

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de CC. Químicas
Departamento de Química-Física

"INVESTIGACION DE NUEVOS MATERIALES
CONDUCTORES: POLIPIRROL CRECIDO EN
POLIMEROS SULFONADOS"

Memoria presentada por
Dña. CARMEN ARRIBAS ARRIBAS
para optar al grado de
Doctor en CC. Químicas

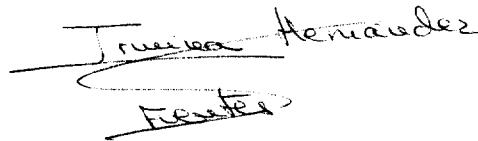
Director dela Tesis: Dr. Daniel R. RUEDA
Instituto de Estructura de la Materia (C.S.I.C.)

Abril 1991

La Tesis Doctoral de Dña. Carmen Arribas Arribas titulada: "Investigación de nuevos materiales conductores: Polipirrol crecido en polímeros sulfonados", de la que fué Director Daniel Rueda Bravo, fue leída en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid el día 12 de Abril de 1991, ante el tribunal constituido por los siguientes Profesores:

Presidente	Irmina Hernández Fuentes
Vocal	Toribio Fernández Otero
Vocal	José Gonzalo Rodríguez López
Vocal	Enrique López Madruga
Secretario	Jose Luis Nuñez Barriocanal

habiendo recibido la calificación de Apto "Cum Laude" por unanimidad.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Irmina Hernández Fuentes". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping flourish at the end.

El Presidente del Tribunal

A mis padres,
por estar siempre ahí.

Agradecimientos

Esta Tesis ha sido realizada en el Grupo de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia (CSIC), bajo la dirección del Dr. Daniel R. Rueda, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su interés, ayuda y la autonomía que ha permitido y alentado durante mi trabajo.

Asímismo quiero expresar mi gratitud a la Dra. M.J. González Tejera por su buen hacer como tutora y colaboradora en algunos ensayos.

Expreso mi agradecimiento al Prof. F.J. Baltá Calleja, Director del Instituto de Estructura de la Materia y Jefe de los Proyectos de Investigación 618/569 y MAT88-0159 en el marco de los cuales se ha realizado este trabajo.

Deseo agradecer al Dr. J. Palacios y a L. Bajón por su disponibilidad y competencia en lo relativo a la caracterización de las muestras mediante SEM-EDX; al Dr. J.L.G. Fierro y a E. Pardo por su asesoramiento en las medidas de XPS; a la Dra. S. Mendioroz y a M.J. Mancha por haber realizado las medidas de ATG y a la Dra. J. Bellanato por las facilidades otorgadas para la utilización de su laboratorio.

También deseo manifestar mi gratitud a los Profs. V. Bocchi y G. P. Gardini y al personal del Departamento de Química Orgánica (Facultad de Química de Parma), por su acogida y asesoramiento durante mi estancia en su laboratorio.

De forma especial deseo expresar mi agradecimiento y reconocimiento a mis amigos, que han soportado y aliviado estos últimos días-meses de trabajo. En particular a algunos de ellos (M.J. Ainaga, C. L. Arribas, N.G. Almarza, M. Alvarez, E. Lomba, C. Cabrillo, C. González), que han hecho suyos algunos de mis problemas y les han dedicado parte de su tiempo.

INDICE

1 INTRODUCCION

1.1 Polímeros conductores. Antecedentes	1
1.2 Conductividad eléctrica en diversos materiales	4
1.3 Optimización de propiedades en polímeros conductores	8
1.4 Perspectivas y aplicaciones	9
1.5 Objetivos y contenido de esta memoria	11
1.6 Bibliografía	13

2 TECNICAS INSTRUMENTALES

2.1 Espectroscopía de infrarrojos	17
2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	19
2.3 Microscopía electrónica de barrido	21
2.4 Análisis termogravimétrico	22
2.5 Calorimetría diferencial de barrido	23
2.6 Difracción de rayos X	24
2.7 Medida de la conductividad eléctrica	24
2.8 Bibliografía	27

3 SINTESIS QUIMICA DE POLIPIRROL

3.1 Experimental	31
3.2 Resultados y discusión	31
3.2.1 Reactividad	31
3.2.2. Propiedades eléctricas	32
a) Influencia de las condiciones de reacción en la conductividad ...	32
b) Estabilidad	37
3.2.3 Morfología y estudio espectroscópico del PPI-Cl	40
3.3 Bibliografía	44

4	SULFONACION DE MATRICES POLIMERICAS	46
4.1	Sulfonación de polietileno	47
4.1.1	Experimental	47
4.1.2	Resultados y discusión	49
4.1.2.1	Grado de sulfonación	49
	a) Discontinuidad en el grado de sulfonación	51
4.1.2.2	Termogravimetría y discontinuidad en GS	52
4.1.2.3	Espesor de la capa sulfonada	54
4.1.2.4	Espectros infrarrojos. Coeficientes de absorción	55
4.1.2.5	Estudio de la superficie mediante XPS	64
	a) Energías de ligadura y anchura de señales	64
	b) Relaciones atómicas en la superficie	69
4.2	Sulfonación de poliestireno	71
4.2.1	Experimental	71
	a) Síntesis química de poliestireno sulfonado	71
	b) Sulfonación de poliestireno comercial	72
4.2.2	Resultados y discusión	74
4.2.2.1	Valoración ácido-base	74
4.2.2.2	Análisis elemental	75
4.2.2.3	Caracterización estructural	77
	a) Difracción de rayos X	77
	b) Temperatura de transición vítrea	78
	c) Espectros infrarrojos	78
4.3	Bibliografía	83
5	CRECIMIENTO DE POLIPIRROL EN POLIMEROS SULFONADOS ..	86
5.1	Sistema PPI-PES	88
5.1.1	Experimental: síntesis de PPI-PES	88
5.1.2	Resultados y discusión	89
5.1.2.1	Morfología y composición atómica por SEM-EDX	89
5.1.2.2	Espectros infrarrojos	95
	a) Evolución temporal	98
	b) Concentración superficial de PPI y grado de oxidación	102
5.1.2.3	Estudio mediante XPS	106
	a) Energías de ligadura y anchura de señales	106
	b) Relaciones atómicas. Composición atómica superficial	114
5.1.2.4	Propiedades eléctricas	117
	a) Conductividad eléctrica	117
	b) Estabilidad	122

5.2 Sistema PPI-PSS	128
5.2.1 Experimental: síntesis de PPI-PSS	128
5.2.2 Resultados y discusión	129
5.2.2.1 Rendimientos y condiciones de reacción	129
5.2.2.2 Análisis elemental. Nivel de dopado	130
5.2.2.3 Morfología y análisis EDX	131
5.2.2.4 Espectros infrarrojos	132
5.2.2.5 Propiedades eléctricas	133
a) Conductividad eléctrica	133
b) Estabilidad	133
5.3 Comparación de ambos sistemas en cuanto a su preparación	136
5.4 Bibliografía	137
6 CONCLUSIONES	140
ABREVIATURAS	143

1 Introducción

1.1 Polímeros conductores. Antecedentes

Un polímero es una macromolécula que resulta de la repetición de unidades monoméricas unidas covalentemente entre sí a lo largo de la cadena. La naturaleza del monómero y el tipo de enlace covalente entre monómeros determina las propiedades físico-químicas y por tanto el grado de procesabilidad y propiedades mecánicas del polímero (1,2).

Aunque es en los años 1860-1900 cuando se obtienen los primeros plásticos sintéticos (celuloide, rayón y baquelita) (3,4), no es hasta principios de los años 20 cuando se introduce el concepto de macromolécula (5,6) y se vislumbran las grandes posibilidades de síntesis de materiales poliméricos muy diversos (7-10). A partir de la segunda guerra mundial estos materiales plásticos se han ido introduciendo en la industria, sustituyendo en numerosas aplicaciones a materiales convencionales (cerámicos, metales, maderas, vidrios...) a escala tan amplia y desde los bienes de consumo mas corrientes hasta las aplicaciones puntera (en sectores como el espacial o la aeronáutica) que hoy sería prácticamente imposible pensar en su eliminación (11,12).

Sin embargo durante mucho tiempo una propiedad fundamental ha distinguido los metales de los polímeros: la conductividad eléctrica (σ). Mientras que los metales presentan una conductividad elevada 10^4 - $10^6(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, los polímeros son fundamentalmente aislantes, con una conductividad que apenas sobrepasa los $10^{-14}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ por lo que sus principales aplicaciones en el campo de la electrónica han sido como aislantes o dieléctricos (13,14).

Con la publicación en 1964 del trabajo teórico de W. A. Little (18) sobre la posibilidad de obtener superconductores orgánicos a temperatura ambiente (estos superconductores serían cadenas poliméricas con dobles enlaces conjugados y con sustituyentes laterales muy polarizables) se impulsó la idea de obtener los llamados polímeros conductores intrínsecos, es decir, polímeros que serían directamente responsables del proceso de conducción de carga. De cualquier forma, durante los últimos 30 años la teoría de Little no se ha confirmado experimentalmente, aunque sí que han surgido nuevos modelos teóricos que justificarían una superconductividad electrónica en materiales poliméricos como son las recientes propuestas teóricas de Kivelson (1988) y Gregorov (1990) (19,20).

En 1968 Dall'Olio y col. obtuvieron por oxidación electroquímica del pirrol, en medio sulfúrico diluido, lo que entonces se llamó "Black pirrole", un precipitado negro, insoluble y pulverulento (21). Se observó que el precipitado obtenido tenía naturaleza catiónica pues el análisis elemental daba una composición de $\approx 76\%$ pirrol y $\approx 26\%$ de SO_4^{2-} . La medida de su conductividad eléctrica dio un valor de $\approx 8(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, pero la no procesabilidad del polvo obtenido motivó que apenas se siguiese estudiando este polímero.

A principios de los años 1970 en el laboratorio del Dr. Shirakawa se investigaba la síntesis química de poliacetileno (PA) (descrita previamente por Natta, Luttinger y Hatano (22-24)) utilizando los catalizadores Ziegler-Natta. En uno de los experimentos de síntesis en que se mantuvo en reposo la disolución de catalizadores, a la que se hace llegar el acetileno, se observó la formación de una película plateada y flexible de PA sobre la superficie de catalizador (25). Cuando en 1977 se trataron estas láminas de PA con halógenos se observó que se producía un aumento en la σ del polímero semiconductor en más de mil millones, alcanzándose un valor de $\sigma \approx 10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (26). Se observó que el PA incorporaba I_3^- , por lo que se llamó al I_3^- dopante y se dijo que el PA estaba dopado, por analogía al proceso de dopado en los semiconductores inorgánicos que los convierte en conductores. Pronto se descubrió que el PA podía incorporar otros dopantes tales como Li^+ , Na^+ , K^+ , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , ClO_4^-(27,28). Estos trabajos crearon tales expectativas que han sido el germen para el desarrollo espectacular, observado en los años sucesivos, del campo de los polímeros conductores o "metales sintéticos" (29-32). Dados los problemas de inestabilidad al aire que presenta el PA tanto en estado neutro como dopado, se procedió a la búsqueda de otros polímeros conjugados de mayor estabilidad. La vía electroquímica proporcionó los primeros ejemplos de polímeros conductores por oxidación electroquímica de monómeros tales como el pirrol, el tiofeno, la anilina..... Esta vía de síntesis presenta la ventaja de obtener de un sólo paso el polímero en estado conductor, sin necesidad de recurrir a un proceso posterior de dopado (32-34). Además permite disponer de muestras en forma de película de espesor controlado, lo que es muy importante para

poder abordar con éxito la investigación de muchas de las propiedades físicas de interés que manifiestan estos polímeros conductores. Sin embargo la síntesis por vía química de estos polímeros (polipirrol (PPI), politiofeno (PT), polianilina (PANI)...) ha sido mucho menos estudiada debido, sobre todo a que el polímero obtenido se presenta en forma de polvo, dificultando la investigación de algunas propiedades de interés.

