitud de la energía de activación y en el valor de  $\sigma$  [29].

La dependencia de la temperatura mostrada por semiconductores y metales puede ser explicada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = n e \mu$$

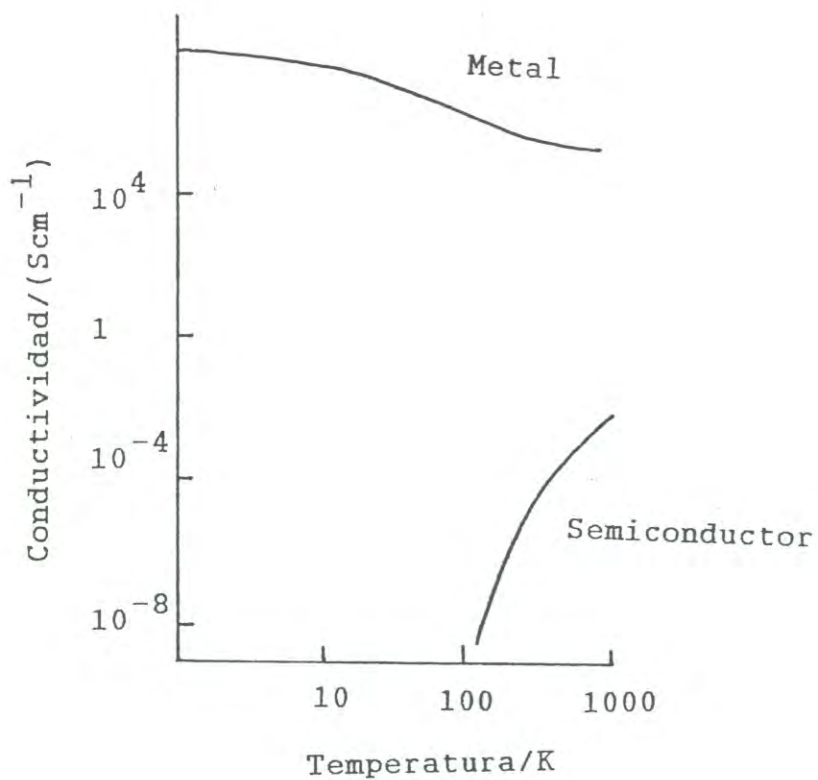


Figura 1.- Dependencia de la conductividad con la temperatura para metales y semiconductores

Fuente: [29].

Esta expresión indica que la conductividad depende directamente del número de acarreadores de carga ( $n$ ), de la carga ( $\epsilon$ ) y la movilidad del acarreador ( $\mu$ ). En las tres clases de materiales antes mencionadas el factor  $\epsilon$  es constante.

En los metales  $n$  es muy grande y varía muy poco con el cambio de temperatura. Entonces, el comportamiento observado en estos materiales se puede explicar en base a la influencia del factor  $\mu$ , el cual se afecta por los choques de los electrones con los átomos en vibración de la red (fonones). En este caso, el aumento en la temperatura conlleva a un incremento en la amplitud de las vibraciones de la red lo cual provoca una mayor frecuencia de choques y, finalmente, una reducción de la conductividad.

En los semiconductores es crítico el número de acarreadores. A bajas temperaturas hay pocos acarreadores, y con el aumento en la temperatura se incrementa el número de electrones en la banda de conducción. Este efecto sobrepasa con mucho la disminución de  $\sigma$  por choques entre fonones y electrones.

Teoría de Bandas.

El enfoque químico de la estructura electrónica de los sólidos se basa en la teoría del orbital molecular. Desde este punto de vista, los sólidos se consideran como moléculas infinitamente grandes donde los electrones de valencia, donados por los átomos,

se dispersan a travéz de toda la estructura cristalina (aproximación llamada "Tight Binding") [29].

La teoría del orbital molecular ha sido ampliamente aplicada para entender el enlace en moléculas pequeñas. Según sus principios, al unirse dos orbitales atómicos para formar un enlace se producen dos orbitales moleculares: uno de menor energía que los orbitales de los átomos originales, conocido como orbital enlazante, y otro de mayor energía (orbital antienlazante) (figura 2b).

Conforme el número de átomos que forman a las moléculas crece, los orbitales moleculares se hacen más numerosos y más cercanamente espaciados en energía (figura 2c). En el caso de un sólido, donde el número de átomos se acerca al infinito, se pueden despreciar los espacios entre los niveles y asumir que forman una banda continua de energía [4]. Así, la banda ocupada de mayor energía se conoce como banda de valencia (BV) y la banda desocupada de menor energía se conoce como banda de conducción (BC) (figura 2d). Es posible que exista una brecha entre la BV y la BC donde no se encuentren niveles de energía permitidos, a esta región se le conoce banda prohibida (band gap) y su magnitud se indica por el símbolo  $E_g$ .

Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependen de como se llenan las bandas. Cuando las bandas están llenas o vacías, no ocurre conducción. Si la banda prohibida es pequeña, la excitación térmica a temperatura ambiente es suficiente

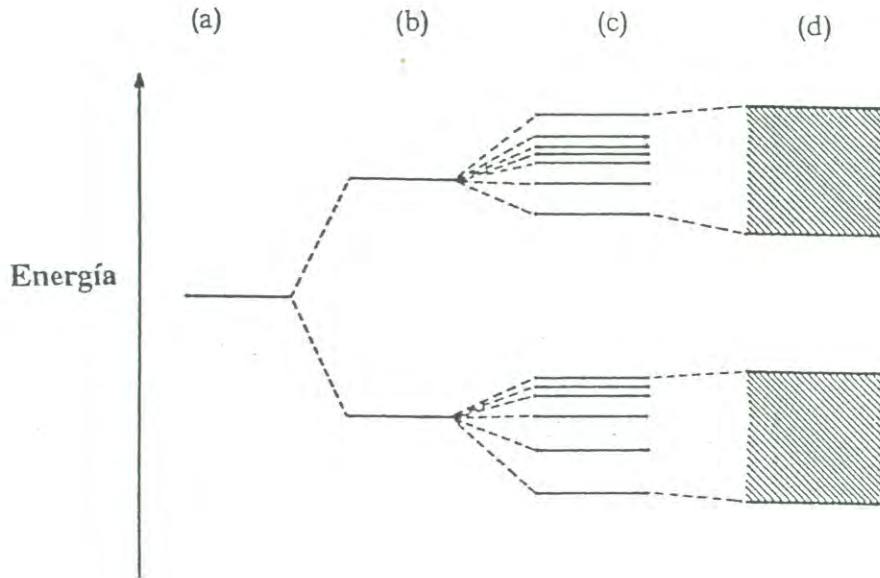


Figura 2.- Formación de bandas en un sólido, según la teoría del orbital molecular: (a) nivel atómico, (b) molécula diatómica, (c) molécula poliatómica y (d) sólido.

Fuente: [4].

para pasar los electrones de la BV a la BC y el material conduce la electricidad. Esto último es lo que sucede con los semiconductores clásicos. Cuando la banda prohibida es muy ancha, la energía térmica es insuficiente para excitar a los electrones hacia la banda de conducción y el sólido se comporta como un aislante. La alta conductividad de los metales se debe a bandas parcialmente ocupadas, o un valor de  $E_g$  igual a cero.

#### Mecanismo de Conducción para Polímeros Conductores.

En un polímero, al igual que en un sólido, la interacción de los orbitales de cada átomo de la cadena con sus vecinos lleva a la formación de bandas. Como ya se indicó arriba, el ancho de la banda prohibida determina las propiedades intrínsecas del material. Para todos los polímeros orgánicos conjugados hasta ahora conocidos, el valor de  $E_g$  es mayor que 1.5 eV. Por lo tanto, esos materiales son intrínsecamente aislantes.

Sin embargo, los polímeros orgánicos conjugados al ser tratados con agentes oxidantes o reductores adecuados presentan un incremento de varios ordenes en la magnitud de la conductividad eléctrica. Inicialmente se pensó que tal aumento era el resultado de la formación de bandas electrónicas parcialmente llenas o parcialmente vacías. Esto se asumió por analogía con el mecanismo de generación de acarreadores de carga en los semiconductores inorgánicos dopados. Sin embargo, esta suposición fue rebasada

rapidamente al descubrirse que el poliacetileno, el poliparafeni- leno y el polipirrol pueden mostrar conductividad la cual no está asociada con electrones desapareados, sino más bien con acarreadores sin spin. Por lo tanto, la simple teoría de bandas es insuficiente para explicar los fenómenos electrónicos en estos materiales. Para lograr una explicación razonable la teoría tuvo que ampliarse para incluir conceptos de la física del estado sólido como solitones, polarones y bipolarones [20].

Polarones y bipolarones. Para entender estos conceptos se hace necesario revisar el proceso de ionización molecular. En este último caso, la geometría en equilibrio de la molécula ionizada es diferente a la del estado basal (no ionizado). Así, por ejemplo, la geometría de la molécula de bifenilo neutra es tipo bencenoide, pero llega a ser tipo quinoide al ionizarse como en el caso del complejo (bifenilo)<sup>-</sup> (Rubidio)<sup>+</sup>.

En la figura 3 se presenta un diagrama para ilustrar el proceso de ionización molecular. La molécula al ionizarse sufre una transición tipo Frack-Condon. Es decir, el proceso de ionización es tan rápido que el estado ionizado tiene la misma geometría en distancias y ángulos de enlace que el estado no ionizado [30]. La geometría de equilibrio del estado ionizado difiere de aquella para el estado no ionizado. Por esta razón la molécula tiende a ceder energía de relajación ( $E_{rel}$ ), para adoptar la estructura de equilibrio del estado ionizado.



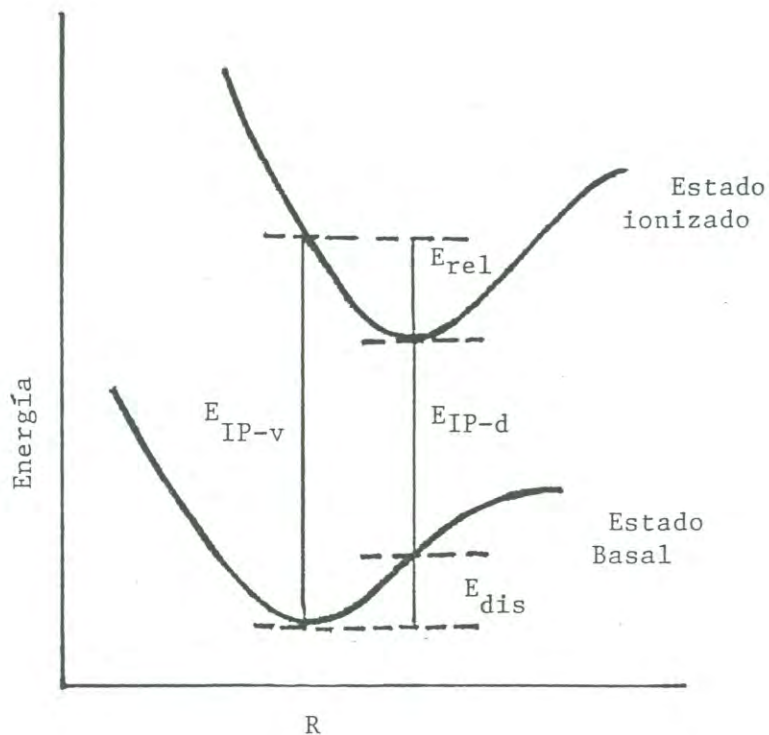


Figura 3.- Ilustración de las energías involucradas en un proceso de ionización molecular.  $E_{IP-v}$  es la energía de ionización vertical,  $E_{rel}$ , la energía de relajación en el estado ionizado,  $E_{dis}$ , la energía ganada en el estado basal para que la molécula adopte la geometría del estado ionizado, y  $E_{IP-d}$ , la energía de ionización de la molécula distorsionada.

Fuente: [2].

El mismo proceso también puede pensarse de la manera inversa; es decir, considerando que la molécula en el estado basal primero se distorciona, de tal manera que adopta la geometría del estado ionizado (esto requiere una energía de distorsión ( $E_{dis}$ )). Luego la molécula se ioniza empleando una energía  $E_{IP-d}$ . Si se considera el proceso en términos de los niveles de energía de una molécula, la distorsión lleva a un desplazamiento energético hacia arriba ( $\Delta\epsilon$ ) del HOMO y un desplazamiento equivalente hacia abajo del LUMO (figura 4) [2].

En un polímero, o en un sólido cualquiera, un proceso de ionización vertical resulta en la creación de un hoyo en el nivel superior de la banda de valencia (fig 5a). Según la teoría clásica de bandas, la carga positiva se deslocalizaría en toda la estructura y conduciría a la formación de un estado metálico. Pero este no es el caso, ya que es energéticamente más favorable que se localize la carga que aparece en la cadena y que ocurra una distorsión local de la red (relajación) alrededor de ella. Esta distorsión de la red lleva a la formación de un orbital enlazante desestabilizado que tiene mayor energía que la banda de valencia. Esto es similar a la aparición de niveles localizados en la banda prohibida debido al desplazamiento del HOMO y del LUMO (figura 5b).

En el caso de la remoción de un electrón (oxidación) de la cadena polimérica, disminuye la energía de ionización por una cantidad  $\Delta\epsilon$ . Si esta cantidad es mayor que la energía necesaria

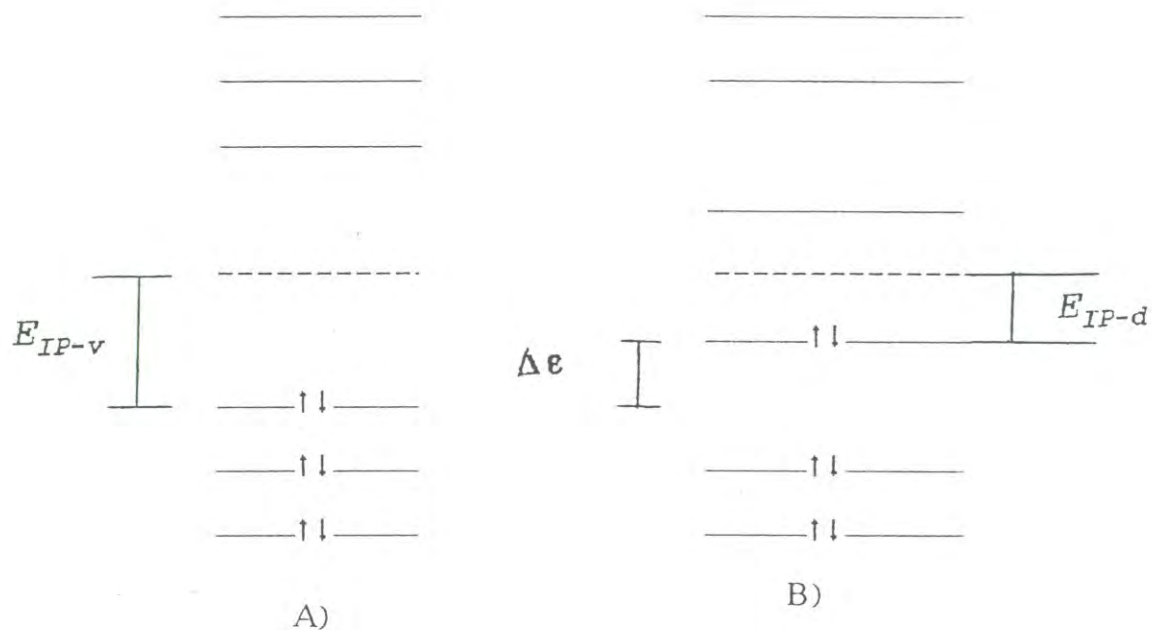


Figura 4.- Ilustración esquemática de los niveles de energía para una molécula orgánica (por ejemplo, bifenilo) en su configuración electrónica basal adoptando: (a) la geometría de equilibrio del estado basal; (b) la geometría del primer estado ionizado.

Fuente: [2].

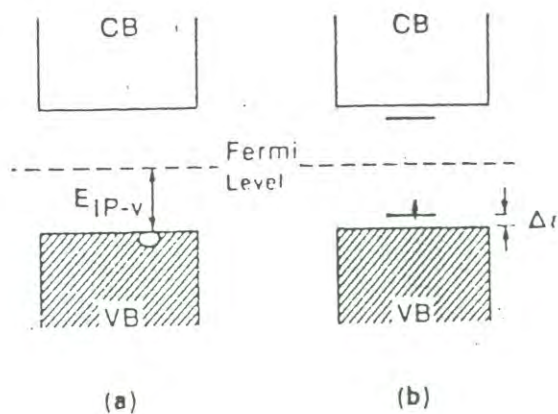


Figura 5.- (a) Proceso de ionización vertical en un sólido y (b) formación de un nivel polarónico en la banda prohibida.

Fuente: [2].

para distorcionar la red alrededor de la carga positiva, su localización es más favorable que la deslocalización. Esto se llama polarón en terminología física. En términos químicos, el polarón es un ión radical (spin  $1/2$ ) asociado con una distorsión de la red y los estados electrónicos localizados en la banda prohibida se conocen como estados de polarón. El nombre polarón proviene del hecho de que se estabiliza así mismo polarizando el medio alrededor de él. La formación de un polarón no lleva a la formación de un carácter metálico debido a que el nivel semiocupado está localizado en la banda prohibida [2].