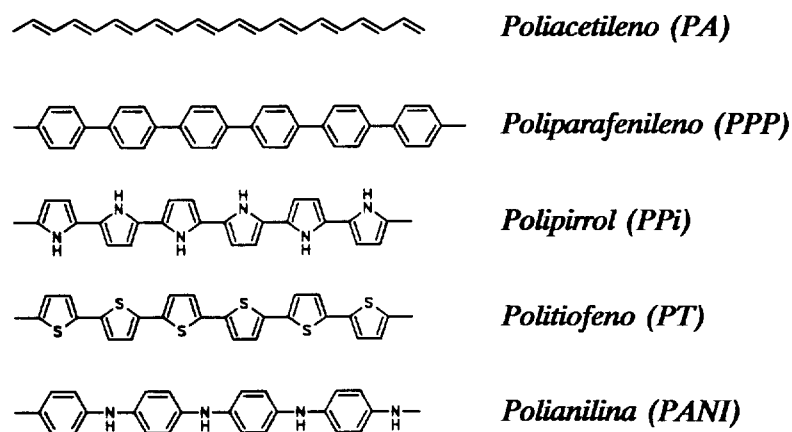


Figura 1.2.

En la figura 1.2 aparece la estructura de las cadenas conjugadas de los principales polímeros conductores.

1.2 Conductividad eléctrica en diversos materiales

En la figura 1.3 aparecen los valores de conductividad eléctrica, σ , alcanzados por distintos materiales tanto orgánicos como inorgánicos, incluyéndose los polímeros conductores.

Se observa que entre los materiales inorgánicos los metales cobre y platino son los que presentan una mayor σ ($10^{5-6}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$). Inmediatamente después aparecen los semiconductores dopados cuya $\sigma \approx 10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

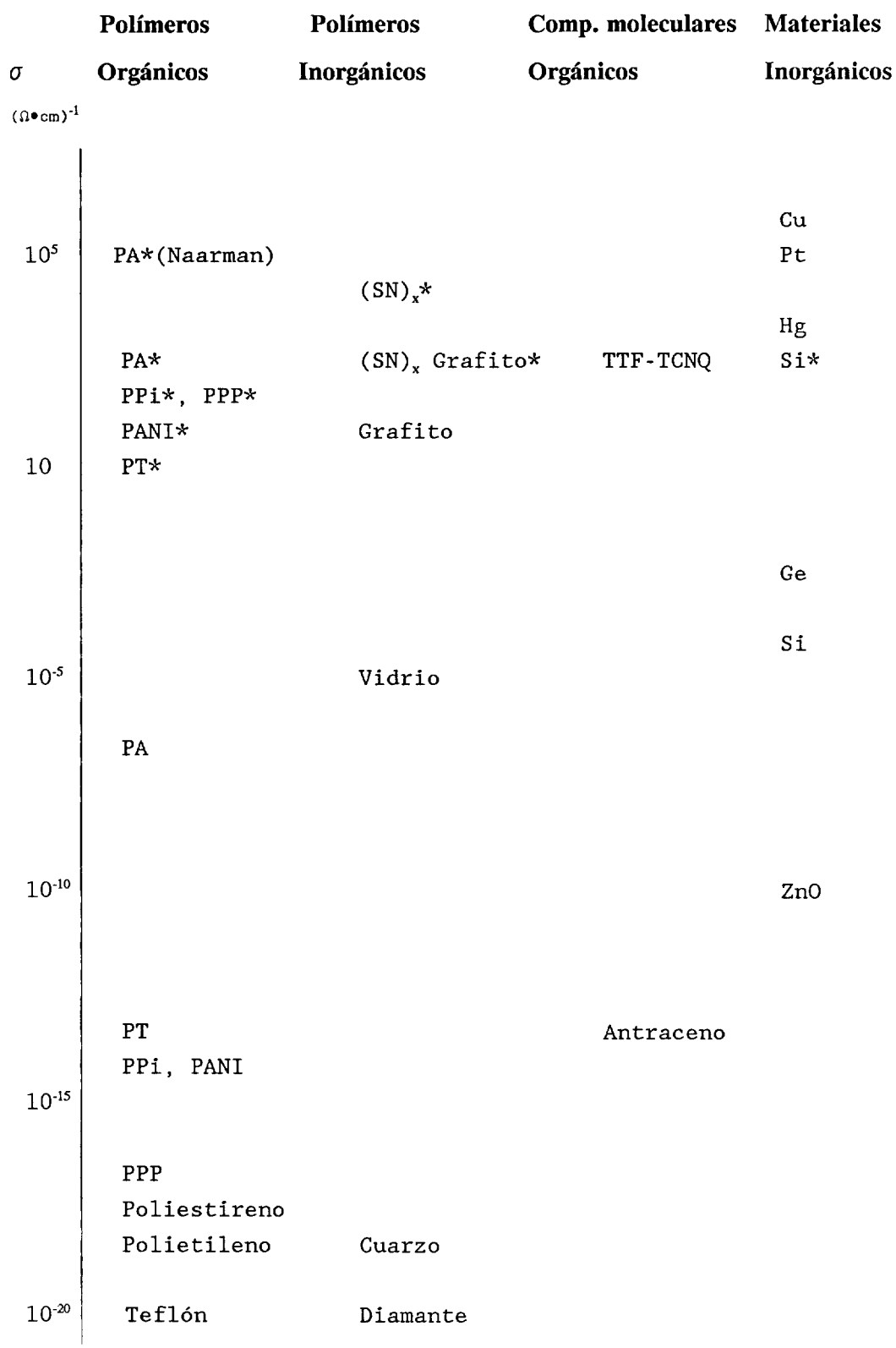


Figura 1.3. Valores de la conductividad eléctrica que presentan distintos materiales. (*) refiere a materiales dopados.

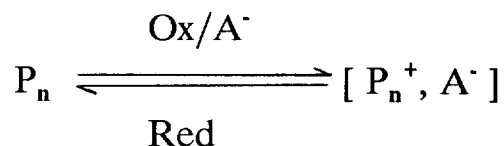
Existen compuestos moleculares orgánicos que presentan una σ elevada, tal es el caso del complejo de transferencia de carga, tetratrafalvaleno-tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ), descubierto en 1973 (35) y que abrió el campo a la investigación de estas sales. Desde este primer compuesto se han preparado muchos otros (29,32,36). Estos sólidos moleculares están formados por un apilamiento de moléculas planas dispuestas unas sobre otras y poseen un carácter unidimensional muy pronunciado.

En la figura 1.3 se presentan el grafito y el polinitruro de azufre $-(SN)_x-$ como ejemplos de polímeros inorgánicos conductores. El grafito, como es bien conocido, presenta σ metálica perpendicular al eje c cristalográfico, es decir perpendicular al apilamiento de las láminas que lo componen, debido a una deslocalización electrónica de los electrones π en cada lámina. El grafito puede incorporar especies fuertemente electronegativas o electropositivas entre sus láminas, formando compuestos de intercalación y aumentando su σ en dos órdenes de magnitud (37). En 1973 se preparó el primer polímero inorgánico sintético conductor de la electricidad: polinitruro de azufre, $-(SN)_x-$ (38). Este polímero, cuyas cadenas de SN se agrupan formando cristales aciculares, presenta un comportamiento metálico con una temperatura de transición a superconductor por debajo de los 0.3K. En los años 1976-77 se descubrió que es posible aumentar la σ de este polímero por exposición a vapores de bromo o de otros agentes oxidantes análogos (39). En estas condiciones se convierte en un catión polimérico que incorpora como contraión la forma reducida del agente oxidante.

En cuanto a los polímeros orgánicos, tan solo el PA podría encuadrarse en el campo de los semiconductores. Sin embargo cuando el PA y algunos otros polímeros orgánicos (polipirrol PPI, poliparafenileno PPP, polianilina PANI, politiofeno PT...) incorporan sustancias dadoras o aceptoras de electrones aumenta el valor de su σ unas $\approx 10^{10-20}$ veces (32,40-43). La razón de este aumento en la σ es la siguiente: en estos polímeros existe una alternancia de simples y dobles enlaces, existiendo lo que se llama conjugación π a lo largo de toda la cadena del polímero (ver figura 1.2). La estructura de bandas de estos materiales es semejante a la de los aislantes y semiconductores: su banda de valencia está llena, su banda de conducción se halla vacía y las dos bandas quedan separadas entre sí por cierto intervalo energético (1.5-3eV) (44). El dopado altera esta estructura, tomando electrones de la banda de valencia (dopado p o positivo dado que la cadena adquiere carga positiva) o cediendo electrones a la banda de conducción (dopado n). En consecuencia el polímero se convierte en conductor porque la banda de valencia o la banda de conducción quedan parcialmente llenas.

En realidad el proceso de dopado es algo mas complicado que en el caso de los semiconductores inorgánicos, ya que debe considerarse como una oxidación o

una reducción del polímero, que incorpora aniones o cationes respectivamente para mantener la electroneutralidad. En el esquema se representa este proceso de dopado que es reversible.



La carga introducida en la cadena de un polímero dopado produce un pequeño, aunque importante cambio en la posición de los átomos que conduce a un cambio en la estructura electrónica del polímero dopado. Aparecen nuevos estados energéticos, normalmente llamados defectos, que se sitúan entre la banda de valencia y la de conducción. Estos defectos reciben el nombre de solitones, polarones y bipolarones y son objeto de un amplio estudio teórico (45,46) pues son los responsables de los espectaculares cambios que se producen en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de estos nuevos materiales con el dopado.

En la figura 1.4 se ilustra el cambio instantáneo observado en la conductividad eléctrica en el poli p-fenileno (PPP), durante el dopado con $SbCl_5$ en fase de vapor realizado en nuestro laboratorio.

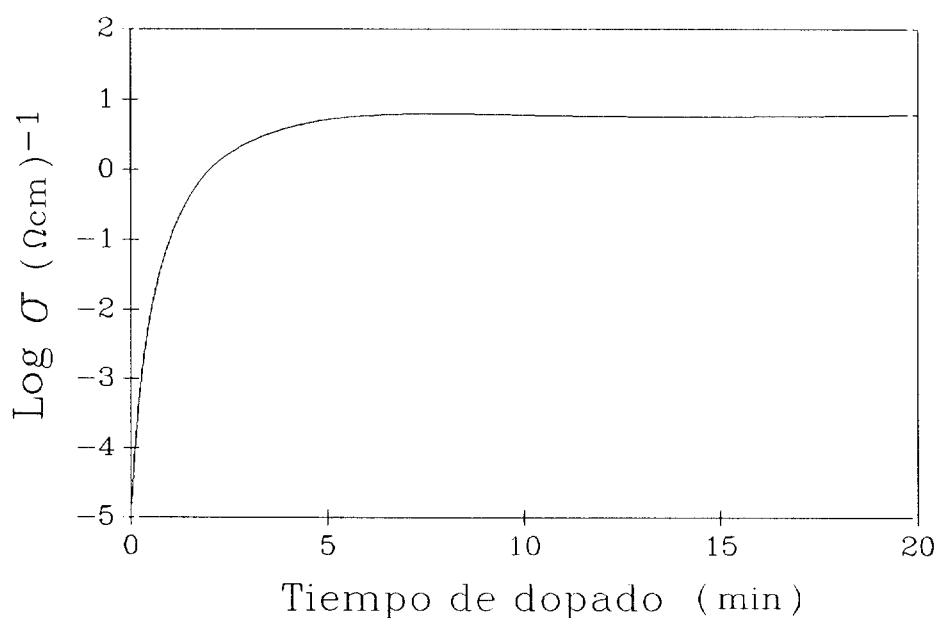


Figura 1.4. Variación de la conductividad eléctrica en PPP al doparlo con $SbCl_5$.

La determinación del porcentaje de dopado o grado de oxidación en los polímeros conductores es importante. Los niveles de conductividad vienen determinados en gran medida por el grado de dopado del material, que tiende a valores límite para cada polímero (en el PA es 0.18 (47)). En general los polímeros obtenidos por vía electroquímica presentan un mayor nivel de oxidación.

1.3 Optimización de propiedades en polímeros conductores

Hasta aquí se ha visto que los polímeros orgánicos conductores alcanzan niveles de conductividad bastante buenos. ¿Cuales son pues los problemas que están retrasando sus grandes expectativas de aplicación?. Los problemas son fundamentalmente dos: su inestabilidad en atmósfera ambiente y la falta de procesabilidad que presentan.

A) Inestabilidad química: Este es el primero y mayor problema que presentan. En efecto, la elevada reactividad en presencia de vapor de agua y oxígeno atmosféricos es responsable de la pérdida mas o menos rápida de las propiedades ópticas eléctricas y magnéticas de estos materiales. De entre los polímeros conductores el PA dopado es el que presenta mayor conductividad, pero es también el mas inestable. Ha quedado demostrado con la síntesis de PA por el método de Naarman (48) que la obtención de un material mas ordenado (mas cristalino) y con una despreciable cantidad de entrecruzamiento entre cadenas conduce a un aumento en la conductividad del polímero: se incrementa en dos órdenes de magnitud la σ del PA dopado (ver figura 1.3) con relación a la σ de los PA de Shirakawa (25) o de Durham (49) y se aumenta también de forma importante la estabilidad de la conductividad con el tiempo. En efecto, en el PA de Naarman no se detectan defectos sp^3 por RMN de C^{13} , lo que da idea de la perfección de las cadenas conjugadas obtenidas. De entre todos los polímeros conductores son los poliheterociclos, especialmente polipirrol (PPI), politiofeno (PT) y polianilina (PANI), los que presentan una mayor estabilidad. Aunque las σ obtenidas actualmente para estos materiales, que se obtienen como sólidos amorfos, no son muy elevadas (ver figura 1.3) (16,32,50), una optimización de los métodos de síntesis que eliminase los defectos sp^3 en las cadenas de estos polímeros, análogamente a lo conseguido para el PA, conduciría tanto a mayores valores de σ como a una mejora de su estabilidad.

B) No procesabilidad: El otro problema que presentan estos polímeros es su no procesabilidad, ya que son insolubles e infusibles y ello se traduce en unas deficientes propiedades mecánicas (51). A fin de superar estas deficiencias se ha

deficientes propiedades mecánicas (51). A fin de superar estas deficiencias se ha procedido a la síntesis de estos polímeros utilizando monómeros sustituidos (en general los sustituyentes son cadenas alifáticas de longitud variable $n \leq 12$ carbonos) a fin de solubilizar y/o hacer fusible el polímero (52,53). Otra alternativa es la preparación de materiales compuestos en los que el polímero conductor se prepara en el seno de otro polímero convencional con mejores propiedades mecánicas (54,55). También se ha procedido a incorporar nuevos contraiones (heteropolianiones, polielectrolitos, aniones con actividad electroquímica...) que contribuyan a mejorar las propiedades de los polímeros obtenidos (56-58).

1.4 Perspectivas y aplicaciones

A pesar de los problemas de los polímeros conductores descritos anteriormente están limitando actualmente su utilización industrial son muchos los usos que se reivindican para estos nuevos materiales.

La aplicación mas inminente y conocida es la de su uso como almacenadores de energía en baterías recargables, aprovechando la reversibilidad del proceso electroquímico de dopado en estos polímeros (32,34,50). Se han investigado varias configuraciones posibles de baterías. En una de ellas el polímero conductor actúa como ánodo y como cátodo: tal es el caso de la batería propuesta en 1981 por Mac Diarmid (59) utilizando como cátodo PA dopado con un 6% de ClO_4^- y como ánodo PA dopado en un 6% con Li^+ . Otra configuración posible es la de batería mixta utilizando como cátodo un polímero conductor y un ánodo inorgánico (litio). Tal es el caso de la batería presentada en 1988 por la firma Varta en asociación con la BASF (cátodo de PPI y ánodo de litio) o la batería recargable ya comercializada en Japón (cátodo de PANI y ánodo de litio).

Otra posible aplicación de estos materiales es el de membranas selectivas. Por ejemplo el PPI, en forma neutra presenta menos resistencia al paso de iones que el PPI en estado oxidado (60).

Una potencial aplicación como sensores está basada en el cambio de conductividad observada cuando el polímero pasa del estado dopado al neutro. En esta dirección la firma Allied Signal trabaja en la puesta a punto de varios prototipos como sensores de gases, de radiación y de temperatura: Como detectores de gases tóxicos (PPI como detector de NO , NO_2 , CO y NH_3) (61). Como detectores de radiaciones (láminas de PT en presencia de SbF_5 experimentan un dopado

sometidas a un haz de electrones) (62). Como sensores térmicos, ya que algunos polímeros dopados se descomponen de forma irreversible con el aumento de la temperatura.

También se investiga el uso de estos polímeros conductores en sistemas ópticos de comunicación, dadas las propiedades de óptica no lineal que presentan (63).

La fotoconductividad de alguno de estos materiales puede utilizarse en el desarrollo y reproducción de imágenes, desplazando a los fotoconductores inorgánicos del tambor en las fotocopiadoras (64).

Todos los polímeros conductores intrínsecos cambian de color cuando pasan del estado neutro al oxidado mediante el dopado, por lo que se está investigando la utilización de algunos de estos polímeros (fundamentalmente PT y PANI) en pantallas electrocrómicas que cambian de color al aplicarlas un potencial eléctrico. Existe ya un prototipo de la casa Toshiba utilizando películas de PT que pasan del color rojo (estado dopado) al azul (estado desdopado), el tiempo de basculación en el PT es de 20ms y pueden hacerse mas de 10^6 ciclos (65).

Otro de los usos que se perfila de gran interés es el de electrodos con propiedades catalíticas. Esto se consigue introduciendo en las cadenas poliméricas centros redox que pueden ser empleados en síntesis orgánica o inorgánica como catalizadores redox heterogéneos. Así Noufi, Bull y col. (66,67) han introducido RuO_2 y ftalocianinas en PPI para catalizar la foto-oxidación del H_2O y la reducción de O_2 a H_2O_2 respectivamente. También pueden atraparse los pares redox en el interior del polímero durante su crecimiento y transformar la catálisis redox homogénea en heterogénea evitando los costosos procesos de purificación.

Otro campo de aplicación sumamente interesante es el de su uso como protectores electromagnéticos y electrostáticos (32,45). Varias compañías japonesas, químicas eléctricas (Toshiba, Matsushita) y automovilísticas (Toyota), trabajan actualmente en su desarrollo.

Por otra parte en el sector de la aeronáutica los polímeros conductores ofrecen unas características mejores que las de los conductores extrínsecos (16,32) para su utilización como revestimientos invisibles al radar, objetivo de gran interés en la industria militar.

1.5 Objetivos y contenido de esta memoria

Hemos considerado de interés actual profundizar en la **síntesis química de PPI y la investigación de nuevos materiales compuestos de PPI**, dado que este polímero presenta una mejor estabilidad eléctrica que la mayoría de los polímeros conductores. Asimismo el PPI se muestra particularmente atractivo desde el punto de vista de las diversas aplicaciones. La síntesis de este polímero puede llevarse a cabo tanto química como electroquímicamente y de cualquiera de las dos formas se obtiene ya en estado conductor o dopado. El tipo de materiales compuestos que hemos preparado en nuestro laboratorio son del tipo PPI-Pe, donde Pe es un polielectrolito incorporado como contraión. El grupo sulfonato $-\text{SO}_3^-$, anclado en polietileno o en poliestireno es el grupo funcional del polielectrolito que actúa como contraión.

El esquema de esta memoria que presentamos como trabajo de Tesis Doctoral es el siguiente:

- 1.- Capítulo de introducción que presenta una **revisión general** en el campo de polímeros conductores y expectativas de aplicación, dejando para cada capítulo la introducción particular y su bibliografía más específica.
- 2.- Capítulo de **técnicas instrumentales** en el que se comentan sucintamente los fundamentos de las diversas técnicas utilizadas y se puntualizan detalles experimentales usados en la investigación de las diferentes muestras.
- 3.- En el capítulo 3 se presentan los resultados de la **síntesis oxidativa** de polipirrol con diferentes sales de Fe^{3+} y Cu^{2+} como agentes oxidantes, a fin de obtener **PPi-X** donde X es un anión dopante de tamaño discreto (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- ..). Para ello se llevaron a cabo las reacciones de síntesis en diversos medios y concentraciones, a distintas temperaturas y tiempos de reacción, determinando los rendimientos y la **conductividad** alcanzada en cada reacción. En alguna de las muestras se realizó un estudio de la variación de la σ con el tiempo de almacenamiento al aire y con el tratamiento en medio básico.
- 4.- En el capítulo 4 se describe separadamente la **preparación e investigación de los polímeros sulfonados** que se utilizaron en la síntesis de PPI-Pe, objetivo principal de esta memoria. Para la obtención de **polietileno sulfonado PES**, se procedió a la sulfonación superficial de láminas delgadas de polietileno (PE) comercial. Para la preparación de **poliestireno sulfonado PSS**, se realizaron tanto la sulfonación de poliestireno (PS) en disolución como la síntesis química del PSS. Se realizó una

caracterización de los polímeros funcionalizados (en mayor detalle para las muestras PES), mediante diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido con posibilidad de microanálisis (SEM-EDX), espectroscopía de infrarrojos (FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), termogravimetría (ATG).....

5.- La **síntesis e investigación de los nuevos materiales PPI-Pe** está descrita en el capítulo 5. En la sección 5.1, se investiga el sistema **PPI-PES obtenido por crecimiento de PPI sobre la superficie sulfonada de las películas PES** con un amplio grado de sulfonación superficial GS. Estas láminas retienen en su mayor parte la flexibilidad de las películas de PE y presentan además valores de conductividad eléctrica muy aceptables ($\sigma > 1(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$). Para películas de PES poco sulfonadas se obtienen láminas bastante **transparentes y conductoras** lo que podría ser muy interesante en cuanto a posibles aplicaciones. Se presentan los resultados de la investigación del PPI crecido superficialmente mediante SEM-EDX, XPS, FTIR tomando como referencia las películas PES que soportan el PPI. Asimismo se presenta un amplio estudio de la variación de la σ con las condiciones de síntesis y la estabilidad eléctrica de estos materiales en condiciones ambientales. En la sección 5.2 se describe la síntesis de materiales **PPI-PSS** que a diferencia de las muestras PPI-PES son **materiales conductores en volumen**. Aunque este sistema ya había sido sintetizado electroquímicamente esta es la **primera vez que se obtiene por vía química**. Se han extremado las condiciones para excluir la incorporación al PPI de aniones procedentes del medio oxidativo (FeCl_3) de reacción. En este apartado aparece la **caracterización** mediante FTIR y SEM-EDX de estas muestras, así como un estudio de la σ que presentan, su evolución con el tiempo y el efecto de tratarlas en disolución acuosa de NaOH. Se realizó también la **síntesis electroquímica de PPI-PSS** a fin de comparar la σ obtenida por ambos métodos, observándose que es del mismo orden de magnitud.