La remoción de un segundo electrón de la cadena polimérica, puede ocurrir en el lugar donde está localizado el polarón o en otro sitio diferente. El primer caso lleva a la formación de un bipolarón, el cual se define como un par de cargas similares (dicación en este caso) asociado con una fuerte distorsión local de la red. El bipolarón se considera análogo al par de electrones acoplados por un fonón de la teoría de BCS para superconductores [20]. Entonces, la formación de un bipolarón implica que la energía de repulsión coulombica esta compensada por la interacción con la red; por este motivo, el bipolarón es termodinámicamente estable. Por otro lado, si se toma el electrón de otro sitio se forma un segundo polarón. La estructura electrónica de bandas para estos dos casos se presenta en la figura 6. El nivel de energía de un bipolarón es más elevado debido a que la energía de relajación de

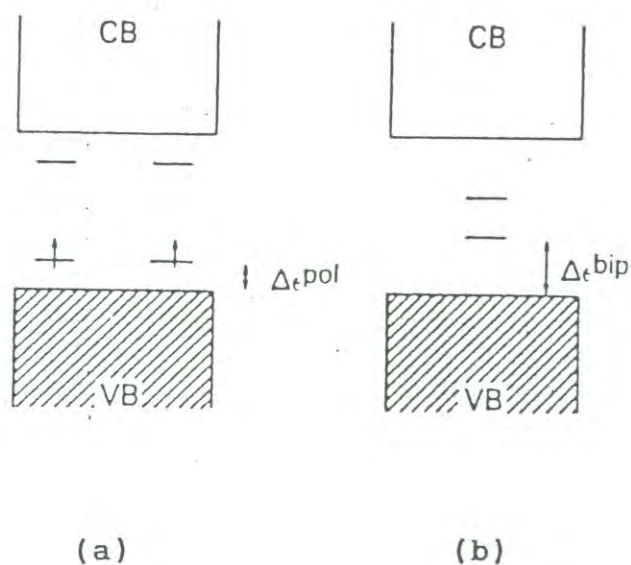


Figura 6.- Efecto de la remoción de un segundo electrón de la banda de valencia de un sólido. (a) Formación de dos polarones y (b) formación de un bipolarón.

Fuente: [2].

la red es mayor alrededor de dos cargas que de una, y por lo tanto,  $E_{dis}$  es mayor para el bipolarón que el polarón.

Al parecer los polarones se forman a niveles de dopado bajos y los bipolarones se presentan a concentraciones elevadas de dopante. El traslape entre estados bipolarón lleva a la formación de bandas bipolarónicas (figura 7). Esta estructura de bandas apoya el hecho de que altos niveles de dopado los bipolarones pueden llegar a ser móviles al aplicarles un campo eléctrico. Este mecanismo es muy inusual en el sentido de que todas las bandas están llenas o vacías y los bipolarones móviles, y no los electrones, son los que transportan la corriente. El fragmento bipolarónico viaja a través de la cadena polimérica por rearrreglo de enlaces dobles y sencillos.

#### Polímeros conductores.

El paso clave en el desarrollo de los polímeros conductores fue el descubrimiento de que el polímero inorgánico polisulfuro de nitrilo  $(SN)_x$  muestra propiedades metálicas y su conductividad a temperatura ambiente es de el orden de  $10^3$  S/cm. Este material se comporta como superconductor con una temperatura crítica de 0.3 K. No obstante que su naturaleza explosiva no permitió comercializarlo, este hallazgo estimuló grandemente el interés por sintetizar otros polímeros conductores.

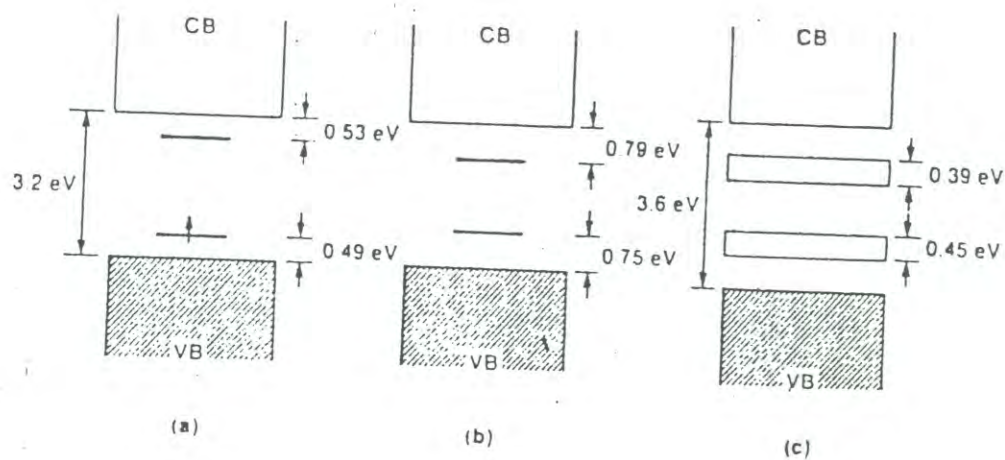


Figura 7.- Formación de bandas polarónicas en el polipirrol. (a) a niveles bajos de dopado se forma el polarón, (b) a concentraciones medias se forman niveles bipolarónicos y (c) a concentraciones altas de dopante se forman bandas bipolarónicas.

Fuente: [2].





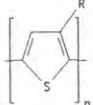
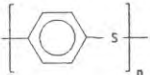
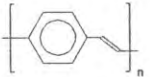
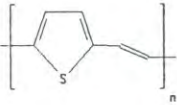
Desde 1975, cuando Heeger y MacDiarmid encontraron que el poliacetileno aumenta su conductividad hasta 10 ordenes de magnitud al ser tratado con agentes oxidantes o reductores simples, la síntesis de materiales nuevos con propiedades electrónicas inusuales ha sido un area de actividad intensa y constantes logros [31]. En la tabla 1 se presenta la estructura de algunos polímeros conductores importantes en la actualidad; dentro de ellos destaca la polianilina por sus excelentes propiedades eléctricas y su estabilidad al medio ambiente.

### Polianilina

Estructura.- Se conoce con el nombre de polianilina a todos los productos del acoplamiento oxidativo de la anilina. Esos productos pueden existir en una gran variedad de formas de acuerdo a su estado de oxidación. Algunas de los polímeros relevantes se muestran en la figura 8. La polianilina totalmente reducida que solo contiene grupos amino se conoce como leucoemeraldina y aquella totalmente oxidada que solo posee grupos imino se conoce como pernigranilina. Entre estas dos estructuras canónicas se encuentra la base de emeraldina (EB) la cual, idealmente, se define como aquella estructura que posee 50% de grupos amino y 50% grupos imino [20].

La base de emeraldina ha sido ampliamente estudiada ya que sufre una transición de aislante a conductor al ser protonada con

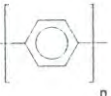
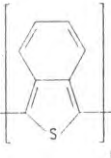
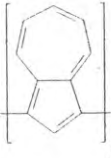
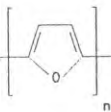
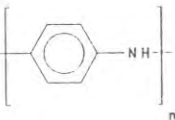
Tabla 1.- Estructura y conductividad eléctrica de algunos polímeros conductores.

Polímero	Estructura	Conductividad Aproximada S/cm
Poliacetileno	$\left[ \text{CH} \right]_n$	10000 <sup>a</sup>
Polipirrol		50-7500
Politiofeno		1000
Poli(3-alkiltiofeno)		1000-10000 <sup>a</sup>
Polifenilen sulfuro		500
Polifenilenvinileno		10000 <sup>a</sup>
Politienilvinileno		2700 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Conductividad del polímero orientado.

Fuente: [20].

Tabla 1.- Estructura y conductividad eléctrica de algunos polímeros conductores. (Continuación)

Polímero	Estructura	Conductividad Aproximada S/cm
Polifenileno		1000
Poliisotianaftaleno		50
Poliazuleno		1
Polifurano		100
Polianilina		200 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Conductividad del polímero orientado.

Fuente: [20].

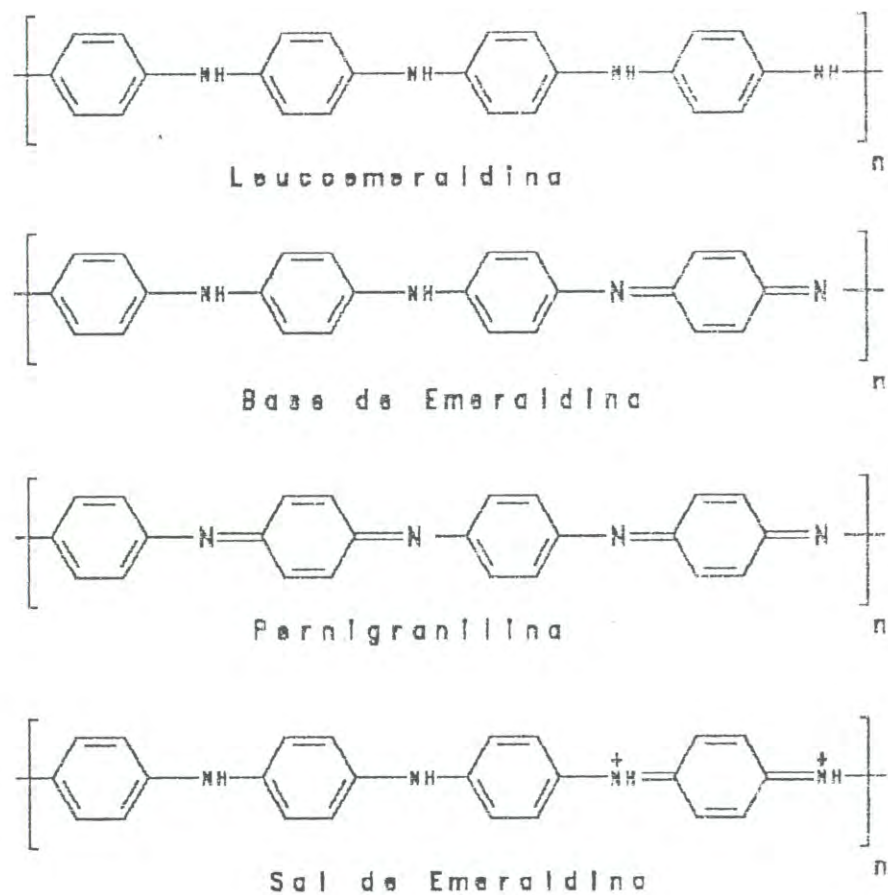


Figura 8.- Estructuras relevantes de la polianilina  
Fuente: [20].

ácidos fuertes. Así al tratar a la EB con HCl se obtiene la sal de emeraldina (ES) la cual exhibe una conductividad eléctrica 10 ordenes de magnitud mayor que la EB. Este proceso de dopado es exclusivo de PANI ya que permite la formación de un estado conductor sin cambiar el número de electrones de la cadena [23].

Mecanismo de conducción. En la actualidad la propiedad más fascinante de PANI es la transición de aislante a conductor en función del nivel de protonación. Los primeros intentos para elucidar el mecanismo de conducción de este polímero apoyaron tanto la formación de polarones como de bipolarones. Así Kaya *et al* [22] encontró que la densidad de spin en películas obtenidas electroquímicamente aumenta de manera proporcional al nivel de dopado hasta alcanzar un máximo y luego disminuye. Este comportamiento fue explicado con el modelo de acoplamiento de polarones para dar bipolarones de manera similar al aplicado para el politiofeno. Por otro lado, los estudios magnéticos realizados por Jadavi [18] indicaron que la susceptibilidad de spin observada para PANI puede ser explicada en términos de la relación  $X_{\text{obs}} = X_{\text{p}} + X_{\text{c}}$ , donde  $X_{\text{p}}$  y  $X_{\text{c}}$  son las susceptibilidades tipo Pauli y tipo Curie respectivamente. También se encontró que la susceptibilidad tipo Pauli es directamente proporcional al porcentaje de protonación. Partiendo de estos datos se propuso que la conductividad de PANI se debe a la formación de una red polarónica.

Stafström *et al.* [28] sugirió un modelo de dos pasos para la transición de bipolarones a polarones (figura 9) para explicar la transición de aislante a conductor de PANI. Según los cálculos de la estructura de bandas y la comparación de los resultados con el espectro óptico de PANI, este grupo de investigadores excluye al bipolarón como acarreador de carga.

Sin embargo, el pobre valor de la conductividad, su dependencia de la temperatura (la cual se explica con el modelo de saltos de rango variable) y el número relativamente alto de spins tipo Curie se consideran como evidencia de la localización de los acarreadores. Partiendo de estas observaciones Nechtschein *et al* [27] intentó clarificar el mecanismo de conducción de PANI estudiando la susceptibilidad de spin en películas dopadas electroquímicamente y la comparó con la observada para polvos obtenidos químicamente. En esos estudios se encontró que el comportamiento de la susceptibilidad de spin es dependiente del grosor de la película, de la morfología de las muestras y del método de preparación. Así, a altos niveles de dopado, las películas más delgadas muestran una densidad de spin similar a las muestras sin dopar. Por otro lado, las películas mas gruesas y el polvo obtenido químicamente presentan una densidad de spin apreciable a altos niveles de dopado. Este grupo de investigadores explica este comportamiento en términos del desorden de las muestras [5,6]. Al aumentar el desorden y los defectos de la muestra se limita la posibilidad de que los polarones se acoplen para dar bipolarones. Esto es lo que

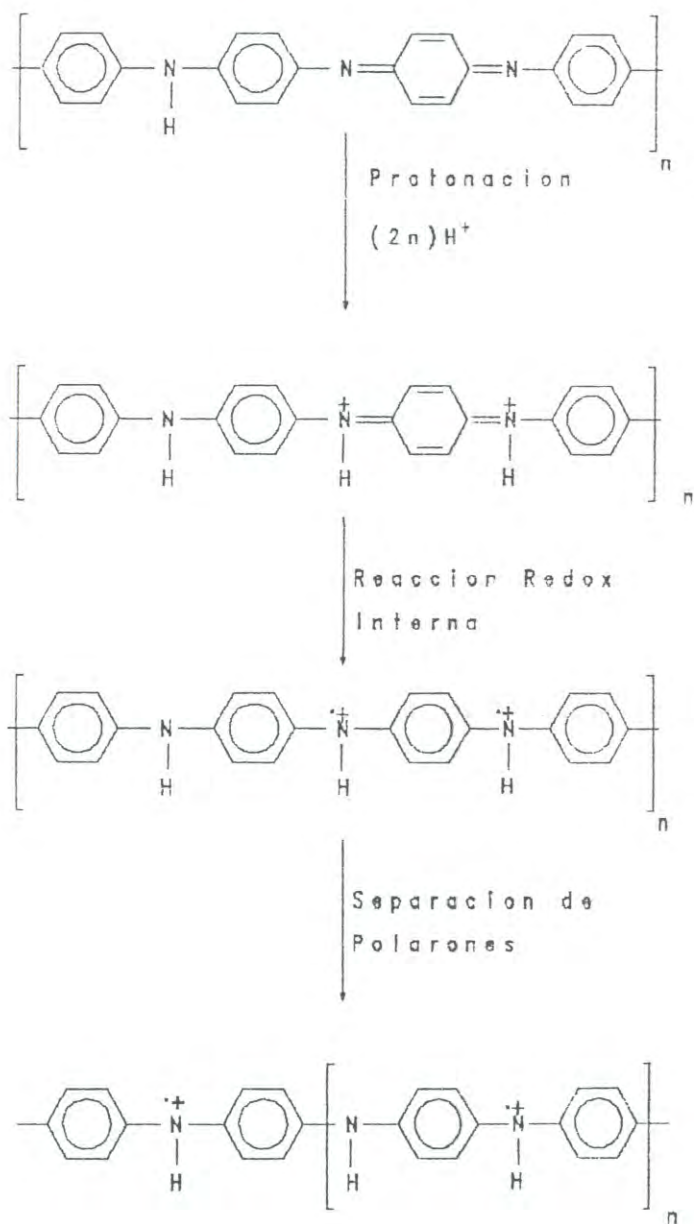


Figura 9.- Mecanismo propuesto por Stafström et al para la formación de dos polarones a partir de un bipolarón.

ocurre en la muestra en polvo y en las películas de grosor elevado las cuales se consideran muestras con alto grado de desorden.

M. Iida *et al* [13,14] ha reportado estudios de RSE de polianilina electroconductiva obtenida por acoplamiento oxidativo con sales de Cu(II). En esos estudios el comportamiento de la susceptibilidad magnética contra la temperatura fue explicado en función de dos términos: un término de susceptibilidad térmicamente activada y otro tipo Curie. No se apreció indicio alguno de susceptibilidad tipo Pauli. La susceptibilidad tipo Curie ha sido asignada a los polarones responsables del transporte intracadena y la susceptibilidad térmicamente activada a los polarones que transportan carga intercadena.

Según los datos de susceptibilidad magnética reportados para polianilina triflato [14] y perclorato [13], en estos materiales solo se apreció la presencia de polarones y al compararlos con su espectro óptico en solución se excluye la existencia de bipolarones en estas muestras.