6.- Finalmente aparecen las principales **conclusiones generales** a que nos ha conducido esta memoria.

1.6 Bibliografía

- 1.- Mandelkern L.; "An Introduction to Macromolecules" Springer-Verlag N.Y. (1972).
- 2.- Wunderlich B.; "Macromolecular Physics" Academic Press N.Y. (1973).
- 3.- Kaufman M., "The First Century of Plastics, Celluloid and its Sequel", The Plastics Institute, London (1963).
- 4.- Carothers W.H.; "Collected Papers", Interscience N.Y. (1940).
- 5.- Staudinger H., "Die Hochmolekularen", Springer-Verlag, Berlin (1932).
- 6.- Flory P.J.; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- 7.- Brydson J.A.; "Plastics Materials", Butterworth Scientific (1982).
- 8.- Haward R.N.; "Developements in Polimerisation", Vols. 1 y 2, Applied Science, Londres (1979).
- 9.- Billmeyer F.W., "Textbook of Polymer Science", Interscience, N.Y. (1962).
- 10.- Nielsen L.E.; "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold, N.Y. (1963).
- 11.- Beck R.D.; "Plastics Product Design", Van Nostrand-Reinhold, N.Y. (1970).
- 12.- Powell P.C.; "Engineering with Polymers", Chapman and Hall, Londres (1983).
- 13.- Smyth C.P.; "Dielectric Behaviour and Structure", McGraw-Hill, N.Y. (1955).
- 14.- Baird M.E.; "Electrical Properties of Polymeric Materials", The Plastic Institute, Londres (1973).
- 15.- Garland J., J. Trans. of Met. Soc. of AIME, 235, 642 (1966).
- 16.- Seymour R.B.; "Conductive Polymers", Polymer Science and Technology Vol. 15, Plenum Press, N.Y. (1981).

- 17.- Wessling B., *Solid State Sciences*, 76 (Eds. Kuzmany H., Mehring M., Roth S.) 407 (1987).
- 18.- Little W.A.; *Phys. Rev.*, 134 (6A), 1416 (1964).
- 19.- Kivelson S., Zimanyi G.T.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160, 475 (1988).
- 20.- Grigorov L.N.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 37, 159 (1990).
- 21.- Dall'Olio A., Dascola G., Varacca V., Bocchi V.; *C. R. Acad. Sci. Paris Serie C*, 267, 433 (1968).
- 22.- Natta G., Mazzanti G., Corradini P.; *Atti. Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat., Nat. Rend.*, 25, 3 (1958).
- 23.- Luttinger L.B.; *J. Org. Chem.*, 27, 1591, 3752 (1962).
- 24.- Hatano M., Kambara S., Okamoto S.; *J. Polym. Sci.*, 51, 26 (1961).
- 25.- Shirakawa H., Ikeda S.; *Polymer J.*, 2, 231 (1971).
- 26.- Shirakawa H., Louis E.J., McDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977).
- 27.- Chiang C.K., Fincher Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., McDiarmid A.G.; *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
- 28.- Chiang C.K., Druy M.A., Gau S.C., Heeger A.J., Louis E.J., McDiarmid A.G., Park Y.W., Shirakawa H.; *J. Chem. Soc.* 1013 (1978).
- 29.- Hatfield W.E., "Molecular Metals", Plenum Press, N.Y. (1979).
- 30.- Kryszewki M.; "Semiconducting Polymers", PWN-Polish Scientific Publishers, Varsovia (1980).
- 31.- Baughman R.H., Bredas J.L., Chance R.R., Elsenbaumer R.L., Shackleton L.W.; *Chem. Rev.*, 82, 209 (1982).
- 32.- Skotheim T.S. (Ed.); "Handbook of Conducting Polymers", Vols. 1 y 2, Marcel Dekker Inc., N.Y. (1986).
- 33.- Beck F.; *Electrochim. Acta*, 33(7), 839 (1988).

- 34.- Otero T.F., Tejada R., Eola S.; **Polymer**, 28, 651 (1987).
- 35.- Jerome D., Bechgaard K.; **J. Phys. Lett. Paris**, 41, 205 (1980).
- 36.- Torrance J.B.; "**Low Dimensional Conductors and Superconductors**", Plenum Press NATO ASI, Series B, 155, 113 (1987).
- 37.- Hulliger F.; "**Structural Chemistry of Layer-type Phases**", D. Reidel Publ., Dordrecht, Holanda (1976).
- 38.- Walatka V.V., Labes M.M., Perlstein J.H.; **Phys. Rev. Lett.**, 31, 1139 (1973).
- 39.- Gill W.D., Bladau W., Geiss R.H., Grant P.M., Greene R.L., Mayerle J.J., Street G.B.; **Phys. Rev. Lett.**, 38, 1305 (1977).
- 40.- Billingham N.C., Calvert P.D.; **Adv. Polym. Sci.**, 90, Springer Verlag- Berlin, Heidelberg (1989).
- 41.- Rueda D.R., Ezquerra T.A., Cagiao M.E., Baltá Calleja F.J., Alonso López J.; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 118, 263 (1985).
- 42.- Ezquerra T.A., Cagiao M.E., Rueda D.R., Baltá Calleja F.J., Alonso López J.; **J. Mat. Sci. Lett.**, 4, 1119 (1985).
- 43.- Rueda D.R., Cagiao M.E., Baltá Calleja F.J., Palacios J.; **Synth. Met.**, 22(1), 53 (1987).
- 44.- Bredas J.L., en Ref. 32, Vol 2, cap. 25.
- 45.- Kuzmany H., Mehring M., Roth S. "**Electronic Properties of Conjugated Polymers III, Basic Models and Applications**", Solid State Sciences, 91 (1989).
- 46.- Epstein A.J., Wegner G., Rosseinsky D., Albery W.J., Roth S., Heeger A.; General Discussion, **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, 88, 235 (1989).
- 47.- Shacklette L.W., Murthy N.S., Baughman R.H.; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 121E, 201 (1985).
- 48.- Naarman H., Theophilou N.; **Synth. Met.**, 22, 1 (1987).
- 49.- Edwards J.H., Feast W.J.; **Polym. Commun.**, 21, 595 (1980).

- 50.- Malhotra B.D., Kumar N., Chandra S.; **Prog. Polym. Sci.**, 12, 179 (1986).
- 51.- Huang W., Park J.M.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 856 (1987).
- 52.- Rhe J., Ezquerro T.A., Wegner G.; **Synth. Met.**, 28, 177 (1989).
- 53.- Bhat N.V., Sundaresan E.; **J. Appl. Polym. Chem.**, 38, 1173 (1989).
- 54.- Yoshikawa T., Machida S., Ikegami T., Techagumpuch A., Miyata S.; **Polym. J.**, 22(1), 1 (1990).
- 55.- Ikenoue Y., Saida Y., Kira M., Tomozawa H., Yashima H., Kobayashi M.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1694 (1990).
- 56.- Zinger B., **Synth. Met.**, 30(2), 227 (1989).
- 57.- Reynolds J.R., Baker C.K., **Polym. Prepr.** 30, 151 (1990).
- 58.- Bidan G., Genies E.M., Lapkowsky M.; **Synth. Met.**, 31, 327 (1989).
- 59.- Kaneto K., Maxfield M., Nairns D.P., McDiarmid A.G., Heeger A.J., **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I**, 78, 3417 (1982).
- 60.- Mao H., Pickup P.G.; **J. Polym. Chem.**, 93, 6480 (1989).
- 61.- Miasik J.J., Hooper A., Tofield B.C.; **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I**, 82, 1117 (1986).
- 62.- Yoshino K., Hayashi S., Kohno Y., Kaneto K., Okuba J.; **Jap. J. Appl. Phys.**, 23, L198 (1984).
- 63.- Heeger A.J., Orenstein J., Ulrich D.R., "Nonlinear Optical Properties of Polymers", Materials Research Society (1988).
- 64.- Deronzier A., Essakalli M., Moutet J.C.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 773 (1987).
- 65.- Kaneto K., Agawa H., Yoshino K.; **J. Appl. Phys.**, 61, 1197 (1987).
- 66.- Noufi R.; **J. Electrochem. Soc.**, 130, 2126 (1983).
- 67.- Bull R.A., Fan F.R., Bard A.J.; **J. Electrochem. Soc.**, 131, 687 (1984).

2 Técnicas instrumentales

2.1 Espectroscopía de infrarrojos

Los métodos espectroscópicos están basados en la observación de la interacción radiación-materia, es decir, en la detección del intercambio de energía que se produce y que se manifiesta en la absorción o emisión de radiación a longitudes de onda específicas.

Los posibles estados energéticos de una molécula están determinados por la distribución electrónica y por el movimiento relativo de los núcleos atómicos dentro de la molécula. En consecuencia, las vibraciones moleculares producidas por las oscilaciones relativas de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio, dan lugar a absorciones (y emisiones) de energía, que aparecen en la zona de infrarrojo ($13000-10\text{cm}^{-1}$). La espectroscopía de infrarrojos constituye uno de los métodos de identificación de estructuras moleculares más versátiles y rápidos, siendo su aplicación posible a muestras en los distintos estados de agregación (gases, líquidos y sólidos) (1).

Un espectrofotómetro de infrarrojos permite medir la intensidad de radiación que llega hasta un detector en función de la frecuencia de dicha radiación. Hay dos tipos de espectrofotómetros: los de dispersión, más tradicionales y los interferométricos o por transformada de Fourier, FTIR, (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy) desarrollados en las dos últimas décadas.

En los espectrofotómetros dispersivos (2) la radiación a analizar (procedente de la cámara de la muestra) pasa por un monocromador que, mediante una red de difracción, dispersa la luz según su longitud de onda. Un movimiento de la red permite recoger en una rendija fija las distintas longitudes de onda. Un registrador que se mueve conjuntamente con la red representa gráficamente la señal del detector en función de la longitud de onda, obteniéndose de esta manera el espectro.

En los espectrómetros inteferométricos la pieza clave es un interferómetro y no una red de difracción (3). Los principales componentes del interferómetro son tres: divisor de haz, espejo móvil y espejo fijo. La radiación procedente de una fuente de infrarrojos se dirige hacia el divisor de haz. La mitad del haz es dirigida sobre el espejo móvil y la otra mitad sobre el espejo fijo. Los haces reflejados en ambos espejos se recombinan en el divisor de haz, del que sale la radiación con dirección a la muestra, donde tiene lugar la abсорción selectiva y finalmente llega al detector. Debido al desplazamiento del espejo móvil la señal que llega al detector corresponde a un interferograma. Ya en 1892 Lord Rayleigh descubrió que el interferograma estaba relacionado con el espectro mediante la operación matemática conocida como transformada de Fourier. Pero sólo en 1949 P. Fellgett fue capaz de transformar un interferograma en su correspondiente espectro, cuando las posibilidades de cálculo lo permitieron. Actualmente la conversión matemática del interferograma en el espectro se realiza de modo casi instantáneo en los equipos FTIR.

La espectroscopía infrarroja FTIR presenta varias ventajas importantes respecto a la dispersiva:

- 1.- Menor tiempo para la obtención de espectros (pocos segundos).
- 2.- Posibilidad de acumulación de espectros hasta conseguir una relación señal-ruido aceptable.
- 3.- Poseen calibración interna de gran precisión y exactitud haciendo uso de un láser He-Ne.
- 4.- Mayor eficacia en el análisis de muestras absorbentes.

En los estudios realizados en el presente trabajo se ha utilizado un espectrómetro de infrarrojos FTIR Perkin Elmer modelo 1725 X con un rango espectral de $4000-400\text{cm}^{-1}$. El detector es de tipo FR-DTGS (Fast Recovery Deuterated Tri Glycine Sulfate), con una ventana de CsI.

Para obtener los espectros (por transmisión) de cada muestra se realizaron 9 acumulaciones, con una resolución de 2cm^{-1} . Las muestras investigadas han sido películas o muestras pulverulentas. Las muestras pulverulentas se dispersaron en KBr y se prensaron como pastillas.

2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de emisión de rayos X, XPS, (X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica que permite el análisis químico de la superficie de la muestra, por ello inicialmente se denominaba con las siglas ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (4).

Esta técnica se basa en el bombardeo de la muestra con un haz monocromático e intenso de rayos X que arranca electrones de los niveles atómicos internos y en el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos (5,6). Se obtiene así un espectro que es la representación del número de electrones emitidos, frente a su energía cinética. El análisis de muestras sólidas se realiza en una cámara de ultra alto vacío ($P < 10^{-8}$ Torr), donde el sólido se irradia con rayos X blandos correspondientes a la emisión K_{α} del Aluminio (1486.6 eV) o K_{α} del Magnesio (1253.6 eV). El poder penetrante de estos fotones en un sólido es de 1-10 μm . Al interactuar con los átomos de esta región, por efecto fotoeléctrico causan la emisión de electrones, cuya energía cinética (KE), viene dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de ligadura del electrón en el orbital atómico del que sale y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de ligadura determinada en la expresión anterior corresponde a la energía de ionización del átomo para un orbital determinado. Según el orbital donde se forma la vacante electrónica, los fotoelectrones emitidos escapan con diferentes energías cinéticas. La probabilidad de escape de los electrones (o sección transversal) es diferente para cada proceso de ionización, por lo que varía también el número de fotoelectrones procedentes de cada orbital. Por otra parte, las energías de ligadura o potenciales de ionización medidos son característicos de cada átomo y por ello la espectroscopía XPS es un método directo de análisis elemental.

Dado que la función de trabajo ϕ_s depende de muchos factores experimentales que modifican el nivel de Fermi, es necesario y cómodo calibrar el espectro de la muestra analizada, mediante el uso de un patrón interno para la medida de la BE.

Una característica importante de esta técnica es la posibilidad de identificar el estado químico de una especie atómica. Se ha observado que la posición espectral (valor KE) de un determinado pico (nivel electrónico) varía ligeramente según el tipo de compuesto en el que aparece dicho átomo, debido a la influencia de los

electrones de valencia. Este desplazamiento espectral permite determinar la densidad electrónica del átomo de interés y por ello su estado de oxidación y entorno químico.

Una limitación muy importante de esta técnica es que el análisis se restringe únicamente al estudio de la superficie de la muestra. Esto es debido a que mientras la ionización se produce hasta una profundidad de unas pocas μm dado el poder penetrante de los fotones, sólo aquellos fotoelectrones originados estrictamente en la superficie pueden abandonarla. Esto se debe a que el camino libre medio de los electrones en el interior de un sólido es de apenas un par de nm (la profundidad de escape de los fotoelectrones mas energéticos es $\approx 2\text{nm}$ y de los menos energéticos de sólo $\approx 0.5\text{nm}$). Por ello con esta técnica sólo las primeras capas atómicas pueden estudiarse cuantitativamente. Esta limitación será muy importante en los estudios realizados en esta memoria dado el carácter no isótropo de algunas de las muestras estudiadas.

El aparato utilizado ha sido un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 equipado con una fuente de rayos X con ánodo de magnesio ($h\nu = 1253.6\text{eV}$) que opera a 12kV y 10mA. La presión residual en la cámara es de $\approx 4 \cdot 10^{-9}\text{Torr}$. La resolución instrumental medida como la anchura de pico a mitad de altura en la señal del oro $4f_{7/2}$ es de 1.0eV. Para obtener los espectros de los diferentes niveles electrónicos se seleccionó un intervalo de energía de 20 eV en el que se encuentra el pico de interés. Dicha zona espectral se barre un número de veces que varía entre 50 y 700 dependiendo de la intensidad de la señal investigada, acumulándose los espectros sucesivos. Esto permite mejorar la relación señal-ruido siendo esta proporcional a la raíz cuadrada del número de acumulaciones.

Las muestras analizadas han sido láminas (polietileno, polietileno sulfonado, polipirrol-polietileno sulfonado) de una superficie de $1.5 \times 1\text{cm}^2$. En el caso del polipirrol-Cl⁻, que es un sólido pulverulento, se procedió a su prensado a fin de obtener una superficie lisa y homogénea comparable a la de las películas investigadas. Como patrón interno se utilizó oro (aleación Au/Pd 80/20), metalizando una pequeña área de las muestras ($\approx 0.2\text{cm}^2$) y se registró el espectro correspondiente al nivel $4f_{7/2}$ que se fija a 83.6eV.

Las relaciones atómicas de las diferentes señales investigadas se obtuvieron por integración matemática de los picos de XPS obtenidos, normalizadas al número de espectros acumulados y considerando los factores atómicos de sensibilidad publicados (7).

2.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, SEM, (Scanning Electron Microscopy) es una técnica de gran utilidad en el estudio morfológico y de caracterización de muestras sólidas (8). Mediante esta técnica (SEM) se puede obtener una imagen microscópica de la muestra en una pantalla de rayos catódicos.

Esencialmente el microscopio electrónico de barrido está constituido por un haz de electrones focalizado mediante un sistema de lentes electrónicas, que incide sobre la superficie de la muestra que se desea observar. El uso de un conjunto de bobinas reflectoras que actúan sobre el haz electrónico permite barrer la superficie de la muestra. Regulando el sistema de lentes se consigue aumentar o disminuir a voluntad el área enfocada por el haz y por tanto el número de aumentos con que se observa. La señal procedente de la muestra recibida por el detector, una vez amplificada, es introducida en un tubo de rayos catódicos y permite observar por pantalla el barrido que se está efectuando con el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Esta visualización se realiza de forma sincronizada con el barrido mediante el denominado "generador de barridos".

El choque del haz de electrones acelerados con la muestra da lugar a la producción de muy diferentes fenómenos: electrones Auger, electrones secundarios, electrones reflejados, emisión de fotones, emisión de rayos X... Si se acopla al microscopio electrónico un detector adecuado para cada una de estas radiaciones se consigue potenciar y diversificar enormemente la información sobre la muestra (9).

Dado que en esta técnica la muestra es examinada en una pequeña zona de la superficie, la radiación emergente de cada punto es característica del mismo. Esto constituye un elemento básico a la hora de examinar la muestra por SEM y sacar conclusiones.

Este equipo permite, además de la investigación morfológica un análisis composicional de la zona de la muestra que se está observando, a partir de sus espectros característicos de rayos X. Generalmente la ventana del detector es de berilio o de silicio y aunque opera a bajas temperaturas con el fin de permitir una medida precisa de las pequeñas corrientes producidas en el detector y prevenir la degradación del cristal, posee limitaciones inherentes para poder investigar en el rango de elementos ligeros cuyo número atómico $Z < 11$. Para los elementos con $Z > 11$ el uso del EDX como técnica de análisis cuantitativo permite obtener resultados donde el límite de detección es del orden 0.01-0.8%.

El microscopio electrónico utilizado es un ISI modelo DS-130, que lleva acoplado un espectrómetro de análisis de rayos X por dispersión de energía (EDX) de la casa Kevex modelo 8000 II, con detector de Si/Li. Este equipo permite pues, además de la investigación morfológica un análisis composicional de la zona de la muestra que se está observando.

Para el examen morfológico de las muestras se fijaron a un portamuestras metálico con pintura conductora de grafito y se metalizaron por sputtering con una fina capa de oro ($\approx 20\text{nm}$). En las microfotografías que se presentan está indicado el número de aumentos y voltaje con que se obtuvieron. Para obtener los espectros de EDX de las muestras no conductoras, tras fijarlas al portamuestras con pintura de grafito se recubrieron con carbono mediante sputtering a fin de eliminar problemas de acumulaciones de carga. Los espectros de las muestras conductoras se obtuvieron sin recubrir con carbono. Los espectros obtenidos se han registrado manteniendo las siguientes condiciones: $V=20\text{kV}$, ventana=300 aumentos. tiempo de acumulación=200s. También se obtuvieron los perfiles de distribución de diferentes elementos (S, Fe, Cl) en el espesor de las películas investigadas, para ello se hicieron cortes transversales a las películas y tras fijarlas al portamuestras se metalizaron con carbono ($V=20\text{kV}$, ventana=1000-1500 aumentos).

2.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico, ATG, es una técnica con la que puede seguirse la evolución de los procesos de descomposición térmica de las muestras sometidas a estudio, para ello se mide de forma continua el cambio de peso y su primera derivada respecto del tiempo cuando se eleva la temperatura de la muestra sometida a tratamiento.

Las medidas de ATG se han obtenido en un equipo Perkin Elmer, formado por la microbalanza TGS-2 y por el controlador de temperatura System 7/4, conectados a la estación de datos DS-3600 y a un registrador gráfico. El sistema permite trabajar en un rango de temperaturas entre $25-1000^{\circ}\text{C}$, con velocidades de calentamiento entre $0.2-320^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con flujo controlado de gases. La sensibilidad del equipo es $0.2\mu\text{g}$. La pérdida de peso se refleja directamente como porcentaje del peso de la muestra inicial.

Para el análisis de las muestras investigadas se utilizaron ≈ 10 mg de muestra, operando entre 30-500°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min en flujo de nitrógeno (100cm³/min).

2.5 Calorimetría diferencial de barrido

En el estudio de las transiciones térmicas de polímeros, la calorimetría diferencial de barrido, DSC, (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica de gran aplicación. Con esta técnica se obtiene una medida de la diferencia en las velocidades de absorción de calor del pocillo de muestra, respecto del de referencia cuando la temperatura de calentamiento (o enfriamiento) se programa a una velocidad constante. Ambos pocillos, el de muestra y el de referencia, se mantienen continuamente a la misma temperatura. Según que el calor sea suministrado al pocillo de muestra o al de referencia la señal será positiva (endotérmica) o negativa (exotérmica) respectivamente. Los termogramas obtenidos representan la velocidad de intercambio de calor en función de la temperatura de la muestra (10).

De los termogramas se puede obtener información sobre las siguientes magnitudes:

- El punto de fusión (pico endotérmico).
- La temperatura de cristalización (pico exotérmico).
- Entalpías de fusión o cristalización (el área del pico correspondiente).
- Temperatura de transición vítrea T_g y otras transiciones térmicas presentes en materiales poliméricos. Normalmente estas transiciones vienen acompañadas de un cambio en el calor específico del material que se refleja en la aparición de un pico o un cambio en la pendiente de la traza del termograma de la muestra.