En cambio los estudios de RSE [13], complementados con los resultados de XPS [17] y espectroscopía electrónica [16] de las muestras de PANI obtenidas por protonación del polímero base, revelaron que en estas muestras coexiste una pequeña cantidad de bipolarones en equilibrio térmico con los polarones. Según estos datos no hay duda de que los polarones son los responsables de la



conductividad de la polianilina. Sin embargo, estos resultados excluyen la posibilidad de que se forme una red polarónica con carácter metálico al no observarse el término de susceptibilidad tipo Pauli. Esto se debe a que los anillos de la cadena del polímero no son coplanares lo que reduce la conjugación de la cadena.

Por lo antes dicho, es notorio que aún existe mucha controversia en cuanto el mecanismo de conducción de PANI. Es posible que las discrepancias entre los distintos grupos de investigación se deban a diferencias en la morfología de las muestras y en el método de síntesis empleado para obtenerlas [27].

## PARTE EXPERIMENTAL

### Obtención de las Aleaciones de PANI con Poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PVPS)

Síntesis de la sal de sodio del PVPS.

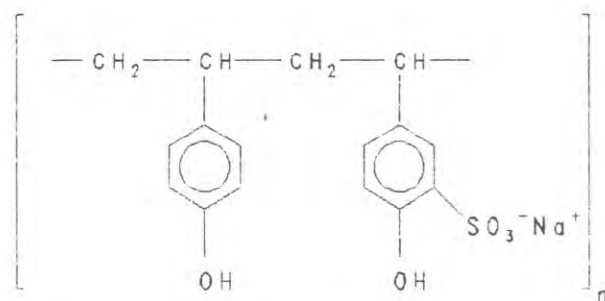
En un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con agitador mecánico, un embudo de adición de 125 ml y refrigerante de Liebig se colocó una solución de 10 gr (0.083 moles) de poli(4-hidroxiestireno) (PHS) en 100 ml de ácido acético glacial. A esta solución se añadieron gota a gota 10 ml de ácido sulfúrico fumante, equivalente a 4.46 gr de  $\text{SO}_3$ . La mezcla de reacción se agitó por dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la temperatura se elevó hasta 60 °C y se mantuvo la agitación por otras dos horas.

Transcurrido este tiempo, se eliminó la mayor parte del ácido acético por evaporación a presión reducida. Una vez que el volumen se redujo a 10 ml, se neutralizó el residuo con NaOH 2 M. El agua resultante de la neutralización fue eliminada por destilación, obteniéndose un sólido fuertemente higroscópico, el cual fue redissuelto en 30 ml de agua desionizada, y dializado por 24 horas contra el solvente puro en una bolsa para diálisis (Spectra/por) con un límite de exclusión de 3000.

El dializado así obtenido fue evaporado hasta sequedad a presión reducida, obteniéndose un sólido color café el cual fue analizado por espectroscopía infrarroja, ultravioleta y análisis elemental.

Los datos de análisis elemental para este producto fueron: 47.43 % de carbono, 4.61% de hidrógeno y 8.57 % de azufre. A partir de esta información se calculó el valor de la relación molar C/S encontrándose que este fue igual a 15, lo cual corresponde aproximadamente a la sulfonación del 50% de los anillos del polímero (el valor C/S calculado para sulfonación al 100 % es de 8). Este dato concuerda con los cambios observados en el espectro infrarrojo del producto (figura 10) el cual mostró diferencias significantes en comparación al poli(p-vinilfenol). El producto mostró dos bandas anchas en  $\sim 1200$  y  $1075 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se asocian con el estiramiento del enlace O=S=O, y también presentó bandas de absorción a  $700$  y  $645 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas al estiramiento S-O. Estos cambios se asocian con la presencia de grupos sulfónicos en la estructura del polímero obtenido [25].

Por todo lo anterior se dedujo que la estructura del producto obtenido es:



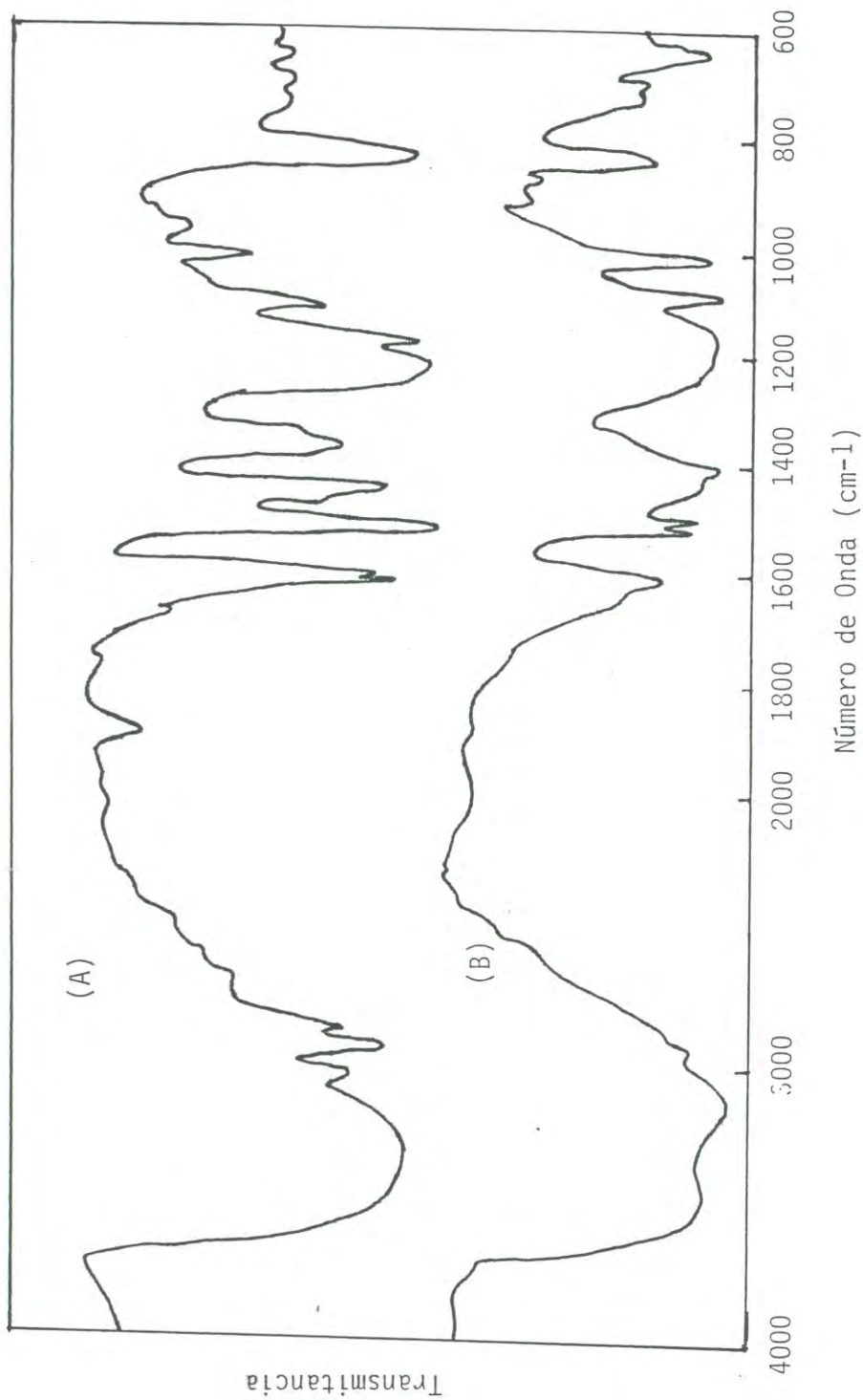


Figura 10.- Espectro infrarrojo del poli(4-hidroxiestireno) [A] y del poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno) [B].

## Síntesis de la aleación de PANI con PVPS

0.5 gr de PVPSNa y 0.5 gr anilina se disolvieron en 100 ml de ácido sulfúrico 1 M. A esta solución se le añadieron 1.2 gr de peroxodisulfato de amonio y se agitó por 2 horas a la temperatura y atmósfera del laboratorio. Al cabo de este periodo se observó la formación de un precipitado negro el cual fue recolectado por filtración, lavado con ácido sulfúrico 0.01 M y secado a vacío por 24 horas a temperatura ambiente. Este producto recibió el nombre de PAPVPS-I

Una muestra de este producto fue enviada a los laboratorios Huffman (Golden, Colorado, USA) para ser sometida a análisis elemental de C, H, N y S. A partir de esos datos se dedujo la siguiente composición:  $[(-C_6H_4NH-) (-C_{16}H_{15}O_5S-)_{0.33} (SO_4)_{0.16} \cdot 1.66H_2O]_n$ . Los valores de análisis elemental observados y calculados (entre paréntesis) fueron los siguientes: C, 55.81(57.24); H, 5.18(5.32); N, 5.74(5.91); S, 6.75(6.91); O, 26.52 (24.61)<sup>1</sup>. Como se puede apreciar hay iones sulfato presentes en el producto obtenido, por lo cual se procedió a suspenderla en agua desionizada y se mantuvo con agitación suave durante toda la noche. Luego fue recuperado el sólido por filtración y lavado con agua destilada hasta que los lavados no mostraron turbidez al ser tratados con una solución de cloruro de bario. La aleación fue secada a vacío, se sometió a análisis elemental y se le determinó la conductividad eléctrica.

---

<sup>1</sup>El porcentaje de oxígeno se obtuvo por diferencia

Este producto, etiquetado como PAPVPS-II, mostró una conductividad pobre y su composición fue  $[(-C_6H_4NH-)(-C_{16}H_{15}O_5S-)_{0.3}(SO_4)_{0.33} \cdot 1.4H_2O]_n$ . Los valores de análisis elemental observados y calculados fueron: C, 61.01(60.25); H, 5.83(5.75); N, 6.57(6.49); S, 5.04(4.97); O, 21.55 (22.54).

#### Preparación de la forma ácida del PVPS (PVPSH)

En virtud de que el producto PAPVPS-I mostró incorporación de iones sulfato se intentó la síntesis sin utilizar ácido sulfúrico, para ello se procedió a convertir el producto PVPS en la forma ácida mediante el siguiente procedimiento: 0.5 gr de la sal de sodio de PVPS se disolvieron en 20 ml de agua y la solución resultante fue pasada dos veces a través de una columna de resina de intercambio iónico DOWEX 50X8-100. De la columna se eluyó un volumen de 50 ml de solución, la cual se concentró por evaporación hasta un volumen de 20 ml. El pH de esta última solución fue de 1.80. El producto resultante de este tratamiento se nombró como PVPSH.

#### Síntesis de la aleación de PANI con PVPSH

En 20 ml de la solución obtenida en el paso anterior se disolvieron 0.25 gr de anilina y 0.75 gr de peroxodisulfato de amonio. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a tempera-

tura ambiente durante dos horas, observandose la formación de un precipitado negro, el cual fue recuperado por filtración, lavado con ácido sulfúrico diluido y secado al vacío por 24 horas a temperatura ambiente. Este producto fue etiquetado como PAPVPS-III.

Obtención de las Bases Neutras de PAPVPS-I, PAPVPS-II y PAPVPS-III

Los productos PAPVPS-I, PAPVPS-II y PAPVPS-III fueron neutralizados por tratamiento con hidróxido de sodio acuoso. Para ello, se suspendieron, individualmente, 0.1 gr de cada una de estas sales en 50 ml de NaOH 1 M y se agitaron por toda la noche a temperatura ambiente. De estas suspensiones se recuperó por filtración un sólido azul, el cual fue lavado con agua desionizada y secado a vacío por 24 horas a la temperatura del laboratorio.

#### Obtención de las Aleaciones de PANI

#### con Poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PHSS).

La sal de sodio de Poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno) (PHSSNa) se obtuvo gracias a la gentil cortesía de la compañía Cosmo Oil de Japón. Este compuesto se recibió en solución acuosa al 32%.

Síntesis empleando PHSSNa.

Aleación 2. En 20 ml de  $H_2SO_4$  1 M se disolvieron 0.52 ml (571 mmol) de anilina recientemente destilada. A la solución resultante se le

agregaron 4.22 ml de solución acuosa de PHSSNa ( $M_v=27,000$ ) al 32%, cantidad equivalente a 571 mmol de 3-sulfo-4-hidroxiestireno, y finalmente se añadieron 1.3 gr (571 mmol) de persulfato de amonio. La solución fue agitada por 2 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se observó la formación de un precipitado negro el cual fue separado por filtración y lavado con 3 porciones de 50 ml de ácido sulfúrico 0.05 M y finalmente con una porción de 30 ml de agua desionizada. El producto fue secado a vacío por 24 horas a temperatura ambiente.

Aleaciones 1 y 3. Con el mismo procedimiento empleado para la aleación 2 se sintetizaron las aleaciones 1 y 3 variando la relación molar de anilina a PHSSNa. Las condiciones de estas reacciones se presentan en la tabla 2A. En el caso de la aleación 3 se obtuvo una suspensión coloidal la cual no se pudo filtrar y se separó por centrifugación por 1 hora a 4000 r.p.m. El sólido recuperado se redispersó en ácido sulfúrico 0.05 M y fue centrifugado en dos ocasiones más para obtener un producto negro el cual fue secado al vacío por 48 horas a temperatura ambiente.

Síntesis empleando PHSS en la forma ácida (PHSSH).

4.22 ml de solución acuosa de PHSSNa al 32% se diluyeron con agua destilada hasta completar un volumen total de 20 ml; la solución resultante fue pasada dos veces a través de una columna



Tabla 2.- Condiciones empleadas en la síntesis de las aleaciones de PANI con PHSS.

A).- En ácido Sulfúrico

Aleación	Medio de reacción	Razón Molar Anilina:oxidante	Razón Molar Anilina:PHSSNa
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	1:1	4:1
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	1:1	1:1
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	1:1	1:3

B).- En ácido Poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno)

Aleación	Medio de Reacción	pH <sup>1</sup>	Razón molar Anilina:oxidante	Razón Molar Anilina:PHSSH
1a	PHSSH/H <sub>2</sub> O	1.25	1:1	4:1
2a	PHSSH/H <sub>2</sub> O	0.5	1:1	1:1
3a	PHSSH/H <sub>2</sub> O	0.4	1:1	1:3

<sup>1</sup> Valor para la solución del polielectrolito

empacada con resina DOWEX 50X8-100. La solución eluida fue concentrada por evaporación hasta un volumen final de 20 ml.

Aleación 2a. En la solución obtenida en el paso anterior se disolvieron 0.52 ml (571 mmol) de anilina recientemente destilada y sucesivamente 1.30 gr (571 mmol) de persulfato de amonio. La mezcla resultante fue agitada por dos horas a temperatura ambiente. El producto fue separado por filtración, lavado con ácido sulfúrico 0.05 M y secado al vacío por 24 horas a temperatura ambiente.

Aleaciones 1a y 3a. De manera similar al procedimiento empleado para sintetizar la aleación 2a, se realizaron experimentos variando la concentración de PHSSH. Las condiciones de estas reacciones se reportan en la tabla 2B. En este caso el producto de la reacción 3a se obtuvo como suspensión coloidal por lo cual fue necesario separarlo del medio de reacción por centrifugación del mismo modo que el empleado arriba para la aleación 3. El sólido obtenido finalmente fue secado al vacío por 24 horas a temperatura ambiente.

#### Obtención de las Bases de los Productos 1, 1a

En un vaso de precipitados conteniendo 50 ml de solución de NaOH 1M se suspendieron 100 mg de la aleación 1 ó 1a. La suspensión se mantuvo en agitación por 24 horas. Posteriormente, se recuperó el sólido por filtración, se lavó con agua desionizada y fue secado a vacío por 24 horas a la temperatura del laboratorio.

## Obtención de las bases de los productos 2, 2a, 3 y 3a

Dado que estos productos resultaron altamente solubles en agua se procedió a neutralizarlas en hidróxido de amonio disuelto en etanol. En un experimento típico se suspendieron 100 mg de la sal de polianilina en 50 ml de solución etanólica de hidróxido de amonio al 14%, preparada disolviendo 15.4 ml de solución acuosa de  $\text{NH}_3$  al 25% en 100 ml de etanol. La suspensión se agitó por 24 horas a temperatura ambiente y bajo la atmósfera del laboratorio. Una vez transcurrido este período de tiempo se separó el sólido por filtración y se lavó exhaustivamente con etanol absoluto fresco. El sólido así obtenido fue secado a vacío por 24 horas a temperatura ambiente.

### Mediciones Físicas.

#### Espectro de ultravioleta-visible.

El espectro ultravioleta-visible en solución de cada una de las aleaciones se registró mediante un espectrofotómetro PERKIN-ELMER Lambda 2, empleando celdas de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico.

Dependencia del comportamiento espectral con el pH.

Aleación 2a. Dado que este producto fue parcialmente soluble en agua, se suspendieron 350 mg del sólido en 30 ml de agua desionizada y se agitó la suspensión por 2 horas para asegurar la máxima concentración. Esta mezcla fue filtrada para eliminar la fracción insoluble. A partir de la solución obtenida se tomaron alicuotas de 1 ml y se les agregó 5 ml de agua. Se ajustó el pH de las soluciones resultantes aproximandolas al valor deseado empleando NaOH acuoso y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Finalmente la solución se llevó hasta 10 ml con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M (tabla 3)..Mediante este procedimiento, la concentración se mantuvo constante en todas las mediciones.