En este trabajo se ha usado un calorímetro Perkin Elmer DSC-4, conectado a un controlador de temperatura System 4 y a una Estación de Datos de Análisis Térmico (TADS), de la misma casa.

Esta técnica ha sido utilizada fundamentalmente para el estudio de muestras de poliestireno preparadas en este trabajo. Para el análisis de las muestras se utilizaron ≈ 5 -8mg de muestra, se operó entre 25-300°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. en flujo de nitrógeno.

2.6 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polímeros semicristalinos se caracteriza por la presencia de máximos de Bragg definidos, superpuestos a un halo difuso. Los primeros son debidos al scattering coherente de las zonas cristalinas y el último provocado por las regiones desordenadas (11).

En este trabajo se ha utilizado un difractómetro Rigaku acoplado a un generador convencional de rayos X Philips PW 1720, de 2kw de potencia. La radiación empleada fue la K_{α} del cobre ($\lambda=0.1542\text{nm}$) y para la eliminación de la componente K_{β} se utilizó un filtro de níquel. La radiación difractada se detectó mediante un contador de centelleo y un analizador de pulsos con discriminación.

Las condiciones de trabajo del tubo fueron 40kV y 40mA respectivamente. Se utilizó una velocidad angular del goniómetro de $1^{\circ}/\text{min}$ y una velocidad de registro gráfico de $1\text{cm}/\text{min}$ y 1 como constante de tiempo. Para la colimación del haz se emplearon valores de 1° para las rendijas de divergencia y antidisipación y 0.15mm para la rendija de recepción.

Las muestras analizadas por esta técnica son fracciones de poliestireno y poliestireno sulfonado, registrando el intervalo $2\theta = 4-60^{\circ}$. También se han analizado algunas muestras de polipirrol con diferente contraíón.

2.7 Medida de la conductividad eléctrica

Según la ley Ohm:

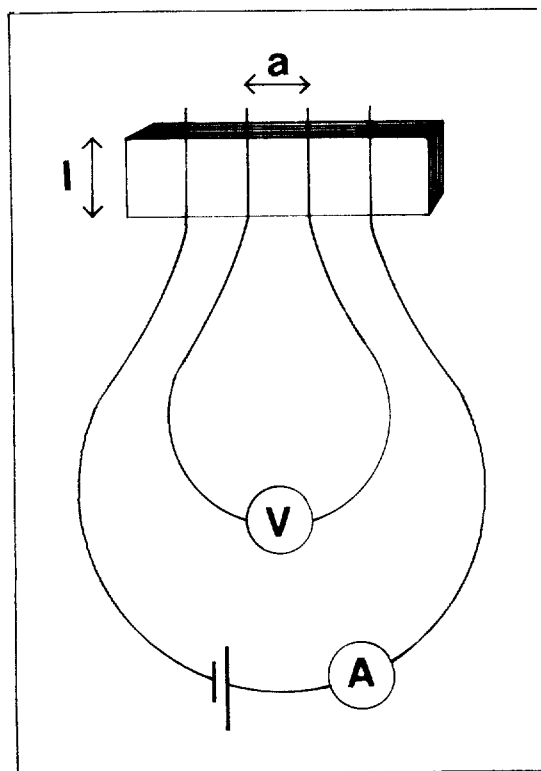
$$V = I \cdot R \quad (1)$$

donde V es el voltaje aplicado entre dos puntos, I la intensidad que pasa y R la resistencia del material. La conductividad eléctrica, σ , de un material se define como el inverso de su resistividad, estando la resistencia y la resistividad del material relacionadas por una constante C que engloba las características geométricas de la muestra, por lo que:

$$\sigma = 1/(R \cdot C) \quad (2)$$

Establecidos estos dos puntos, es casi inmediato deducir que la medida de la σ en un material puede llevarse a cabo haciendo pasar una intensidad de corriente por la muestra, de modo que la medida del voltaje proporciona el valor de la resistencia de la muestra, valor del que se obtendría la conductividad eléctrica. Básicamente este ha sido el procedimiento para la medida de σ en estas muestras y en particular el método usado se llama de las cuatro puntas, porque sobre la muestra se aplican cuatro electrodos (12).

El equipo de medida es el siguiente:



Como puede verse en el esquema la muestra de geometría rectangular, está conectada por dos electrodos exteriores a una fuente de alimentación de corriente continua, en serie con un amperímetro. Cuando se conecta la fuente de alimentación se origina un paso de corriente a través de la muestra, intensidad que se mide con el amperímetro. Los dos electrodos internos de la muestra permiten la medida de la diferencia de potencial entre dos puntos de la muestra por los que está pasando una intensidad I . El cociente entre la intensidad y el voltaje medidos

proporciona el valor de la resistencia de la muestra. El valor de la constante geométrica es: $C = (l \cdot e)/a$, siendo l la longitud de los electrodos, e el espesor de la muestra conductora y a la distancia entre los electrodos internos. Por tanto, la expresión (2) se transforma en :

$$\sigma = (I/V) \cdot \{a/(l \cdot e)\} \quad (3)$$

expresándose σ en $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Para llevar a cabo las medidas de la conductividad eléctrica, se aplicaron cuatro electrodos de igual longitud y paralelos sobre las muestras, utilizando pintura de plata. De este modo se fijan sendos hilos de cobre para conectar los aparatos de medida con los electrodos de la muestra. La separación entre electrodos se mantuvo aproximadamente constante para cada muestra, oscilando entre 1.5-2.5mm y la longitud del electrodo entre 0.8-1.5mm. Como espesor de capa conductora se tomó $e = 1\mu\text{m}$. Todas las medidas se han hecho haciendo pasar una intensidad de corriente 0.05-0.5mA, dependiendo de las características geométricas y de la conductora que fuese la muestra. Para cada muestra se tomaron $\approx 15-20$ medidas promediando el valor obtenido. El acuerdo entre las medidas hechas en la misma muestra es de $\approx 97\%$.

2.8 Bibliografía

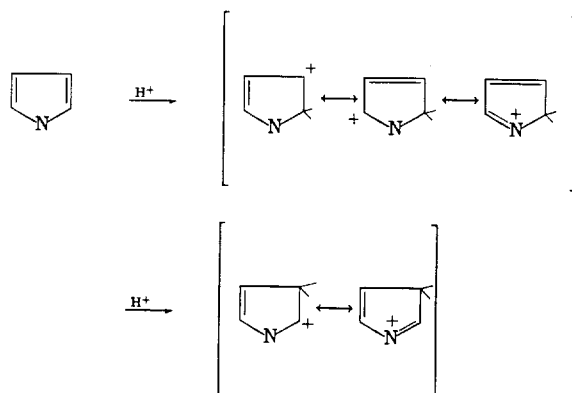
- 1.- Bellamy L.J.; **"The Infrared Spectra of Complex Molecules"**, John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1964).
- 2.- Kendall D.N.; **"Applied Infrared Spectroscopy"**, cap. 3, Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall N.Y. (1966).
- 3.- Ishida H.; **"Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers"**, cap 1-3, Plenum Press N.Y. (1989).
- 4.- Siegbahn K., **"Alpha-, Beta-, Gamma-Ray Spectroscopy"** North Holland Publishers, Amsterdam (1965).
- 5.- Fierro J.L.G.; **"Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysis"**, Studies on Surface Science and Catalysis, Vol 57A, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1990).
- 6.- Delglass W.N., Haller G.L., Kellerman R., Lundsford J.H.; **"Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis"**, 8, 267 Academic Press N.Y. (1979).
- 7.- Wegner C.D., Davies L.E., Zeller M.V., Taylor J.A., Raymond R.H., Gale L.H.; **Surf. Interface. Anal.**, 3(5), 211 (1981).
- 8.- Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E.; **"Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis"**, Plenum Press N.Y., (1981).
- 9.- Heinrich K.F.J.; **"Electron Beam X-Ray Microanalysis"**, Van Nostrand Reinhold (1981).
- 10.- Wendlandt W.; **"Thermal Methods of Analysis"**, Interscience N.Y. (1964).
- 11.- Baltá Calleja F.J., Vonk C.G.; **"X Ray Scattering of Synthetic Polymers"**, Polymer Science Library Vol 8, Elsevier Science Publishers Amsterdam (1989).
- 12.- Valdes L.B.; **Proc. Inst. Radio Engrs.**, 42, 420 (1954).

3 Síntesis química de polipirrol

El pirrol es un heterociclo que presenta bastante reactividad con tendencia a la polimerización en presencia de ácidos fuertes y/o de oxidantes. La estructura de estos polímeros del pirrol consiste en unidades de pirrol unidas por las posiciones 2 y 5 como se confirma por la degradación oxidativa de estos compuestos, que origina fundamentalmente ácido 2,5 pirrolidicarboxílico. Además los derivados 2,5-alquilsustituídos del pirrol no polimerizan. También los derivados halogenados del pirrol polimerizan por acción del calor.

La pirólisis del tri- o tetra-yodopirrol conduce a un polímero conductor que Weiss (1) llamó de forma un tanto precipitada polipirrol. Esta reacción transcurre a través de radicales halopirrol, por ello no es fácilmente controlable y se obtienen polímeros de composición variable en yodo con niveles de conductividad bajos (0.005-1 Ω /cm). P. Audebert y G. Bidan han continuado estudiando la reactividad de los halopirroles: mono-y di-bromopirroles que se adicionan de forma más controlada, desprendiendo HBr para dar PPI-Br (2).

En **solución ácida** y en ausencia de oxidantes el pirrol polimeriza por adición dando lugar a la mezcla de varios productos de reacción, que se obtienen como un precipitado negro.

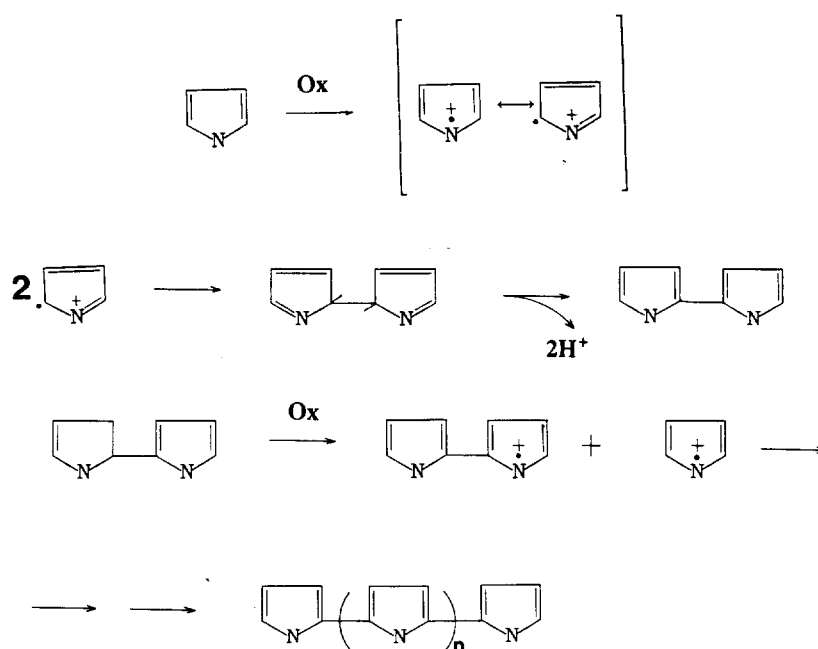


Esquema 3.1. Carbocationes originados por reactividad del pirrol en medio ácido.