Aleación 3. Se disolvieron 200 mg del producto 3 en 50 ml de solución 0.1 M de sulfato de sodio. De esta solución se tomó una alicuota de 5 ml y se ajustó el pH agregando NaOH 1 M o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M y llevando el volumen final hasta 16 ml con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M. En la tabla 4 se reportan las cantidades empleadas de cada reactivo y el pH final de las soluciones.

Aleación 3a. Se disolvieron 400 mg del producto 3a en 40 ml de agua destilada. De la solución obtenida se tomó una alicuota de 20 ml y se llevó hasta un volumen final de 60 ml. A partir de esta última solución se tomó una alicuota de 5 ml y se ajustó el pH agregando

Tabla 3.- Preparación de las soluciones de la aleación 2a empleadas en los estudios de espectroscopía electrónica.

pH	Solución de la aleación (ml)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	NaOH (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (ml)
11.00	10	4.5	0.5	----
8.50	10	4.9	0.1	----
7.00	10	3.6	1.5 *	----
5.00	10	3.8	1.2 *	----
3.00	10	5.0	----	----
1.00	10	4.9	----	0.1

\* NaOH 0.02 M

El pH reportado es el observado al diluir la solución final con suficiente sulfato de sodio 0.1 M para completar 25 ml.

Tabla 4.- Preparación de las soluciones de la aleación 3 empleadas en los estudios de espectroscopía electrónica.

pH	Solución de la aleación (ml)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	NaOH (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)
12	5.00	10.00	1.00	----
9.67	5.00	10.80	0.20	----
8.00	5.00	10.50	0.50*	----
7.40	5.00	10.60	0.40*	----
5.30	5.00	10.67	0.33*	----
3.30	5.00	11.00	----	----
1.83	5.00	10.00	----	1.00

\* NaOH 0.1 M

NaOH 1 M o  $H_2SO_4$  1 M según fue necesario (las cantidades agregadas se reportan en la tabla 5). Luego se llevó esta solución hasta 10 ml.

### Espectroscopía Infrarroja

El espectro infrarrojo se registró en un espectrofotómetro de infrarrojo (IR) marca Perkin Elmer Modelo 1220 o en un espectrofotómetro de Transformada de Fourier (FT-IR) Perkin Elmer modelo 1600. En todos los casos las muestras se manejaron en forma de pastillas de KBr.

### Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica de las aleaciones fue determinada por la técnica de cuatro electrodos de Van der Pauw [32] y por el método de dos electrodos, según la magnitud de la conductividad de la muestra. Para ello se utilizó un aparato construido en nuestro centro y cuyo fundamento, así como la técnica, se reportan ampliamente en la referencia 26.

Tabla 5.- Preparación de las soluciones de la aleación 3a empleadas en los estudios de espectroscopía electrónica.

pH	Solución de la aleación (ml)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	NaOH (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Conc. (ml)
11.10	3.0	6.0	1.0	----
10.30	3.0	5.9	0.5	----
9.01	10.0	4.8	0.2	----
8.30	10.0	4.9	0.1	----
6.30	10.0	3.6	1.5 *	----
4.30	10.0	3.8	1.2 *	----
1.60	10.0	4.9	----	0.1

\* NaOH 0.02 M



## RESULTADOS Y DISCUSION

### Aleación Polimérica de PANI con PVPS

#### Composición

En la tabla 6 se presenta la composición de las aleaciones deducida a partir de los datos de análisis elemental. En ella se puede apreciar que los iones  $PVPS^-$  y sulfato se incorporaron a la matriz de la polianilina. Así, para la aleación PAPVPS-I se detectó la presencia de 0.33 moles de polielectrolito y 0.16 de sulfato, por unidad de anilina. Al lavar la aleación con agua se logró la eliminación total del sulfato quedando incorporado el polielectrolito en la matriz del polímero conductor (PAPVPS-II) lo cual apoya la hipótesis de que el polielectrolito es parte intrínseca de la aleación.

No fue posible observar el espectro infrarrojo de la aleación PAPVPS-I dado que presentó una banda de absorción intensa que obscurece la totalidad del espectro. Por ello, en la figura 11 se presenta el espectro infrarrojo de este producto en su forma neutra. En el se aprecia una absorción ancha centrada a  $3300\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica del grupo OH del fenol. Esta última absorción oculta la banda de estiramiento del enlace N-H, el cual se ubica en la misma región. En la zona de estiramiento del enlace C-H se observan absorciones débiles a  $3020\text{ cm}^{-1}$ , asociada con el

Tabla 6.- Datos de composición y conductividad eléctrica para las aleaciones PAPVPS-I y PAPVPS-II

Aleación	Composición	$\sigma/S \text{ cm}^{-1} \text{ E/eV}$	
PAPVPS-I	$(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(\text{PVPS})_{0.3}(\text{SO}_4)_{0.16} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	1	0.05
PAPVPS-II	$(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(\text{PVPS})_{0.3} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$	$10^{-4}$ *	0.1
PANI-ClO <sub>4</sub>	$(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(\text{ClO}_4)_{0.4} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	$3^a$	0.04

<sup>a</sup> Dato de la referencia 16.

\* En el límite de alta temperatura.

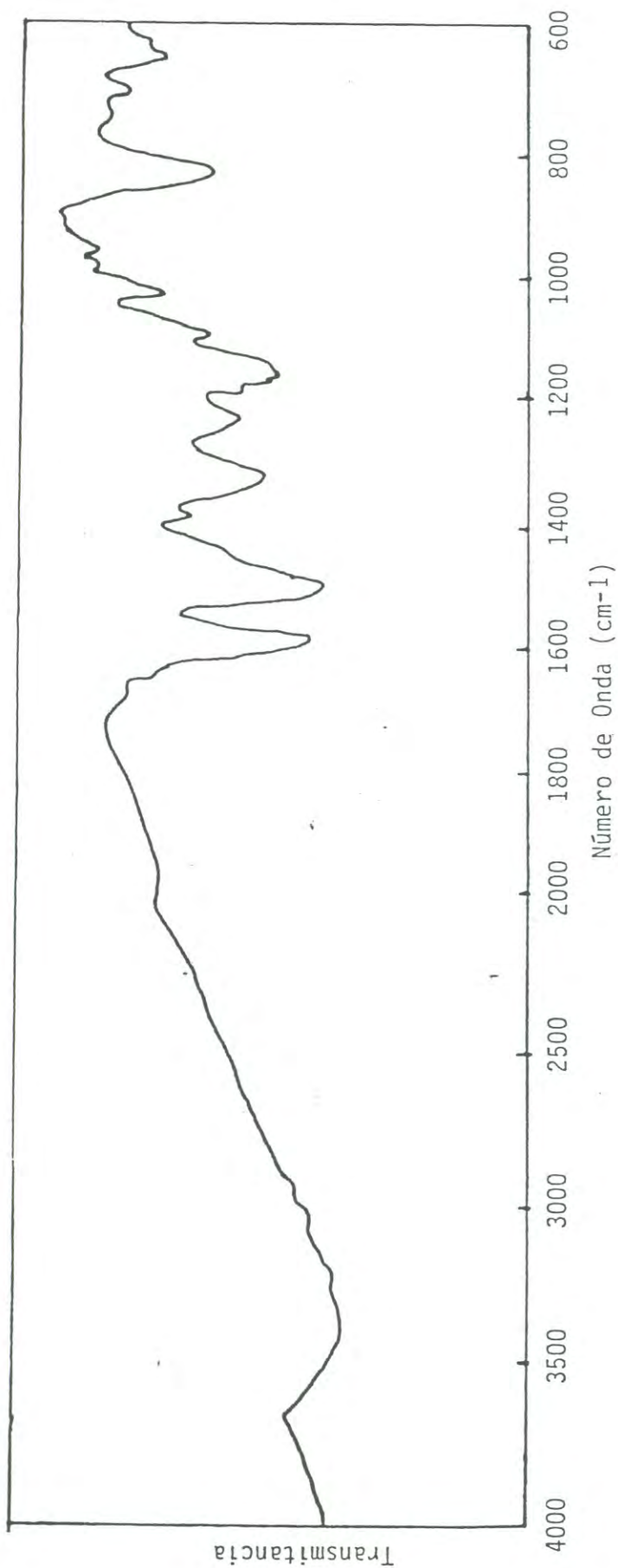


Figura 11.- Espectro infrarrojo del producto PAPVPS-I en su forma neutra.

estiramiento C-H del anillo aromático, y a  $2930\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al estiramiento C-H de los grupos metino y metileno de la cadena de PVPS. Las bandas intensas a  $1580\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se han asignado a las vibraciones de deformación del anillo aromático. La banda  $1320\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la vibración de estiramiento del enlace C-N de aminas aromáticas y la banda ancha a  $1200\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  con el estiramiento del enlace C-O de la estructura fenólica; en esa misma región también se observa la absorción asociada con la estructura O=S=O del grupo sulfónico. La banda a  $1165\text{ cm}^{-1}$  ha sido asignada como una banda característica de polianilina [16].

En la región de flexión fuera del plano para el enlace C-H de aromáticos se aprecia una banda intensa a  $830\text{ cm}^{-1}$  la cual se asocia con una estructura p-sustituida. El ensanchamiento se debe a la superposición con las bandas características del anillo aromático 1,2,4-sustituido de PVPS.

El espectro infrarrojo también mostró bandas a  $1220$  y  $1075\text{ cm}^{-1}$  las cuales se asocian con el estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de la estructura O=S=O del grupo sulfonato. Normalmente, estas bandas están a frecuencias mayores pero en este caso se encuentran desplazadas debido a la hidratación de la aleación [25]. De lo anterior se puede deducir que se ha obtenido la aleación polimérica de polianilina con el polielectrolito.

## Conductividad eléctrica

En la tabla 6 también se reportan los datos de conductividad para las aleaciones de PANI con PVPS. La aleación PAPVPS-I mostró una conductividad de  $1 \text{ S cm}^{-1}$  y una energía de activación de 0.05 eV, la cual es comparable con la reportada para polianilina perclorato [16]. La dependencia de la conductividad con la temperatura (figura 12) mostró desviaciones graduales del comportamiento térmicamente activado y se puede explicar en función del modelo de saltos de rango variable [13], dado que al graficar  $\ln(\sigma \cdot T^{1/2})$  contra  $T^{-1/4}$  se aprecia una fuerte tendencia lineal (figura 13).

La aleación al ser lavada con agua disminuyó drásticamente su conductividad eléctrica hasta alcanzar un valor de  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  lo cual se atribuye a la salida de los iones sulfato dopantes. Por lo tanto, la presencia de PVPS en la aleación no es suficiente para dopar con efectividad a la PANI debido a que el polielectrolito posee un número limitado de grupos sulfonato.

Las aleaciones sintetizadas con la forma ácida del PVPS no mostraron conductividad apreciable debido a que el pH de las soluciones empleado en la síntesis de estas aleaciones, no fue lo suficientemente bajo (1.8-2.5).

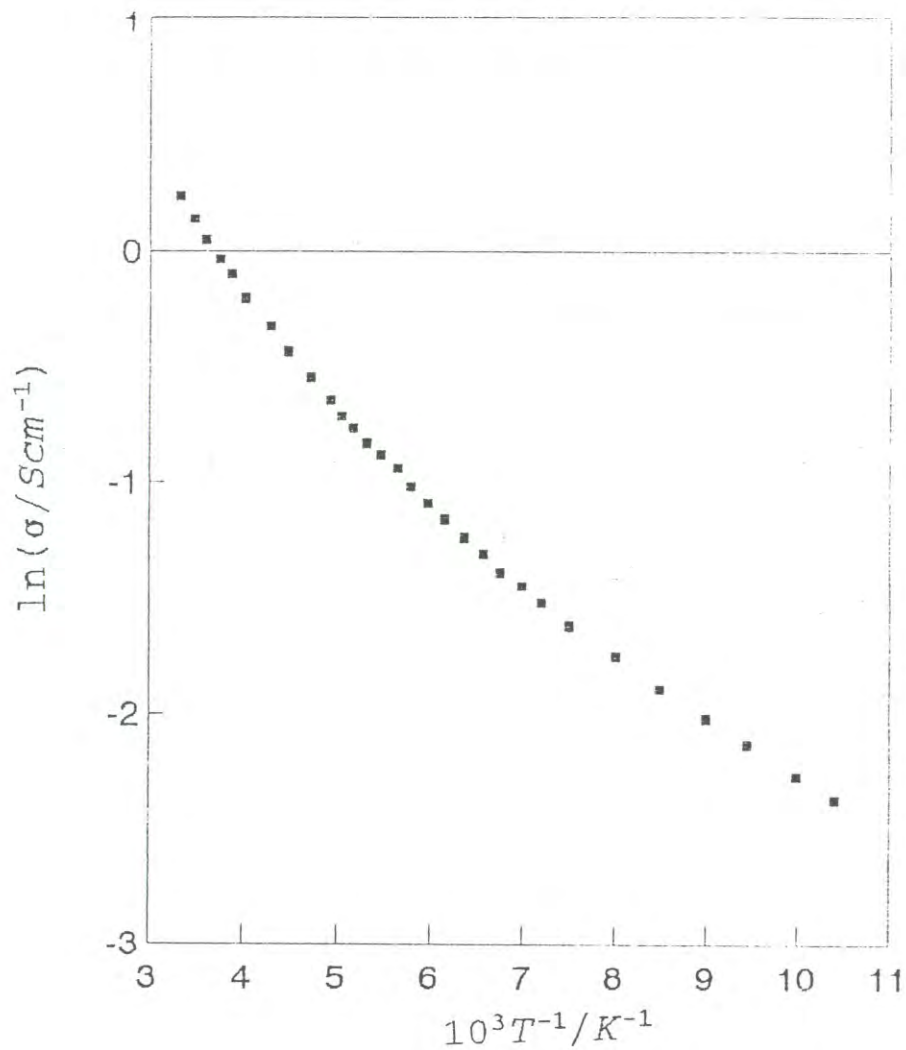


Figura 12.- Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura del producto PAPVPS-I.

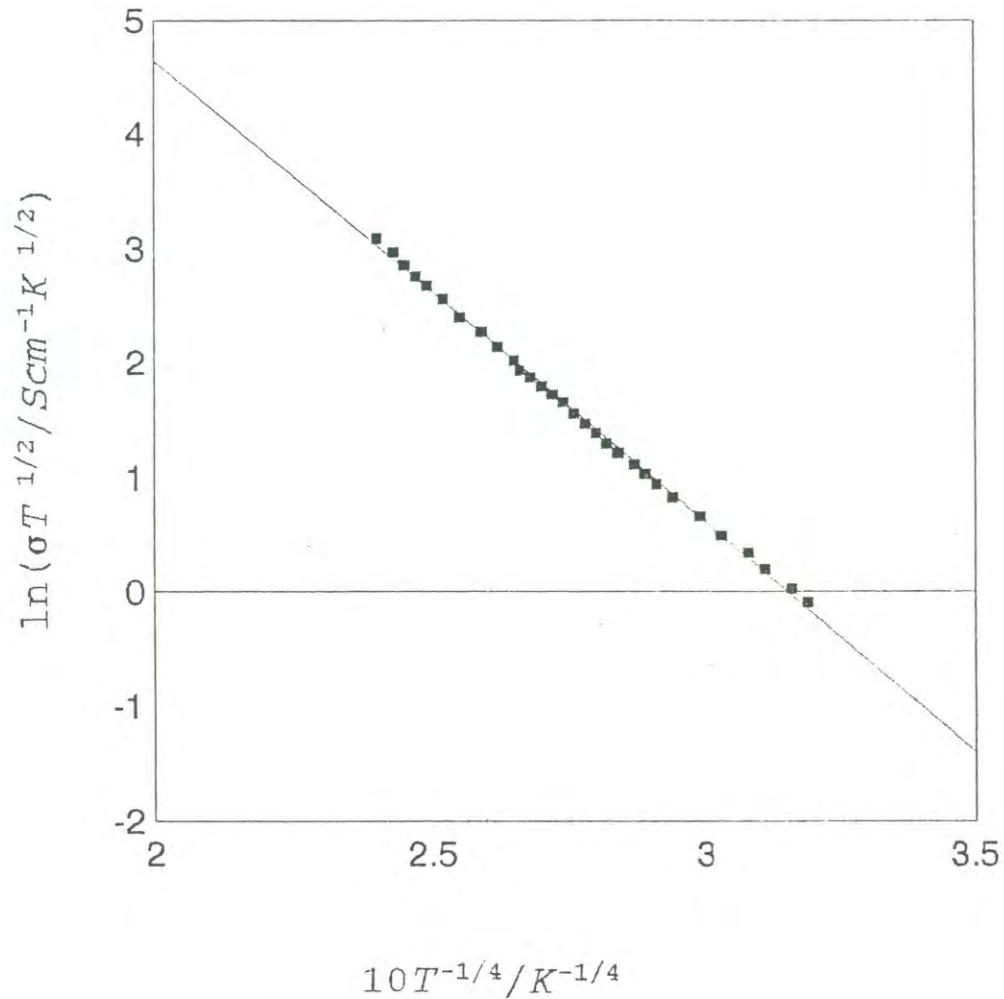


Figura 13.- Gráfica del  $\ln(\sigma T^{1/2})$  contra  $T^{-1/4}$  para la aleación PAPVPS-I. La tenendencia lineal demuestra la concordancia del comportamiento lineal con la teoría de saltos de rango variable.

Solubilidad.

Las aleaciones obtenidas, tanto en la forma ácida como alcalina, fueron solo parcialmente solubles en dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF) y N-metilpirrolidona (NMP). La solubilidad fue suficiente para tomar el espectro ultravioleta-visible de las mismas. En la figura 14 se presentan los espectros electrónicos en DMSO de la aleación PAPVPS-I en su forma dopada y neutra. En ambos casos se aprecian las características espectrales reportadas para polianilina. Así el espectro de la aleación neutra presentó una banda a 600 nm la cual ha sido asignada al anillo quinoide de la emeraldina, por comparación con el espectro de la difenil-p-fenilendiamina que presenta una banda similar a 509 nm [33]. Por otro lado, la aleación dopada presentó absorción fuerte en la región de los 400 nm y una banda centrada a 370 nm. También se observó una banda débil y ancha que se extiende hacia el infrarrojo cercano.

En el caso de las sales de emeraldina se ha reportado una banda a 400 nm la cual se atribuye a los iones quinona iminio [16] y otra banda cercana a los 800 nm, la cual se considera como una banda asociada con el polarón sobre la cadena del polímero conductor en base a una comparación del espectro óptico de la polianilina dopada con  $\text{Cl}^{-1}$  y la estructura de bandas calculada para el mismo polímero [28]. Sin embargo, Iida *et al* [14] asocia esta banda con el bipolarón en función de sus estudios de RSE,



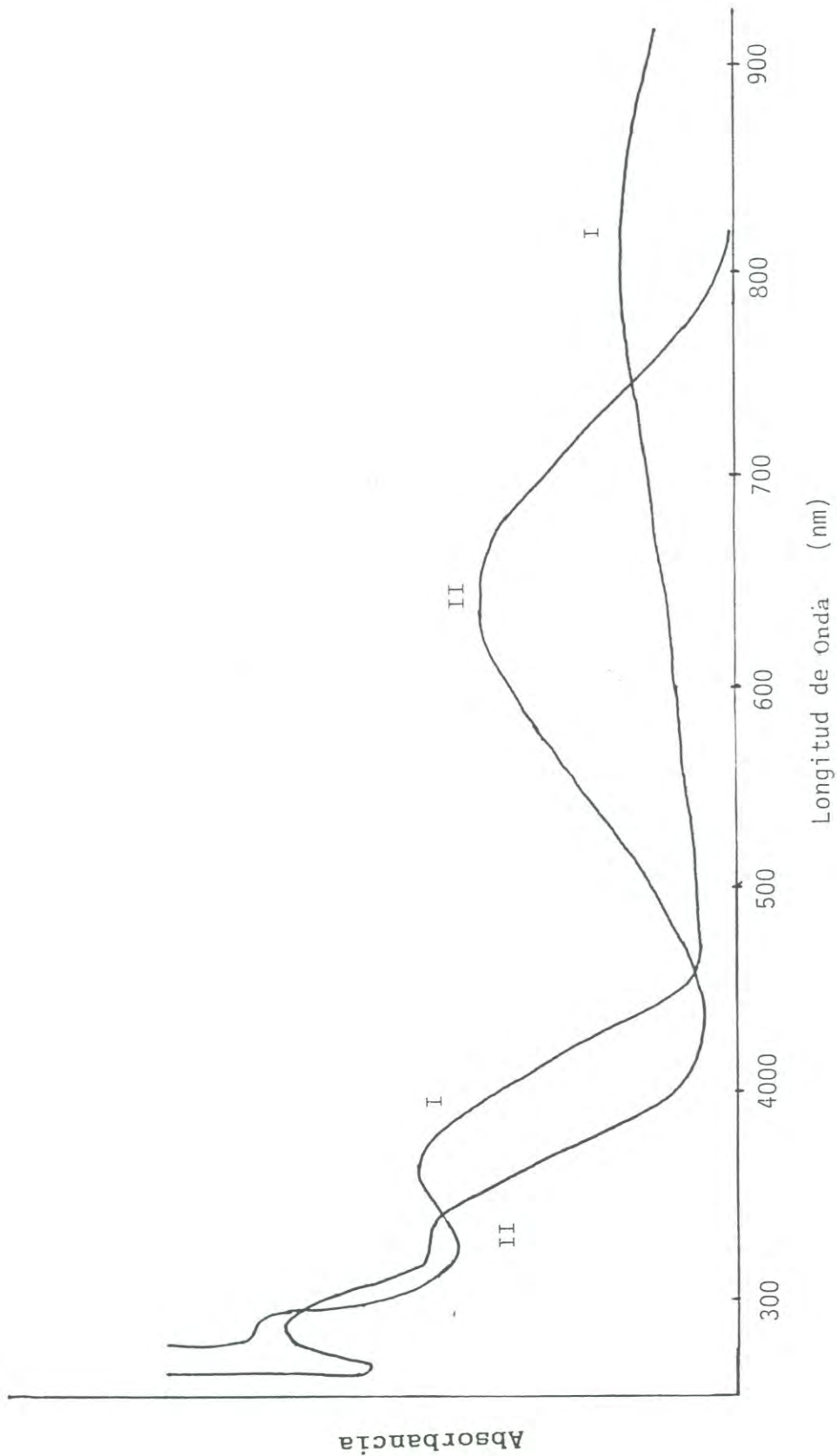


Figura 14.- Comparación entre el espectro electrónico del producto PAPVPS-I dopado (I) y el de su forma neutra (II). Ambos espectros se obtuvieron en solución de DMSO.

espectro óptico y XPS para polianilina perclorato. La banda a 285 es una constante para ambos espectros y se asocia con el anillo aromático del PVPS.

La aleación neutra fue insoluble en agua. Sin embargo, cuando el polvo de este producto se suspendió en una solución acuosa de PVPS (0.2 gr en 20 ml), y fue sometido a 3 horas de agitación, la solución cambió de un color café pálido a un color azul grisáceo. En la figura 15 se presenta el espectro electrónico de la solución obtenida comparado con el de una solución de PVPS con la misma concentración empleada en este experimento. Se puede notar la aparición de la banda de 600 nm lo cual es un indicio de solubilización del polímero conductor. Esta propiedad se debe probablemente a la formación de un complejo entre PANI y PVPS [15].

#### Aleación polimérica de PANI con PHSS

Composición.

Los resultados de análisis elemental de los productos obtenidos se presentan en la tabla 7. Se puede observar que el ión sulfato está presente en todas las aleaciones, aún en aquellas sintetizadas sin usar ácido sulfúrico; esto se puede explicar si consideramos que fueron lavadas con ácido sulfúrico diluido después de su preparación.

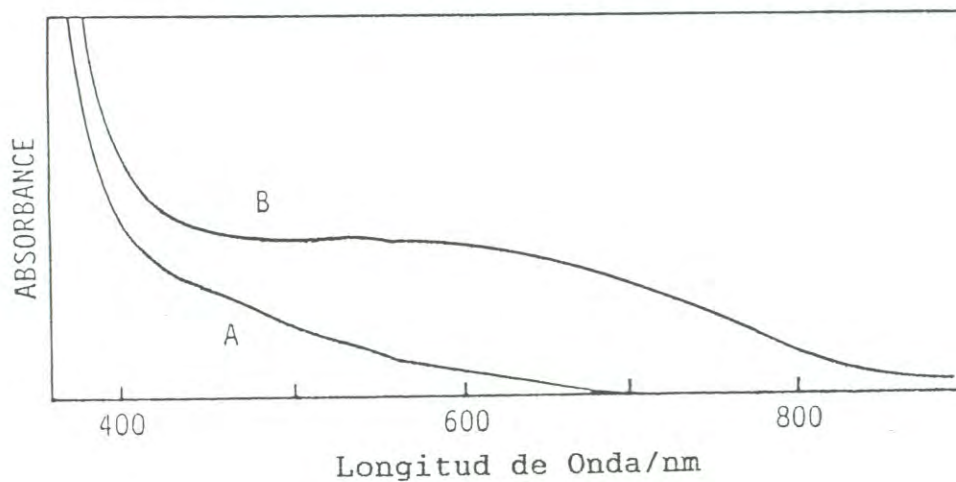


Figura 15.- Espectro electrónico en solución acuosa para la aleación PAPVPS-I en su forma neutra en presencia de un exceso de PVPS (B) y el espectro de una solución de PVPS para comparar (A).

Tabla 7.- Datos de análisis elemental de las aleaciones PANI-PHSS de fórmula  $(C_6H_4NH)(C_8H_8O_4S)_x(H_2SO_4)_y(H_2O)_z$ . Los valores calculados se presentan entre paréntesis.

Aleación	Composición			Análisis elemental				
	x	y	z	C	H	N	S	O <sup>1</sup>
2	0.6	0.2	1.5	50.42 (50.24)	4.93 (4.93)	5.44 (5.52)	9.97 (10.29)	29.22 (29.07)
2a	0.3	0.8	1.4	39.63 (40.48)	4.55 (4.58)	5.50 (5.41)	13.85 (13.50)	35.45 (36.11)
3	1.5	0.9	3.2	40.35 (39.22)	4.46 (4.36)	2.61 (2.58)	14.36 (14.66)	38.22 (39.07)
3a	0.4	1.2	3.6	31.27 (31.78)	4.96 (5.02)	3.96 (3.91)	14.51 (15.01)	45.28 (44.28)

<sup>1</sup> dato obtenido por diferencia.

En el caso de las aleaciones sintetizadas en presencia de ácido mineral (productos 2 y 3) se observa que poseen un mayor contenido de PHSS comparadas con las sintetizadas en presencia de la forma ácida del polielectrolito (productos 2a y 3a). De aquí podemos decir que es más eficiente el método de síntesis en presencia de ácido sulfúrico ya que permite una mayor entrada del polielectrolito. Esto concuerda bien con los datos publicados por Hyodo *et al* [9], que indican que la síntesis electroquímica de polianilina dopada con poli(estirensulfónico) es más eficiente en presencia de un ácido mineral fuerte como  $\text{HClO}_4$  que aquella obtenida con la forma ácida del polielectrolito.

En las fórmulas deducidas a partir del análisis elemental se observa la inclusión de una buena cantidad de protones los cuales para fines prácticos, están asignados a los grupos sulfato. Sin embargo, es posible que algunos grupos sulfonato del polielectrolito estén protonados. Por lo tanto, la densidad de carga verdadera localizada en la cadena de polianilina no siempre concuerda con aquella deducida a partir de los datos reportados en la tabla 7.

Solubilidad.

En la tabla 8 se reporta la solubilidad para los diferentes productos obtenidas. Las aleaciones 3 y 3a fueron totalmente solubles en agua y poco solubles en solventes polares apróticos como NMP y DMSO. En cambio las aleaciones 1, 1a, 2 y 2a mostraron

Tabla 8.- Solubilidad de las aleaciones de PANI-PHSS obtenidas.

Aleación	Solvente:	Agua	DMSO	NMP
1		-----	+++--	+++--
2		++---	+++--	+++--
3		+++++	++---	++---
1a		-----	+++--	++++-
2a		++---	+++--	+++--
3a		+++++	++---	++---

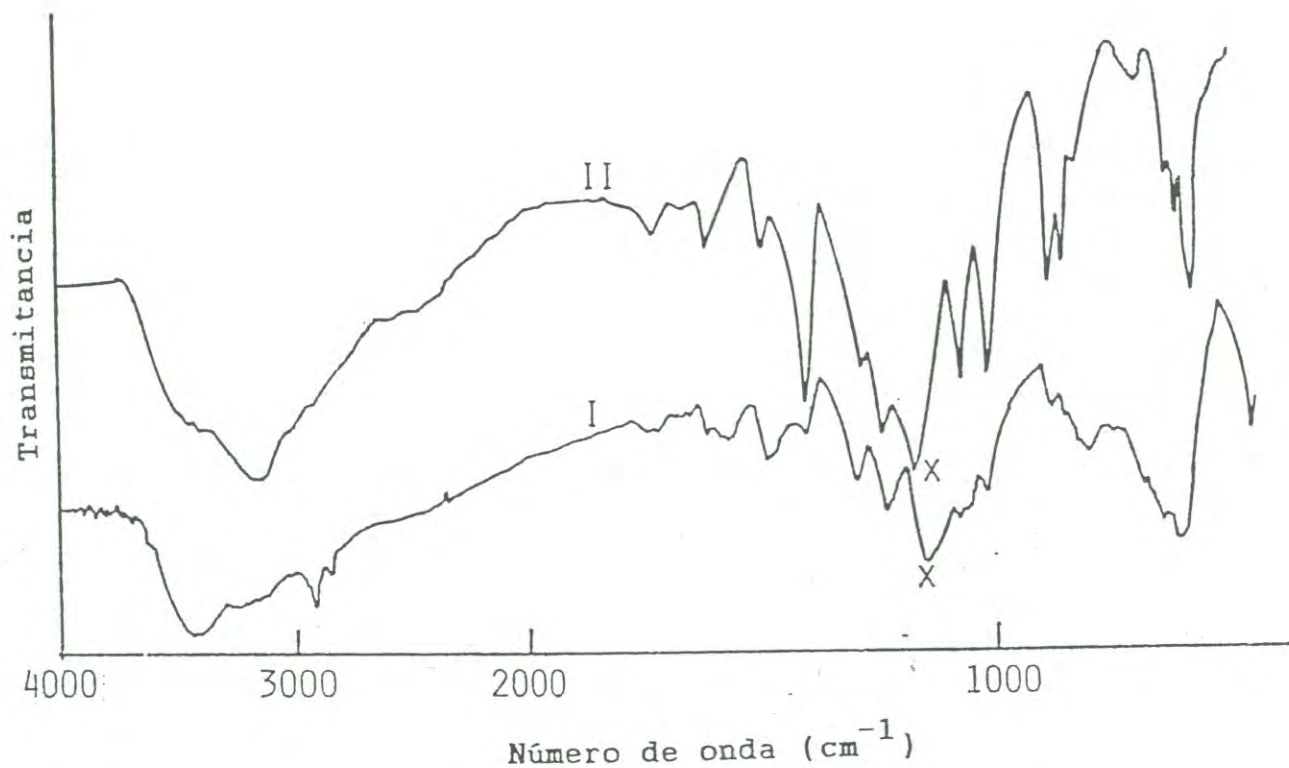


Figura 16.- Espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) de las aleaciones 2a (I) y 3a (II). Las bandas marcadas con la X corresponden a la banda de  $1165\text{ cm}^{-1}$  la cual se considera característica de PANI.

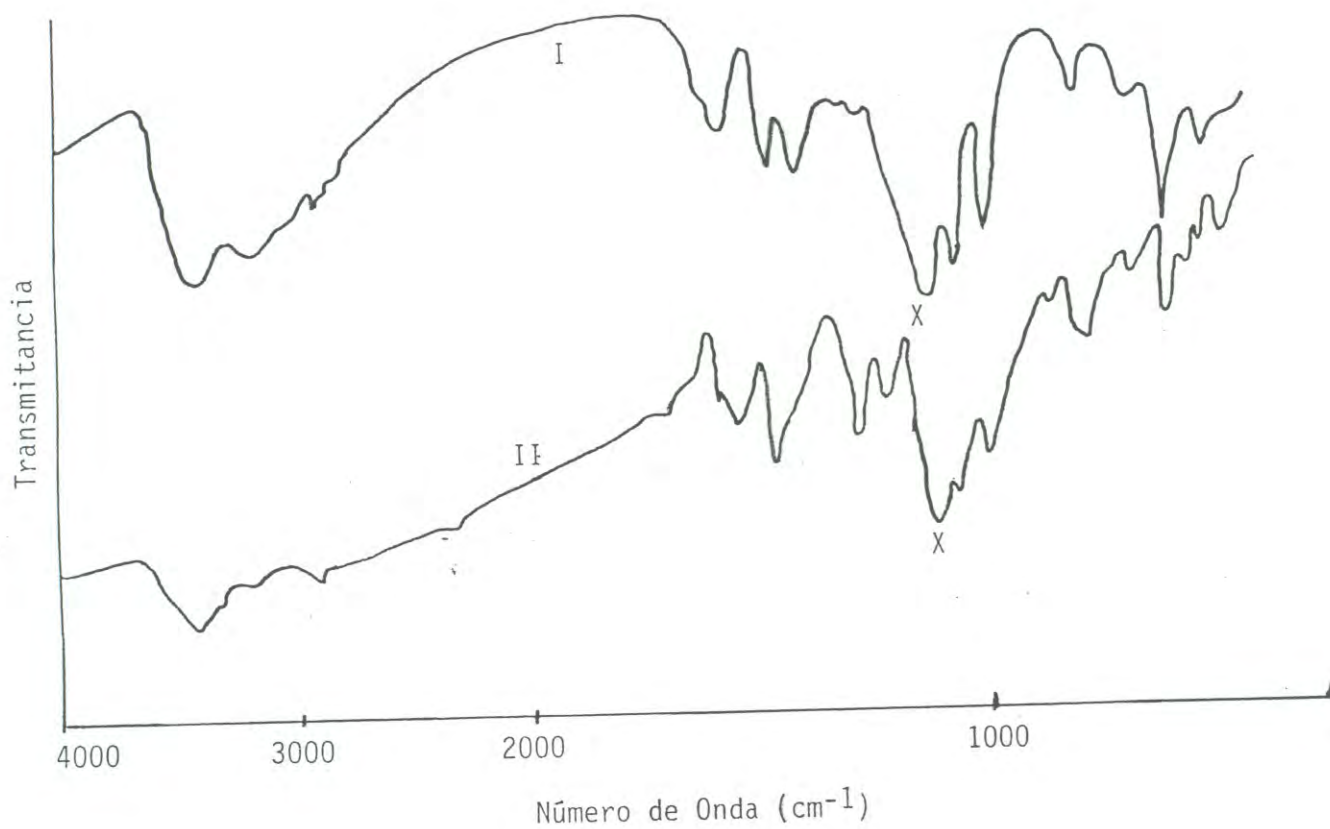


Figura 17.- Espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) de las aleaciones 2 (II) y 3 (I). Las bandas marcadas con la X corresponden a la banda de  $1165\text{ cm}^{-1}$  la cual se considera característica de PANI.



aleación 2a. Esto sugiere que la interacción intercadena entre polianilina y PHSS es más fuerte en el polímero 3a que en el 2a y se deriva del mayor contenido de polielectrolito presente en la primera aleación. Esto explica las diferencias de solubilidad observada entre las aleaciones. Lo mismo ocurre para la aleación 2 y 3 (figura 17).