En el esquema 1 aparecen los carbocationes originados por reacción del pirrol en medio ácido que al seguir reaccionando con mas moléculas de pirrol originan los distintos productos de reacción, en los que intervienen ciclos saturados tipo pirrolidina, pirrolidona y anillos con insaturaciones entre los que se pierde la conjugación electrónica (3,4). Por ello el polímero obtenido no es conductor electrónico.

El pirrol en **medio oxidante** polimeriza dando lugar a un precipitado negro insoluble conocido ya desde 1916 (5,6) como negro de pirrol (black pyrrole). Al obtener este polvo negro con diferentes oxidantes se observó que su composición dependía enormemente de las condiciones de reacción, ya que el PPI obtenido incorpora el anión de la sal utilizada. La conductividad de estos polímeros no se midió entonces. Solo alrededor de 1970 se retomó el estudio de la síntesis química de este polímero prestando mas atención a sus propiedades eléctricas (7,8).

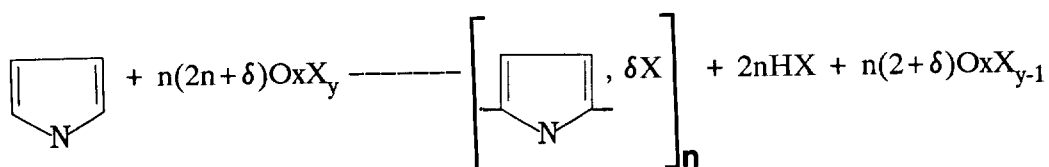
El mecanismo propuesto para la polimerización del pirrol es el siguiente (9):



Esquema 3.2. Mecanismo de polimerización de pirrol en un medio oxidante.

La primera etapa es una reacción redox en fase homogénea totalmente desplazada a la derecha, en la que se produce la condensación de dos cationes radicales de pirrol. Esta condensación procede según una etapa cinéticamente determinante de dimerización del catión radical $\text{Pi}^{\cdot+}$, seguida de una aromatización

por pérdida de dos protones. La policondensación se produce de forma semejante, obteniéndose la cadena de PPI que al mismo tiempo se oxida (dopa) parcialmente, ya que su potencial de oxidación (10) es bastante menor que el del pirrol (11). A fin de mantener la electroneutralidad en las cadenas de PPI del polímero se incorpora en su estructura el anión de la sal utilizada como oxidante (ver esquema 3.3). Por ello se nombra el polipirrol obtenido como PPI-X (donde X es el anión dopante incorporado). La reacción global de obtención del polímero en estado dopado es:



Esquema 3.3.

Donde δ es el grado de dopado o oxidación del polímero.

En esta reacción se desprenden 2H^+ por cada pirrol que polimeriza, de modo que se produce un aumento en la acidez del medio (12). Debido a la incorporación del anión de la sal utilizada en el PPI obtenido, la utilización de diferentes sales de un mismo agente oxidante proporciona polipirrol conductor con diferente estructura y propiedades (conductividad y estabilidad eléctrica, propiedades mecánicas del polímero) (9, 13, 14).

El oxidante químico utilizado para la síntesis de polipirrol debe satisfacer las siguientes condiciones:

- Su potencial de oxidación debe estar próximo al del pirrol: 1.2V frente al electrodo de calomelanos saturado (11).
- La reacción redox no debe acompañarse de reacciones secundarias perturbantes.
- La forma oxidada y reducida del oxidante han de ser separadas fácilmente del polímero sintetizado.

Las sales de hierro (III), cobre (II) y los persulfatos son los reactivos mas apropiados para ésta síntesis (9).

Una vez elegido el oxidante son importantes las demás variables tales como temperatura, concentración y proporción entre los reactivos, tiempo de reacción, medio en que se lleva a cabo la síntesis e incluso la presencia de otras sustancias en el medio, como por ejemplo el ácido meta-hidroxibenzóico, que en pequeñas cantidades parece aumentar tanto la conductividad como la estabilidad del polímero obtenido (9, 13-15).

3.1 Experimental

Los diferentes ensayos de síntesis química de polipirrol se han realizado siguiendo el siguiente procedimiento: a una disolución de oxidante de concentración dada (0.125M-1M), se le añade de forma rápida y con agitación magnética la cantidad de pirrol (previamente destilado) deseada. La relación molar oxidante/pirrol se varió entre 1 y 10. Transcurrido el tiempo de reacción seleccionado (5min-6h), se filtra la disolución, de modo que el PPI se recoge como un precipitado negro pulverulento que se lava con el mismo disolvente utilizado y se seca con acetona. A fin de secar totalmente el polímero se pone a vacío dinámico durante 4-6h. Como oxidantes se han utilizado FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, CuCl_2 ... y como disolventes agua, acetonitrilo, mezclas en volumen etanol-agua...

En varios experimentos de síntesis se ha ensayado la acción de varias sustancias orgánicas (ácido m-hidroxibenzoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido oxálico.....) en las propiedades eléctricas del polímero obtenido, agregando el compuesto orgánico a la disolución del oxidante antes de añadir el pirrol.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 REACTIVIDAD

Se ha observado que para una misma sal oxidante en un determinado medio de reacción el efecto de aumentar la concentración de la sal oxidante y/o la relación oxidante/pirrol es que aumenta la velocidad de reacción, como en principio parece lógico que suceda. De forma general, las reacciones a baja temperatura (0°C) transcurren de forma más lenta que a temperatura ambiente (20°C). La polimerización del pirrol es una reacción exotérmica, como se comprueba por la subida de la temperatura experimentada por el sistema, detectable sobre todo en los casos de reacciones muy rápidas a baja temperatura (reacciones en CH_3CN usando como oxidantes CuCl_2 o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$).

El mismo agente oxidante en diferentes medios de reacción puede presentar diferente reactividad; por ejemplo el CuCl_2 en agua y a baja temperatura (0°C)

produce la polimerización del pirrol de forma muy lenta ($[\text{CuCl}_2]=0.33\text{M}$, $\text{Cu}/\text{pirrol}=2.5$, $t_R>2\text{h}$), en cambio con este mismo oxidante en acetonitrilo a baja temperatura la precipitación de PPI-Cl es casi inmediata ($[\text{CuCl}_2]=0.33\text{M}$, $\text{Cu}/\text{pirrol}=1.5$, para $t_R=2\text{min}$ el rendimiento es del 11%). En este caso las diferentes velocidades de reacción encontradas en los dos disolventes se debe a que el Cu(I) en acetonitrilo se estabiliza por formación de un complejo, lo que hace que se incremente considerablemente el potencial del sistema redox Cu(II)/Cu(I) (16). En cambio el I_2 en disolución acuosa de KI empieza a precipitar PPI a los 10min, mientras que disuelto en CH_3CN la precipitación ocurre mas lentamente y mucho mas aún en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (40%EtOH en volumen), donde a temperatura ambiente y tras 45min no aparece aún precipitado. Esta diferente reactividad debe estar relacionada con la posible formación de productos iodados del pirrol (17).

Para un disolvente dado diferentes sales de un mismo agente oxidante en el mismo disolvente, presentan diferentes reactividades; por ejemplo el $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en agua producen la polimerización de pirrol de forma mas rápida que el FeCl_3 y éste a su vez mas rápidamente que el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Sin embargo la velocidad de reacción es semejante para FeCl_3 y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en CH_3CN .

La adición de algunas sustancias en el medio de reacción puede provocar también la variación en la velocidad de reacción; por ejemplo, la adición de ácido m-hidroxibenzoico en disolución acuosa de sales de Fe(III), sobre todo en el caso del FeCl_3 , produce la precipitación casi inmediata de polipirrol. Así para FeCl_3 0.33M a 0°C , relación Fe/pirrol=2.3 empieza a recogerse precipitado PPI-Cl a $t_R\approx 2-3\text{min}$, mientras que sin el ácido m-hidroxibenzoico la precipitación empieza a producirse para $t_R>10\text{min}$. Esta diferente reactividad se debe a la interacción entre el Fe(III) y el ácido en disolución, puesta de manifiesto por un cambio de color que experimentan las disoluciones acuosas de Fe(III), en general de color amarillo, cuando se solubiliza también el ácido (color marrón en presencia de ácido m-hidroxibenzoico y amarillo-verdoso con ácido oxálico).

3.2.2. PROPIEDADES ELECTRICAS

a) INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REACCION EN LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En la tabla 3.1 se presentan los valores de conductividad eléctrica, σ , y rendimientos obtenidos para tres reacciones de polimerización de pirrol con FeCl_3

variando sólo la forma en que los reactivos entran en contacto. La relación FeCl_3 /pirrol utilizada fué 1.5. En las dos primeras síntesis (**a** y **b**) se partió de disoluciones acuosas de pirrol y de FeCl_3 0.5M, de modo que en una de ellas (**a**) se añadía la solución de pirrol a la de FeCl_3 y en la otra (**b**) a la inversa llegándose en ambos casos a una concentración final de FeCl_3 0.33M. En la tercera reacción (**c**) la adición del volumen calculado de pirrol se hizo de forma rápida y sin previa disolución en agua. Dado que este último procedimiento proporciona el rendimiento y la conductividad mas elevados es el que se siguió en todos los experimentos de polimerización del pirrol. El rendimiento está referido a la cantidad de pirrol utilizada.

Tabla 3.1. Rendimiento y conductividades de PPI-Cl obtenido con FeCl_3 0.33M en agua ($t_R=1h$, $T_R=20^\circ\text{C}$, relación $\text{Fe}/\text{pirrol}=1.5$) variando el método en la adición de los reactivos.

Reacción	Rendimiento (%)	σ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
a	46	3
b	41	3
c	66	13

Los valores de σ alcanzados por PPI-Cl obtenido a baja temperatura usando CuCl_2 como oxidante en CH_3CN (0.33M, relación oxidante /pirrol= 1.5, $T_R=2\text{min}$) son altos $\approx 40(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$.

En la tabla 3.2 se presentan los valores de σ y rendimientos referidos al pirrol para varios experimentos de polimerización de pirrol ($t_R=30\text{min}$, $T_R=20^\circ\text{C}$), utilizando una sal de Fe(III) como oxidante en concentración 0.75M, en diversos disolventes y en presencia de diferentes sustancias orgánicas (en relación molar 0.1 respecto del pirrol), con objeto de comprobar su efecto en las propiedades eléctricas del polipirrol sintetizado. La relación oxidante/pirrol usada es 1. Los disolventes utilizados se seleccionaron a fin de solubilizar el compuesto orgánico lo mejor posible.

Tabla 3.2. Valores de σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ y rendimientos para PPi obtenido con sales de Fe³⁺ 0.75M, en distintos disolventes y en presencia de distintos compuestos orgánicos en relación 0.1 respecto del pirrol. (Fe³⁺/pirrol=1, t_R=30min, T_R=20°C).