Aleaciones Neutras. En la figura 18 se presenta el espectro infrarrojo para la forma base de los polímeros 1 y 3. En el caso de la aleación 1 se aprecian las bandas características del hidroxilo del fenol a  $3300\text{ cm}^{-1}$  y bandas débiles en la región de estiramiento C-H a  $3050$  y  $2930\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a hidrógenos aromáticos y alifáticos respectivamente. Se aprecia también la banda a  $1165\text{ cm}^{-1}$  característica de la polianilina y las bandas a  $1200$  y  $1075\text{ cm}^{-1}$  de la estructura del PHSS. En la región de flexión fuera del plano para hidrógenos aromáticos se presenta absorción intensa a  $810\text{ cm}^{-1}$  característica de la estructura p-disustituida de la polianilina. Por otro lado, el espectro de la aleación 3 presenta una fuerte absorción a  $3100\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  la cual, junto con la absorción a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , indican la presencia del grupo  $\text{NH}_4^+$ . La composición química para esta aleación fue  $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{S}-)_{0.2}(\text{SO}_4)_{0.8}(\text{NH}_4^+)_{1.0}(\text{H}_2\text{O})_{1.1}]_n$ . Los valores de análisis elemental observados y calculados (entre paréntesis) fueron los siguientes: C, 37.99 (36.92); H, 5.37 (5.79); N, 11.86 (11.33); S, 13.33 (12.97). En este caso la cantidad de PHSS es muy elevada y por ello las bandas correspondientes a esta molécula son más intensas tanto en la región cercana

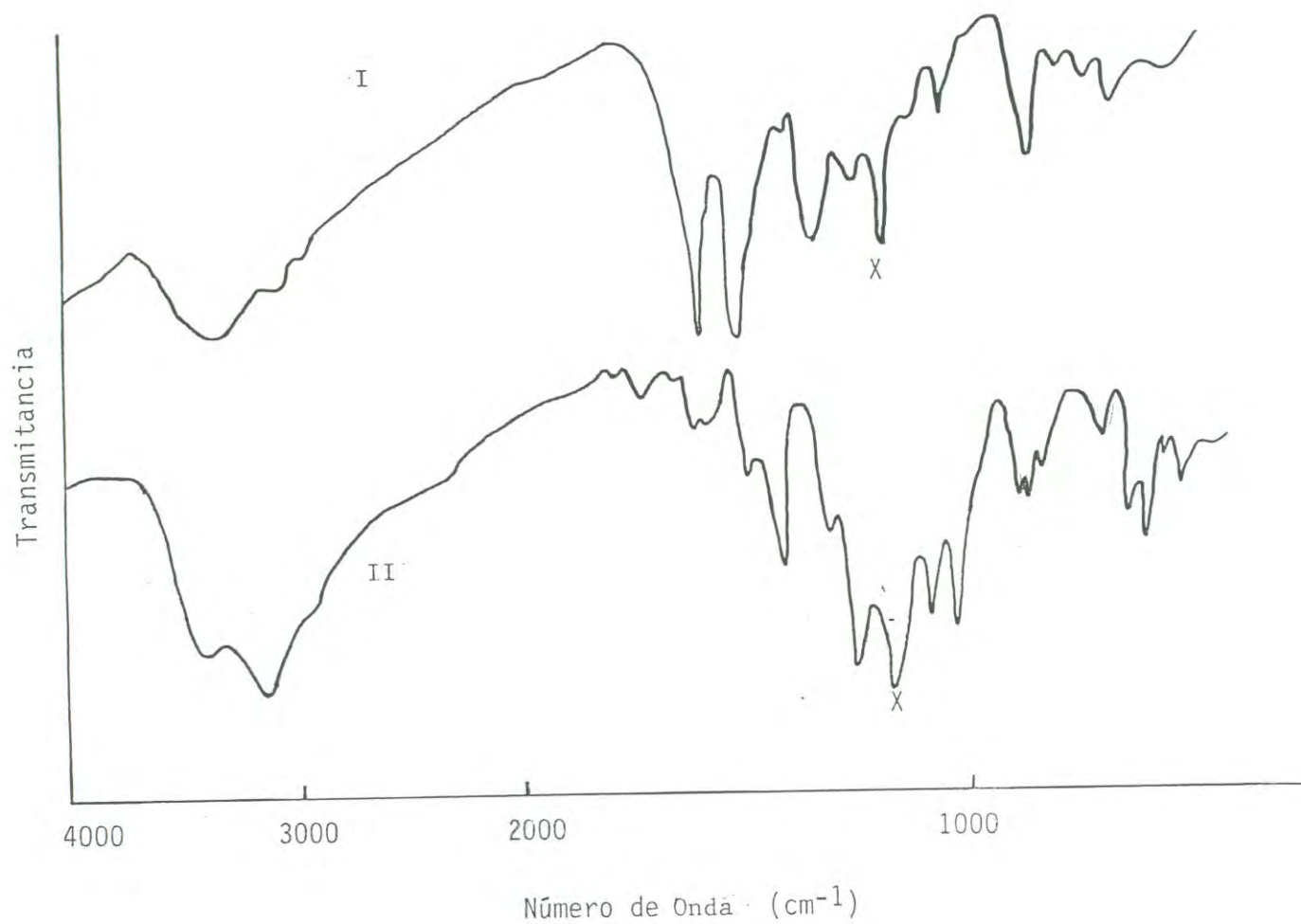


Figura 18.- Espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) de las aleaciones 1 (I) y 3 (II) en su forma neutra. Las bandas marcadas con la X corresponden a la banda de  $1165\text{ cm}^{-1}$  la cual se considera característica de PANI.

a los  $1100\text{ cm}^{-1}$  como en la región de flexión fuera del plano, donde se aprecian bandas correspondientes a una estructura aromática p-disustituida, y señales asociadas a una estructura 1,2,4-trisustituida [25].

De lo anterior, se puede deducir que el tratamiento con base acuosa no elimina totalmente al PHSS de la aleación. Es decir, el PHSS se encuentra de manera intrínseca en la matriz de polianilina.

#### Conductividad Eléctrica.

En la tabla 9 se presenta un resumen de los datos de conductividad eléctrica para los productos obtenidos en presencia de PHSS. En el caso de las aleaciones sintetizadas con ácido sulfúrico se aprecia que conforme aumenta la cantidad de PHSS empleado la conductividad disminuye. Así, siendo  $0.72\text{ S/cm}$  para la aleación 1, baja sensiblemente hasta el orden de  $10^{-7}\text{ S/cm}$  para la aleación 3. Por otro lado, la energía de activación disminuye conforme aumenta la cantidad de polielectrolito empleado en la síntesis. Este comportamiento se puede explicar considerando dos efectos del polielectrolito. Por un lado, se tiene que el polielectrolito es un aislante, el cual en cierta forma encapsula las cadenas de polianilina; al aumentar la proporción de PHSS en la aleación se provoca una mayor separación entre las cadenas de PANI, disminuyendo la probabilidad de los saltos electrónicos intercadena [15]. Por otro lado, se sabe que el polielectrolito durante la reacción

Tabla 9.-  $\sigma$  y energía de activación ( $E_A$ ) para las aleaciones de PHSS y PANI obtenidas.

Aleación	$\sigma$ a 25°C (S/cm)	$E_A$ (eV)	Método de Medición
1	0.76	0.065	Cuatro electrodos
2	0.23	0.070	Cuatro electrodos
3	$10^{-6}^t$	-----	Dos electrodos
1a	0.19	0.080	Cuatro electrodos
2a	0.50	0.050	Cuatro electrodos
3a	$10^{-5}^t$	-----	Dos electrodos
PAPHSS/HCl	0.50	0.055	Cuatro electrodos
PANI-Cl <sup>-</sup>	10	0.020	Referencia 22

\*Dato en el limite de alta temperatura.

se asocia con las moléculas de anilina, tanto a través de la formación de pares iónicos entre los grupos sulfonato y el ión anilinio presente en medio ácido como por puente de hidrógeno entre el grupo amino y el grupo hidroxilo [12]. Es probable que al asociarse las moléculas de anilina con los grupos sulfónico e hidroxilo del polielectrolito se provoque una cierta inmovilización del monómero. Al aumentar la cantidad de polielectrolito se separan más los monómeros disminuyendo la probabilidad de formar polímeros de alto peso molecular y en algunos casos quedando moléculas de anilina sin polimerizar.

La comparación de los valores de conductividad para la PANI sintetizada en HCl 1 M y aquella obtenida bajo las mismas condiciones, pero en presencia de polielectrolito, apoya la proposición antes expuesta. Así, en la tabla 9 se incluye la conductividad eléctrica para estas dos productos. En ella se puede apreciar que el polielectrolito causa una disminución del valor de la conductividad y un aumento en la energía de activación.

En el caso de las aleaciones 2a y 3a existe una tendencia similar al observado para los productos obtenidos en presencia de ácido sulfúrico. Esto es explicable en función de la asociación entre el PHSS y la anilina durante la síntesis.

En la tabla 9 también se observa que la aleación 1a presenta una conductividad menor y una energía de activación más elevada en

comparación al producto **2a**. Este comportamiento es contrario al observado para las aleaciones obtenidas con ácido sulfúrico y se puede explicar si consideramos que el pH de la solución empleada para la síntesis de la aleación **1a** fue más alto que el empleado para sintetizar la aleación **2a** (tabla 2B). Esto concuerda con la literatura donde se indica que las propiedades eléctricas de PANI son fuertemente dependientes del pH [23].

Dependencia de la conductividad con la temperatura. En las figuras 19 y 20 se aprecia la dependencia de la conductividad con la temperatura para las aleaciones obtenidas. En todos los casos el comportamiento puede explicarse, a temperaturas elevadas, en función de un modelo para semiconductores, en donde la conductividad esta dada por la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

donde **E<sub>a</sub>** es la energía de activación, **T** la temperatura en K y **k** es la constante de Boltzman [13].

A bajas temperaturas se observan desviaciones del comportamiento térmicamente activado. Pero al graficar  $\ln(\sigma \cdot T^{1/2})$  contra  $T^{-1/4}$  (figuras 21 y 22) se observó una fuerte tendencia lineal. De ello puede deducirse que el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura puede ser explicado razonablemente en términos del modelo de saltos de rango variable [13].

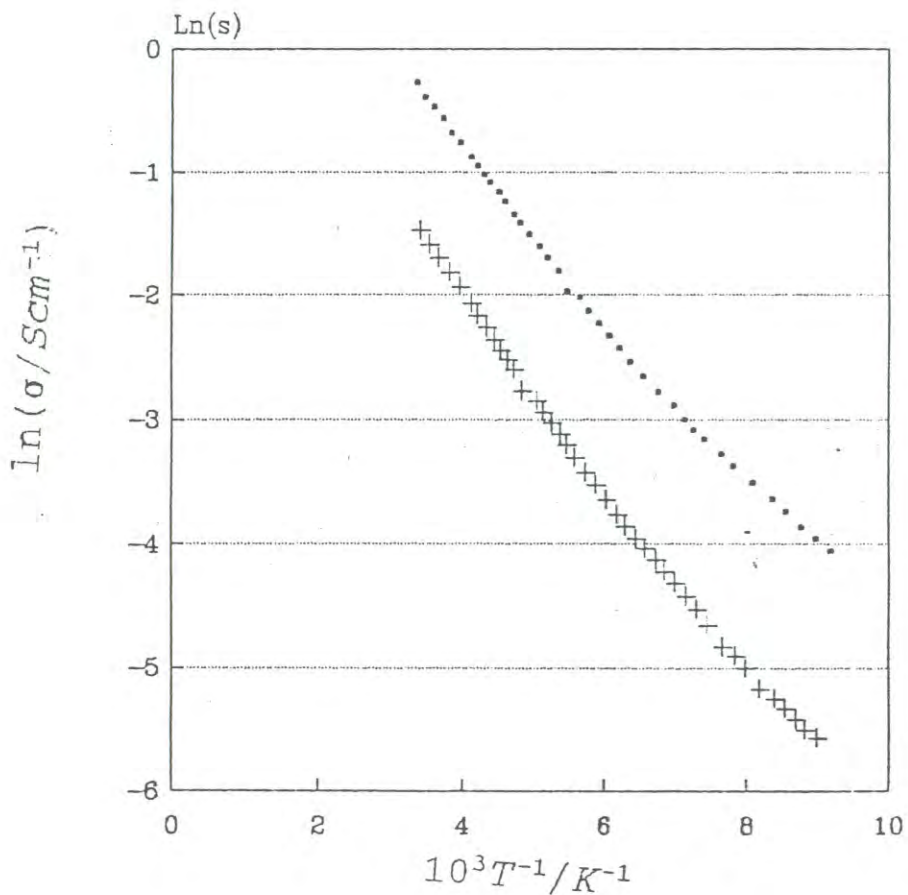


Figura 19.- Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para las aleaciones 1(·) y 2(+).

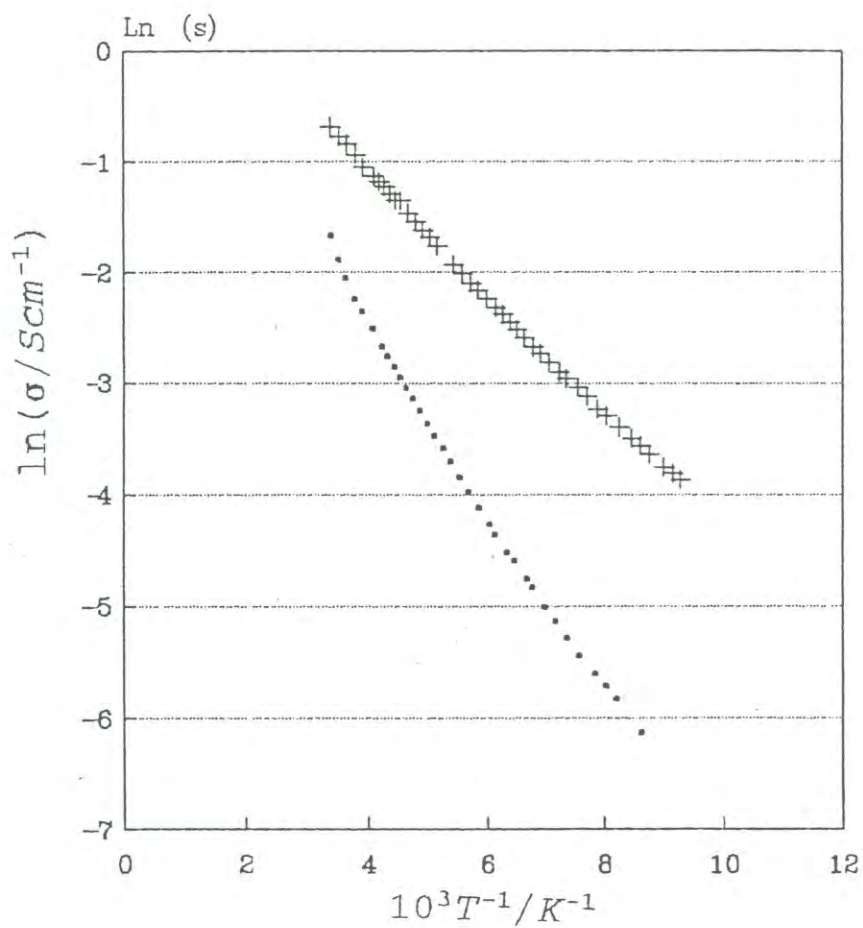


Figura 20.- Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para las aleaciones 1a(•) y 2a(+).



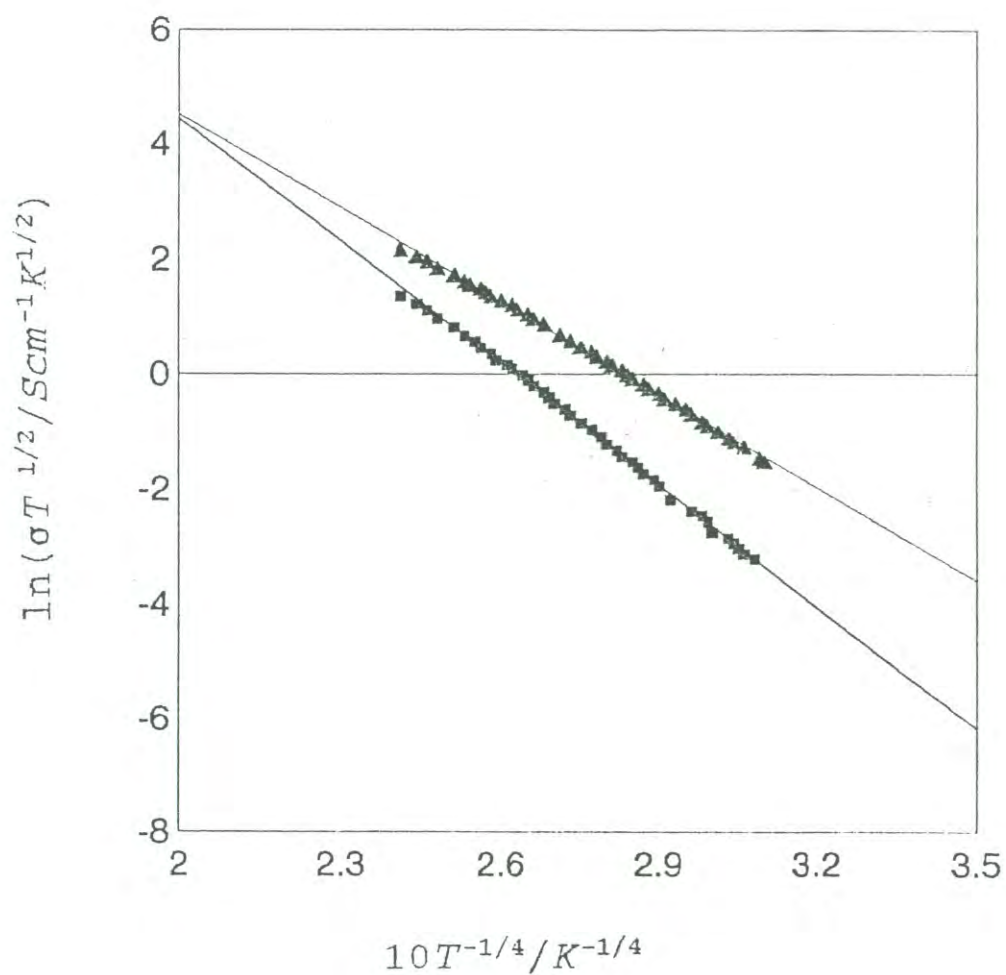


Figura 21.- Gráfica del  $\ln(\sigma T^{1/2})$  contra  $T^{-1/4}$  para las aleaciones 2(■) y 2a(▲).

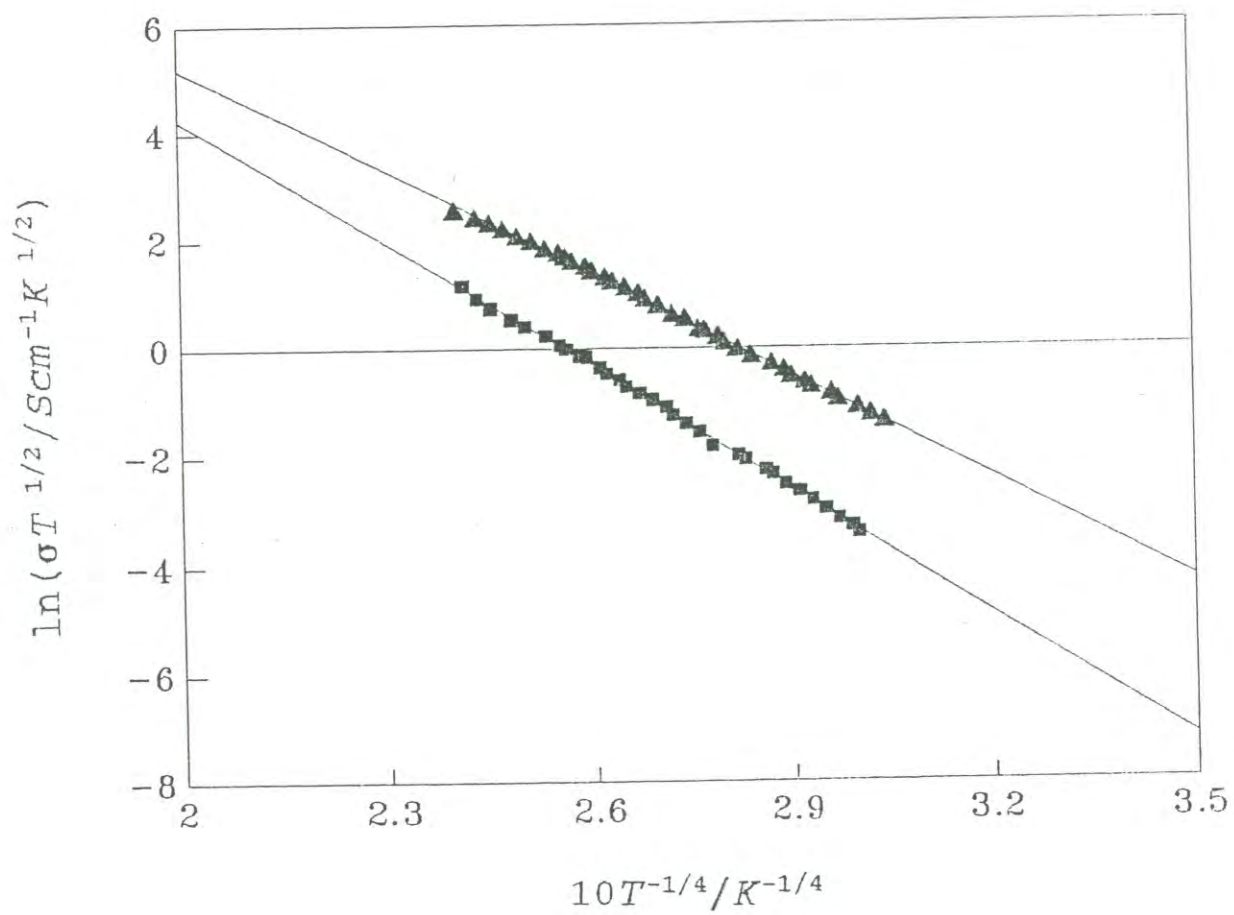


Figura 22.- Gráfica del  $\ln(\sigma T^{1/2})$  contra  $T^{-1/4}$  para las aleaciones 1a( $\blacksquare$ ) y 1b( $\blacktriangle$ ).

## Espectro electrónico.

Las figuras 23, 24 y 25 presentan los espectros de UV-Vis en solución acuosa de las aleaciones 2a, 3a y 3, respectivamente, a diferentes valores de pH. En los tres casos se aprecian las características espectrales de polianilina. Así, a pH elevado se puede observar una banda a aproximadamente 600 nm. En solución ácida se aprecian dos bandas anchas centradas a 400 y 800 nm las cuales son características de las sales de emeraldina [33]. Además de las bandas ya mencionadas se aprecia una absorción a 285 la cual no varía en todos los espectros obtenidos a valores de pH menores a 9.0. A pH mayor de 10 se observa una banda intensa a 310 nm. Esto es característico de los fenoles que al ser tratados con solución alcalina se transforman en iones fenolato [30]; por lo tanto esta absorción proviene de las estructuras fenolsulfónico del polielectrolito. También se aprecia un hombro a aproximadamente 330 nm y se asignó a los anillos aromáticos de la polianilina.

En las tres series de espectros se observa que conforme el pH varía desde el rango ácido al alcalino la banda de 800 nm presenta desplazamiento batocrómico. Esto se puede apreciar con mayor claridad en la figura 26 donde se presenta la posición de las bandas para las tres aleaciones en función del pH. La magnitud del desplazamiento es mayor para las aleaciones 3a y 3 que para la aleación 2a. Por lo tanto, este efecto es dependiente de la cantidad de PHSS presente en la aleación.

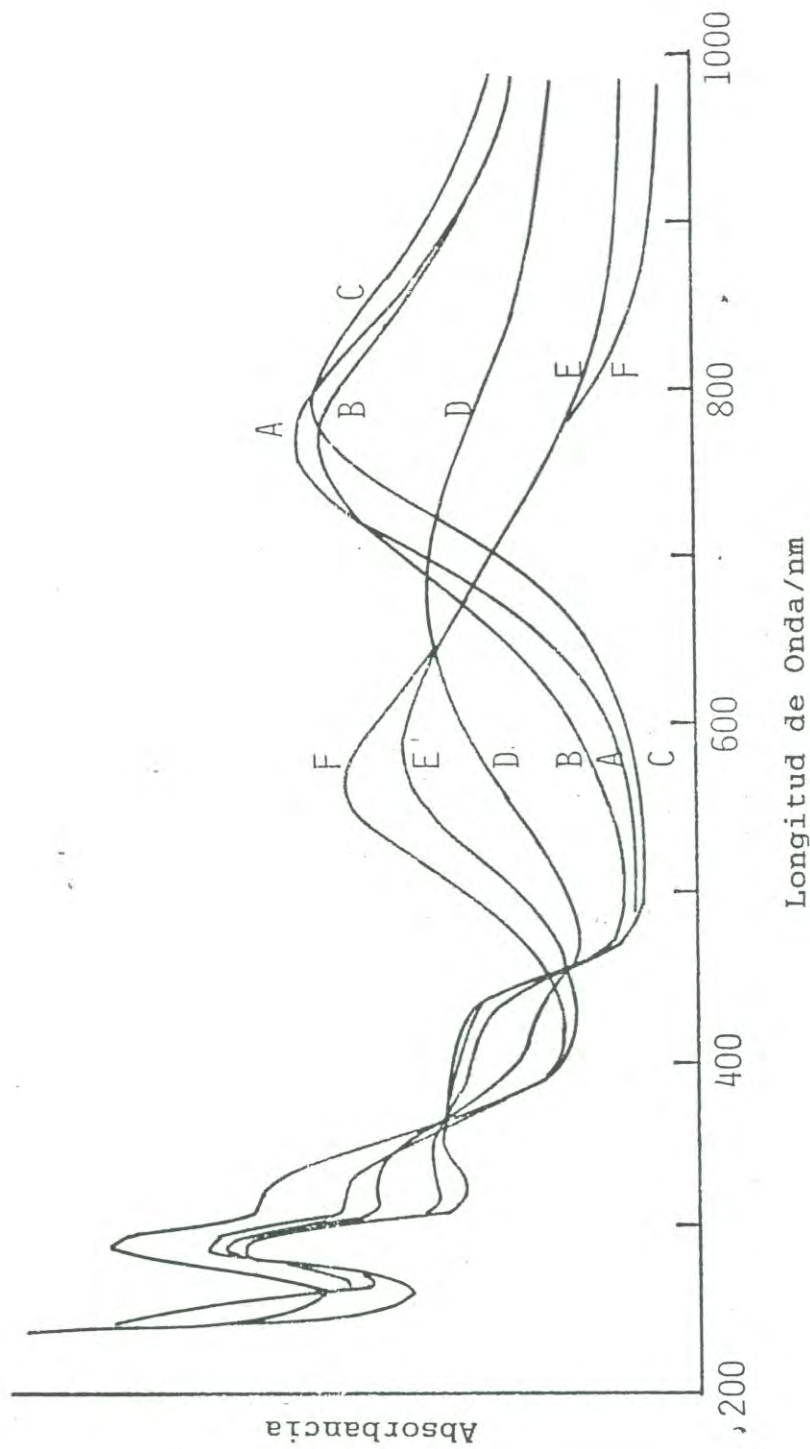


Figura 23.- Espectro electrónico en solución acuosa de la aleación 2a a diferentes valores de pH. (A) pH=1.0; (B) pH=3.0; (C) pH=5.0; (D) pH=7.0; (E) pH=8.5; (F) pH=11.0.

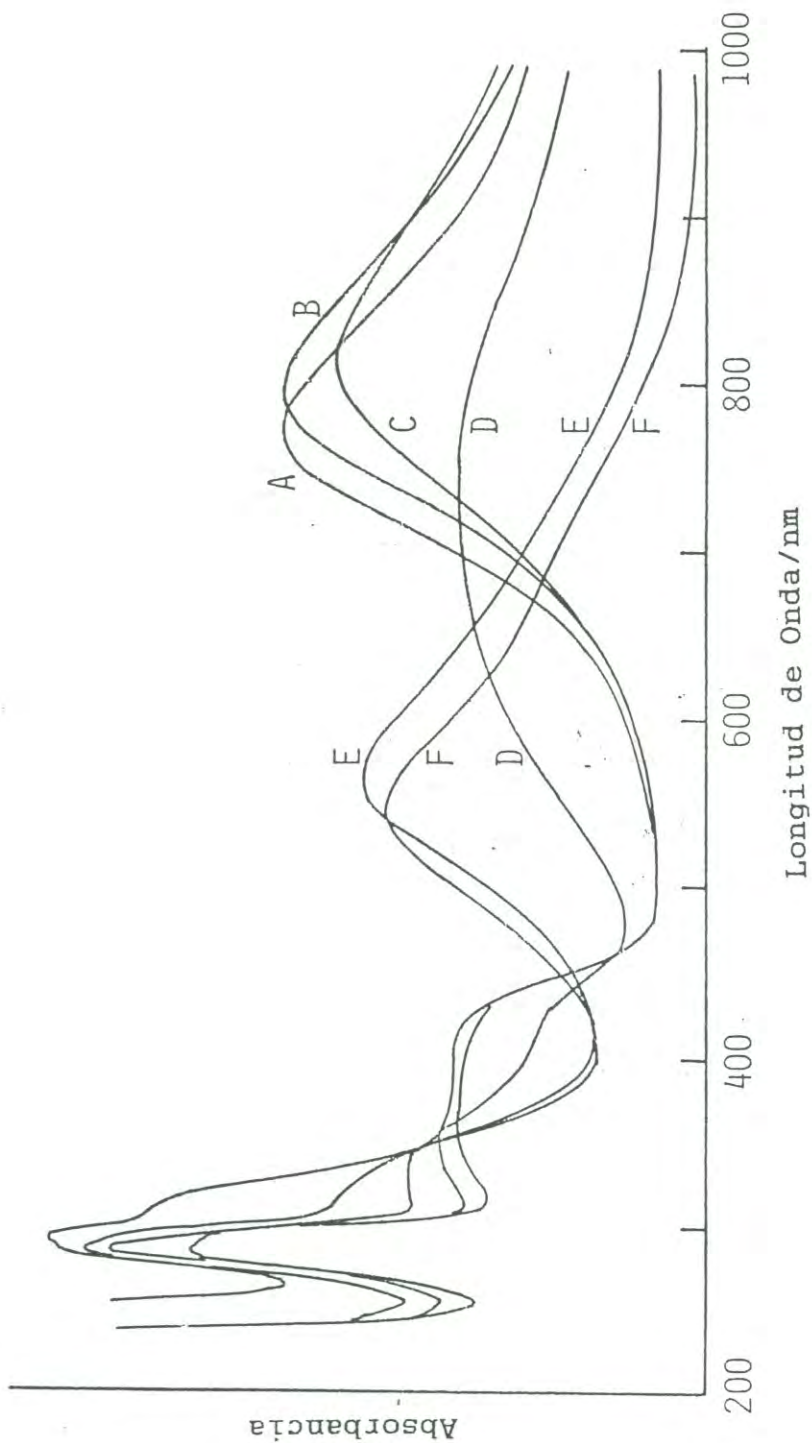


Figura 24.- Espectro electrónico en solución acuosa de la aleación 3a a diferentes valores de pH. (A) pH=1.6 ( $\epsilon=520 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); (B) pH=4.3 (525); (C) pH=6.3 (453); (D) pH=8.3 (302); (E) pH=9.1 (420); (F) pH=11.1 (393).

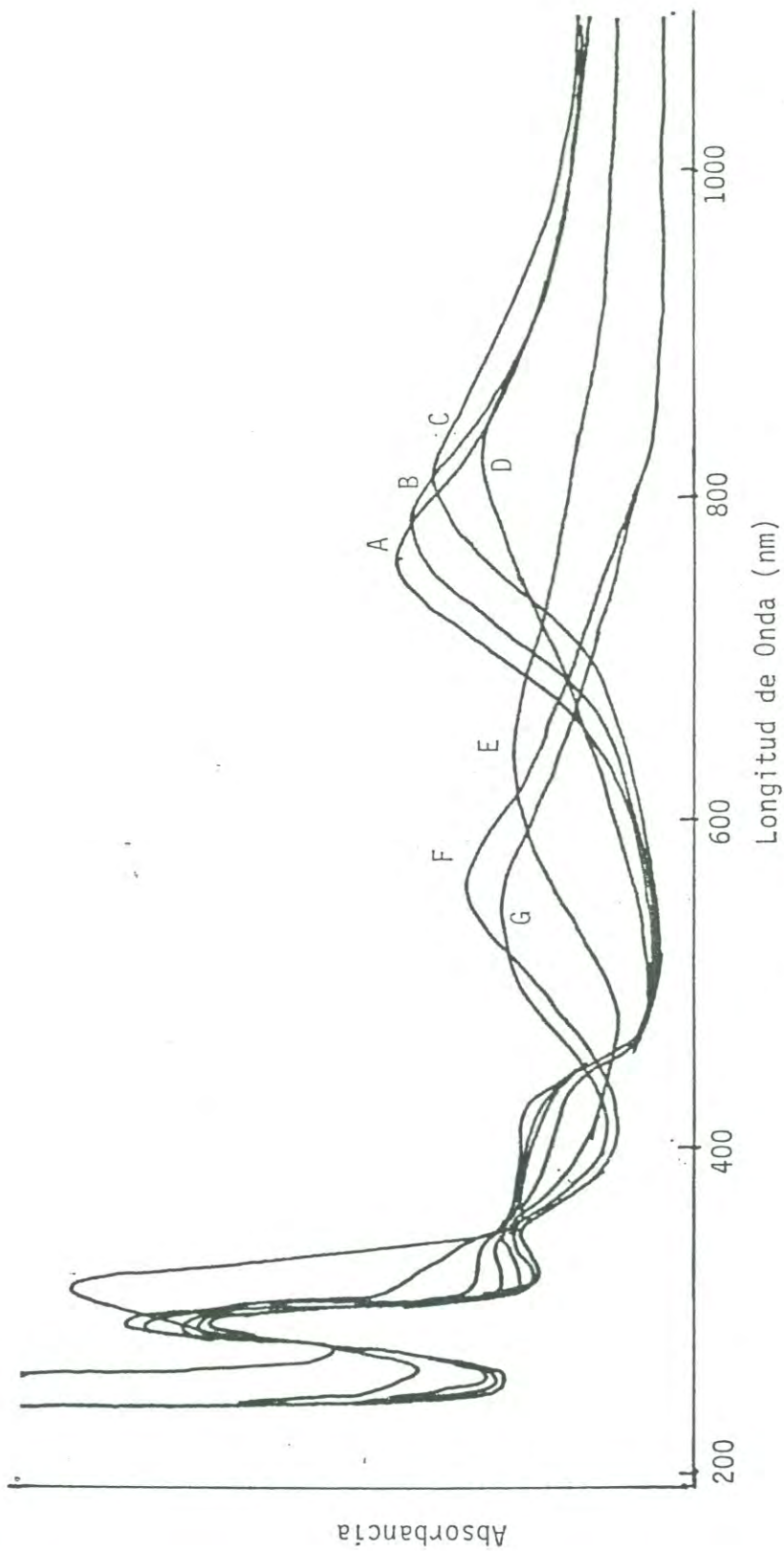


Figura 25.- Espectro electrónico en solución acuosa de la aleación 3 a diferentes valores de pH. (A) pH=1.8; (B) pH=3.3; (C) pH=5.3; (D) pH=7.4; (E) pH=8.0; (F) pH=9.7; (G) pH=12.0.

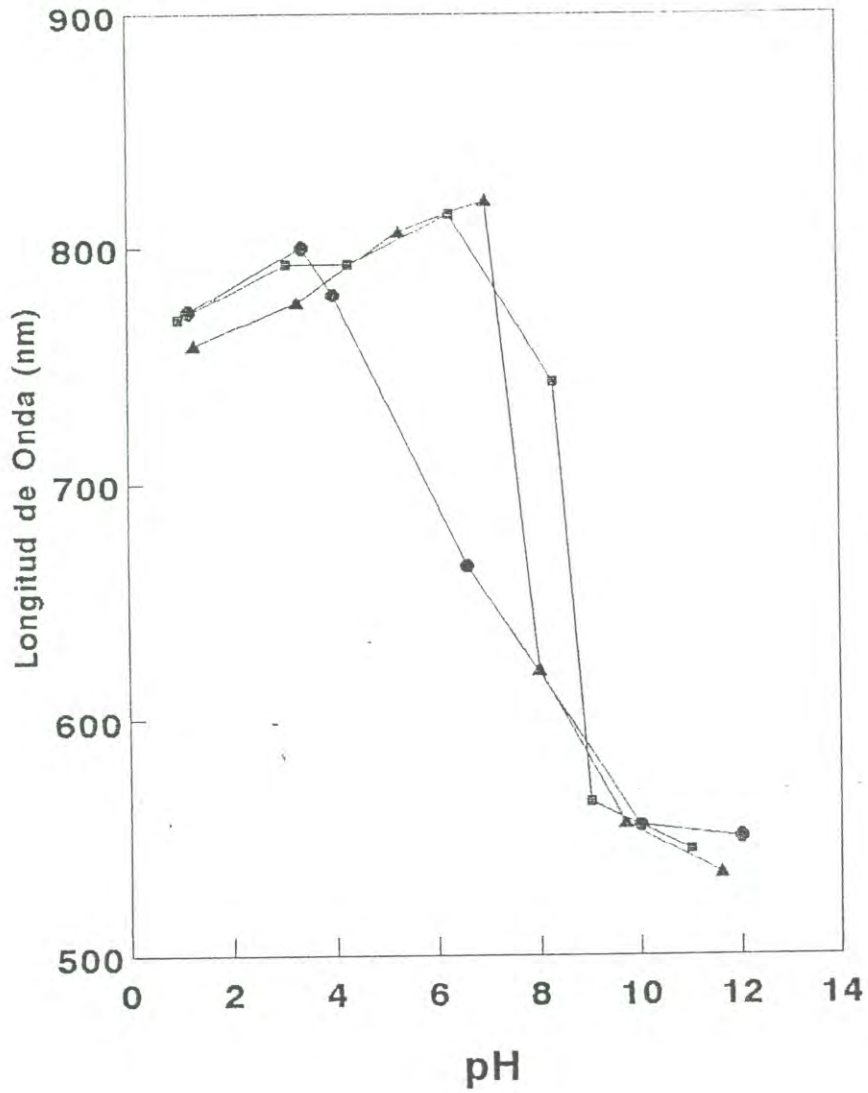


Figura 26.- Dependencia de la posición de las bandas de polianilina en función del pH para las aleaciones 2a(●), 3(▲) y 3a(■).

Comparando las aleaciones 3 y 3a se observa que su comportamiento es prácticamente igual a pesar de las diferencias en la composición química lo cual implica que las posibles interacciones alcanzan un límite superior y un aumento posterior en la cantidad de PHSS no provoca cambios significativos en las propiedades espectrales. Es decir, solo una parte de PHSS en la aleación 3 está interaccionando con la cadena de PANI, el resto se encuentra libre en la solución.

Jiang y Dong [19] reportaron el espectro electrónico en solución de DMSO para PANI dopada con iones inorgánicos a diferentes valores de pH. El análisis de sus resultados indicó que conforme baja el pH desde valores alcalinos hacia pH ácido la banda de 600 nm disminuye en intensidad mientras que la de 800 nm aumenta. En este caso no se presentaron desplazamientos de la posición de las bandas. Resultados similares se han reportado para películas de PANI obtenidas electroquímicamente [33].

Recientemente, Golsh y Kalpagam [7] reportaron un estudio de las propiedades del complejo formado entre el ácido poliestireno-sulfónico entrecruzado y polianilina. En sus estudios de espectroscopía electrónica con respecto al pH observaron características espectrales de las sales de emeraldina hasta valores de pH cercanos a 7.5. Sin embargo, no observaron ningún desplazamiento de las bandas al variar el pH. La diferencia entre los resultados reportados por estos investigadores y los del presente estudio



radica en el tipo de electrolito empleado. En el polielectrolito entrecruzado los grupos bencensulfonato no poseen libertad para adoptar diferentes conformaciones y por ello su efecto es mínimo sobre el espectro electrónico. En el presente estudio se empleó un polielectrolito no entrecruzado, por lo tanto sus cadenas poseen mayor libertad para adoptar diferentes conformaciones. Además, la presencia del grupo -OH en la estructura del PHSS provoca que la conformación de este polielectrolito sea dependiente del pH.

Partiendo de lo antes expuesto, se puede explicar el comportamiento espectral de las aleaciones de PANI-PHSS considerando que el cambio de conformación de las cadenas de PHSS influyen la conformación de las cadenas de PANI vecinas a través de la interacción entre ambos polímeros. Por otro lado, se sabe que las bandas de 600 nm y 800 nm son sensitivas a la conjugación de las cadenas de PANI. Así, las diferentes conformaciones del PHSS a diferentes valores de pH resultan en el desplazamiento cromático de las bandas de 600 nm y 800 nm.

En los espectros obtenidos se aprecia que la banda de 800 nm persiste aún a pH cercano a 5. Esto se puede explicar considerando que la presencia de los grupos ácidos del polielectrolito incorporado en la matriz de polianilina provocan un efecto de protección al mantener el pH en los alrededores de la cadena de PANI más ácido que el de la solución. Este efecto ha sido reportado para PANI

dopada con poli(estirensulfónico), la cual mostró características de sal de emeraldina aún a pH cercano a 5.0 [9].

También se puede apreciar que conforme el pH asciende y se acerca a la neutralidad, los espectros de las aleaciones presentan una banda intermedia entre 600 nm y 800 nm. El pH al cual se observa esta banda depende de la aleación. Así para la aleación 3 y 3a se presenta a pH cercano a 8, en cambio la aleación 2a la presenta a pH 7.0. Este comportamiento indica que las características espectrales provienen de la interacción entre la cadena de polianilina y el PHSS.

## CONCLUSIONES

Por lo anteriormente dicho se puede concluir que:

1.- El análisis elemental y el espectro infrarrojo de los productos obtenidos indicaron que se formó la aleación polimérica entre polianilina y los polielectrolitos poli(4-hidroxiestireno-co-3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PVPS) y Poli(3-sulfo-4-hidroxiestireno)(PHSS).

2.- El espectro infrarrojo de las muestras tratadas con base indicó que este tratamiento no remueve al polielectrolito de la aleación, lo cual indica que este es parte intrínseca de la misma.

3.- La aleación polimérica presentó nuevas propiedades que se originan de la interacción entre ambos polímeros; así las muestras obtenidas con PHSS fueron solubles en agua tanto en su forma dopada como en su forma neutra.

4.- Las propiedades eléctricas de las aleaciones poliméricas dependen de la proporción de polielectrolito presente en ellas. Los productos obtenidas con porcentajes elevados de polielectrolito muestran conductividades del orden de  $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , mientras aquellos con porcentajes bajos de polielectrolito muestran una

conductividades de  $1 \text{ Scm}^{-1}$  y energía de activación cercana a los 0.05 eV.

5.- El espectro electrónico en solución acuosa de la aleaciones de PANI-PHSS presentó una fuerte dependencia del pH. Este comportamiento espectral fue diferente al reportado para sales de polianilina dopadas con iones inorgánicos y orgánicos de bajo peso molecular. Este fenómeno se atribuye a la presencia del polielectrolito en las muestras.

6.- Las aleaciones también presentan características de sal de polianilina, aún a pH cercano a 5.0, lo cual se atribuyo al efecto protector del polielectrolito.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.-Aldissi, M.(1993). Is there a colloid every solution processable conducting polymer? *Adv. Mater.*, **5**,60.
- 2.-Bredas, J.L. y G.B. Street. (1985). Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309.
- 3.-Cao, Y., P. Smith y A.J. Heeger. (1992). Counter-ion induced processability of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synth. Metals*, **48**,91.
- 4.-Cox, P.A.(1987). The electronic structure and chemistry of solids. First edition. Oxford university press. New York, USA.
- 5.-Genoud, F., M. Nechtschein y C. Santier.(1993). Spin susceptibility in polyaniline: Temperature and doping dependence. *Synth. Metals.*, **55-57**,642.
- 6.-Genoud, F., J. Kruszka, M. Nechtschein, C. Santier, S. Davied y Y. Nicolau.(1991) Simultaneous "in situ" conductivity and ESR measurements: Evidence of spinless conducting state in polyaniline. *Synth. Metals.*, **41-43**,2887.
- 7.- Ghosh, S. y V. Kalpagam.(1993).Swellability properties of polyelectrolyte complexes of polyaniline. *Synth. Metals*, **60**,133.

- 8.-Gospodinova, N., P. Mokreva y L. Terlemezyan.(1992).Stable aqueous dispersions of polyaniline. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 923.
- 9.-Hyodo, K. y M. Nozaki. (1988).High ion selective electrochemical synthesis of polyaniline. *Electrochim. Acta*,**33**,165.
- 10.-Hyodo, K. M. Omae y Y. Kagami.(1991). Efect of molecular weight on the ion selective electrochemical polymerization of polyaniline. *Electrochim. Acta*,**36**,357.
- 11.-Hyodo, K. y M. Omae.(1990).Ion selective irreversible electrochemical doping of polyaniline by polymer electrolyte.*Electrochim. Acta*,**35**,827.
- 12.-Hwang, J.H. y S.C. Yang. (1989). Morphological modification of polyaniline using polyelectrolyte template molecules. *Synth. Metals*,**29**,E271.
- 13.-Iida, M., T.Asaji., M.Inoue, H. Grijalva, M.B. Inoue, y D. Nakamura.(1991). Electron spin resonance study of intrinsic paramagnetism of soluble polyaniline perchlorates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**,1509.
- 14.-Iida, M., T. Asaji, R. Ikeda, M.B. Inoue, M. Inoue y D. Nakamura. (1992).Electron paramagnetic resonance study of intrinsic paramagnetism in poly(aniline trifluoromethanesulfonate),  $[(\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH-})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_x$ , *J. Mater. Chem.*,**2**,357.

- 15.-Inoue, M., F. Medrano, M.M. Castillo-Ortega, K. Asano y M. Nakamura. (1993). Polyaniline salts of toluene sulfonate and sulfonated poly(p-vinylphenol). *Synth. Metals*, **55-57**, 1057.
- 16.-Inoue, M., R.E. Navarro y M.B. Inoue. (1989). New Soluble polyaniline synthesis, electrical properties and solution electronic spectrum. *Synth. Metals*, **30**, 199.
- 17.- Inoue, M.B., K. W. Nebesky, Q. Fernando y M. Inoue. (1991). X-ray photoelectron spectroscopy of new soluble polyaniline perchlorates: Evidence for the coexistence of polarons and bipolarons. *J. Mater. Chem.*, **1**, 213.
- 18.- Jadavi, H.H.S., R.Laversanne, A.J. Epstein, R.K. Kholi, E.M. Scherr y A.G. MacDiarmid. (1989). ESR of protonated "emeraldine": Insulator to metal transition. *Synth. Metals* ., **29**, E439.
- 19.-Jiang, R. y S. Dong. (1988). Electrochemical behavior of soluble polyaniline and its chromatic reaction in solutions. *Synth. Metals*, **24**, 255.
- 20.-Kanatzidis, M.G. (1990). Conductive polymers. *Chem. Eng. News.*, **68**, 36

- 21.-Kang, Y., M.H. Lee y S.B. Rhee. (1992). Electrochemical properties of polyaniline doped with poly(styrenesulfonic acid). *Synth. Metals*, 52, 319.
- 22.- Kaya, M., A. Kitani y K. Sasaki. (1986). EPR studies of the charging process of polyaniline electrodes. *Chem. Lett.*, 135.
- 23.- MacDiarmid, A.G., J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu y S.I. Yaniger. (1985). "Polianiline": Interconversion of metallic and insulating forms. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173.
- 24.-Ming Liu, J. y S.C. Yang. (1991). Novel colloidal polyaniline fibrills made by template guided chemical polymerization. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1529.
- 25.-Nakanishi, K. y P.H. Solomon. (1977). Infrared absorption spectroscopy. Second Edition, Holden-Day. Oakland, Cal. USA.
- 26.- Navarro Gautrin, R.E. (1989) Síntesis y caracterización de polianilina electroconductiva soluble en solventes orgánicos. Tesis de Maestría, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora; México. pp 38-41.



- 27.-Nechtschein, N., F. Geneoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J.P. Travers y Villert. (1989). On the nature of conducting state of polyaniline. *Synth. Metals*, **29**, E211.
- 28.-Stafström, S., J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang y A.G. MacDiarmid. (1987). Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1464.
- 29.-Shriver, D.E., P.W. Atkins y C.H. Langford. (1990). Inorganic chemistry. First edition. W.H. Freeman and Co. New York, USA.
- 30.- Streitwieser, A y C.H. Heathcock. (1989). Química orgánica. Tercera edición. Ed. McGraw-Hill/Interamericana. México, D.F. pp 1198.
- 31.- Tolbert, L.M. (1992). Solitons in a box: The organic chemistry of electrically conducting polyenes. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 561.
- 32.-Van der Pauw, L.J. (1958). A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Phillips Res. Rep.*, **13**, 1.
- 33.-Wan, M. (1992). Absorption spectra of thin films of polyaniline. *J. Polym. Sci., Part A.*, **30**, 543.
- 34.-West, A. R. (1989). Solid state chemistry and its applications. First edition. Ed. John Wiley and Sons. Great Britain.

## ANEXO

### PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

- 1).- M. Inoue, F. Medranó, M. M. Castillo-Ortega, K. Asano y N. Nakamura. "Polyaniline Salts of Toluenesulfonate and Sulfonated poly(p-vynilphenol)". *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met., Göteborg, 1992; Synth. Met., 1993, 55-57, 1057.*
  
- 2).- M. Inoue, F. Medrano, M. Nakamura, M.B. Inoue y Q. Fernando. "Polyaniline Alloys with Poly(3-sulfonato-4-hydroxistyrene)". Por aparecer en *J. Mater. Chem.*