Oxidante	Disolvente	Compuesto orgánico	Rend	σ
FeCl ₃	H ₂ O	----	40	13
FeCl ₃	H ₂ O	ác. oxálico	38	15
FeCl ₃	H ₂ O	o-metoxibencil alcohol	37	4
FeCl ₃	CH ₃ CN/H ₂ O(60/40)	o-metoxibencil alcohol	20	21
FeCl ₃	CH ₃ COOH/H ₂ O(20/80)	m-metoxibencil alcohol	40	13
FeCl ₃	CH ₃ COOH/H ₂ O(20/80)	----	43	7
FeCl ₃	CH ₃ COOH/H ₂ O(20/80)	p-metoxibencil alcohol	42	8
FeCl ₃	H ₂ O	ác. m-hidroxibenzoico	47	33
Fe(NO ₃) ₃	H ₂ O	ác. m-hidroxibenzoico	43	39
Fe(NO ₃) ₃	H ₂ O	----	38	17
FeCl ₃	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	ác. m-hidroxibenzoico	12	9*
FeCl ₃	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	----	7	6*
FeCl ₃	CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O(60/40)	ác. p-hidroxibenzoico	17	55*
FeCl ₃	CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O(60/40)	p-hidroxibenzoato de metilo	16	48*
FeCl ₃	CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O(60/40)	ác. p-metoxibenzoico	16	43*
FeCl ₃	CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O(60/40)	----	28	32*

* La σ decrece rápidamente con el tiempo.

De todas las sustancias orgánicas probadas parece ser que es el ácido m-hidroxibenzoico el que tiene una influencia mas positiva y clara en los valores de σ alcanzados. El medio de reacción que conduce a productos con mejores y mas estables valores de σ es el H₂O. A pesar de que el mayor valor de σ medido corresponde a PPi-Cl obtenido en medio etanol/agua (con ácido p-hidroxibenzoico), se observó una caída muy brusca del valor de σ (90% en sólo 2-3 días), por lo que se desechó este medio de reacción para posteriores experimentos. En éter la reacción apenas se da (rendimientos muy bajos) y la σ del polímero obtenido es baja y decrece también rápidamente con el tiempo.

Se ha de tener en cuenta que en estos experimentos la relación oxidante/pirrol es relativamente baja y la T_R alta. Por tanto, cabe esperar que la utilización de relaciones oxidante/pirrol mas altas y T_R mas bajas proporcione mayores valores de σ .

En la figura 3.1 se representan los valores de σ frente al t_R para el PPI-Cl obtenido con FeCl_3 en solución acuosa 0.75M y una relación oxidante/pirrol=10. Se observa que los valores de σ son mayores para t_R intermedios.

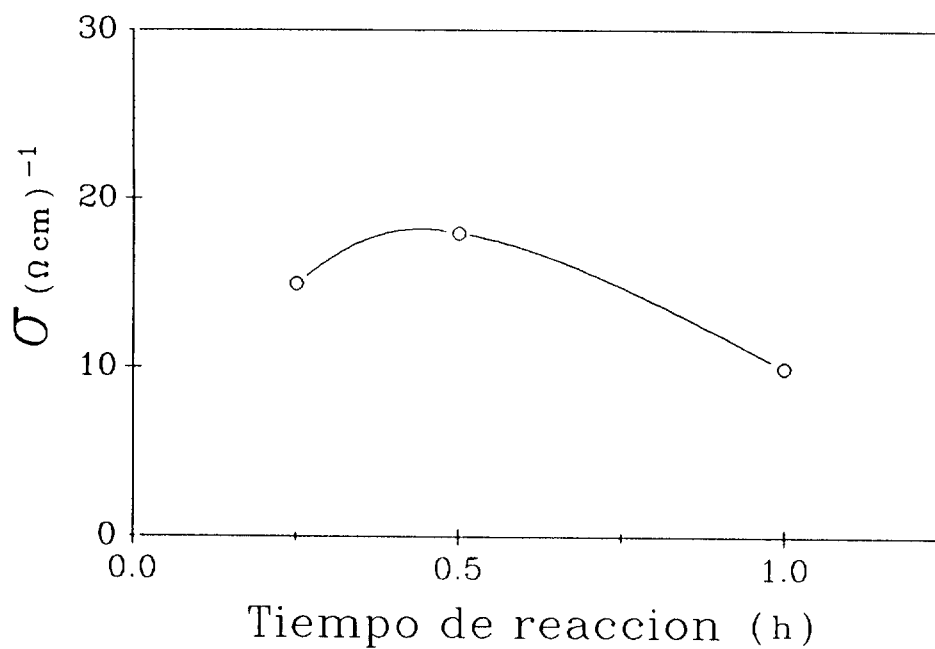


Figura 3.1. Variación de la conductividad eléctrica, σ ($\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, en PPI-Cl con el tiempo de reacción ($[\text{FeCl}_3]=0.75\text{M}$, $\text{FeCl}_3/\text{pirrol}=10$, $T_R=20^\circ\text{C}$).

En la tabla 3.3 aparecen los valores de σ y rendimientos de PPI-Cl al variar la temperatura de reacción, T_R , la concentración de oxidante y la presencia o no de ácido m-hidroxibenzoico en el medio de reacción. El t_R utilizado fué de 30min. Se observa que tanto la adición del ácido, como la disminución de la T_R vienen acompañadas de un aumento en los valores de σ . Además la utilización del ácido m-hidroxibenzoico parece conducir a buenos rendimientos.

Tabla 3.3. Rendimiento y conductividad de PPI-Cl obtenido usando $FeCl_3$ en distintas concentraciones al variar la temperatura de reacción y la presencia en el medio de ácido m-hidroxibenzoico.

[$FeCl_3$]	T_R ($^{\circ}C$)	ác. mHB	Rendimiento (%)	σ ($(\Omega \cdot cm)^{-1}$)
0.75M	20	--	85	18
0.75	20	si	98	30
0.75	0	--	31	26
0.5	0	--	16	18
0.5	20	si	84	26

En la tabla 3.4 se dan los valores de σ y rendimientos para un grupo de experimentos de síntesis en los que se utilizó $Fe(ClO_4)_3$ en CH_3CN , siendo la relación $Fe/pirrol=1$, en presencia de ácido m-hidroxibenzoico en relación molar 0.1 respecto del pirrol. En estos experimentos se varió sistemáticamente la concentración del oxidante (0.125M-0.5M), t_R (1/2h y 1h) y T_R ($0^{\circ}C$ - $20^{\circ}C$). Los experimentos que dieron valores mas altos de σ se repitieron suprimiendo el ácido m-hidroxibenzoico. Se recoge también en la última fila de esta tabla el valor de σ y rendimiento para la síntesis de PPI- ClO_4 en medio acuoso.

Tabla 3.4. Rendimiento (%) y σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ de PPI-ClO₄ utilizando Fe(ClO₄)₃ como oxidante en CH₃CN, en presencia o no de ácido m-hidroxibenzoico, en distintas condiciones de reacción (Fe³⁺/pirrol=1, ác m-HB/pirrol=0.1).

[Fe(ClO ₄) ₃]	ác. m-HB	T _R (°C)	t _R (h)	Rend. (%)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
0.125	si	20	½	40	20
0.125	si	0	½	37	25
0.125	si	20	1	39	14
0.125	si	0	1	44	12
0.25	si	20	½	34	25
0.25	si	0	½	37	32
0.25	no	20	½	30	24
0.25	no	0	½	32	19
0.25	si	20	1	33	22
0.25	si	0	1	31	35
0.25	no	20	1	30	25
0.25	no	0	1	22	30
0.5	si	20	½	5	10
0.5	si	0	½	28	15
0.5	si	20	1	39	16
0.5	si	0	1	38	13
(H ₂ O) 0.5	si	0	½	44	39

Los resultados de la tabla 3.4 parecen indicar que el valor de la σ apenas se modifica por la adición de ácido m-hidroxibenzoico cuando la reacción transcurre a temperatura ambiente, aunque si parece haber una pequeña mejora al realizar la reacción a baja temperatura. La reacción en H₂O proporciona un valor mayor de σ que la síntesis equivalente en CH₃CN.

b) ESTABILIDAD

Con el tiempo las muestras conductoras de PPI disminuyen su σ , de forma mas pronunciada los primeros días y mas suavemente después. Esta pérdida debe estar relacionada con las interacciones de PPI conductor con el oxígeno y vapor de agua atmosféricos, que van acompañadas de pérdida paulatina del anión dopante (el anión cloruro se pierde como HCl). La evolución de las muestras varía dependiendo de las condiciones de síntesis de la muestra. En general las muestras mas conductoras son mas estables con el tiempo, lo que indicaría que en ellas existe una mayor perfección de las cadenas de polipirrol. Se ha seguido la evolución temporal

del logaritmo de la conductividad normalizada, $\log(\sigma/\sigma_0)$ (donde σ_0 es el valor inicial de la conductividad), de varias muestras de PPI-Cl obtenidas con FeCl_3 como oxidante en distintas condiciones. Los resultados indican que la evolución de la σ con el tiempo responde a mecanismos mas complejos que el representado por la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot 10^{-kt}$$

En un principio ($t < 1$ semana), la conductividad disminuye rápidamente, ajustándose a una recta con una pendiente k , pero después la pendiente de esta recta disminuye, lo que indica una menor velocidad de pérdida de σ . En la tabla 3.5 aparece el valor de la pendiente $k(\text{días})^{-1}$ determinada durante la primera semana de la evolución de la conductividad, para diferentes muestras de PPI-Cl.

Tabla 3.5. Pendientes calculadas $k \cdot 10^2$ (días)⁻¹ para la primera semana en muestras PPI-Cl sintetizadas con FeCl_3 en distintas condiciones, (Am-HB= ácido m-hidroxibenzoico).

[FeCl_3]	Fe^{3+}/pi	$\text{pi}/\text{Am-HB}$	T_R ($^{\circ}\text{C}$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	k
0.75M	10	---	20	18	10.35
0.75M	10	---	0	26	2.04
0.75M	10	10	20	30	5.64
0.33M	2.3	---	0	23	2.02

Se observa que el efecto de disminuir la T_R es que las muestras de PPI obtenido son mas estables con el tiempo, anteriormente se vió que además el valor de σ era mas alto que el obtenido para muestras sintetizadas a mas alta temperatura. Del mismo modo la adición de ácido m-hidroxibenzoico en el medio de reacción proporciona muestras que pierden mas lentamente la σ , como ya se vió también estas muestras presentaban una σ mayor que la de muestras sintetizadas en ausencia del ácido.

El tratamiento en medio básico del PPI conductor provoca una caída en el valor de la σ de 3-4 órdenes de magnitud. Se han hecho algunos estudios sobre PPI- ClO_4 , PPI- BF_4 y PPI- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, sintetizados electroquímicamente (18-20) y tratados con disoluciones de NaOH o NH_3 . En estos casos se produce la salida del anión dopante de la película de PPI a la disolución. Del mismo modo, el tratamiento de PPI-Cl sintetizado químicamente ($t_R = \frac{1}{2}\text{h.}$, $T_R = 0^{\circ}\text{C}$, relación oxidante/pirrol=2.3, [FeCl_3]=0.33M) y tratado en NaOH 0.1M provoca una disminución en el valor de la σ como puede verse en la tabla 3.6. Se comprobó así mismo, la salida del anión cloruro (detección de Cl^- con Ag^+) a la disolución.

Tabla 3.6. Valor de σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ de PPI-Cl ($[\text{FeCl}_3]=.33\text{M}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{pirrol}=2.3$, $t_R=30\text{min}$, $T_R=0^\circ\text{C}$) tras su obtención y tratamiento en disolución NaOH 0.1M diferentes tiempos.

$t_{(\text{NaOH})}$ (h)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
0	23
0.5	$8.5 \cdot 10^{-3}$
6.5	$1.8 \cdot 10^{-3}$

En la figura 3.2 se representa el $\log(\sigma/\sigma_0)$ frente al tiempo para PPI-Cl obtenido con FeCl_3 0.33M en H_2O ($\text{Fe}^{3+}/\text{pi}=2.3$, $t_R=30\text{min}$, $T_R=0^\circ\text{C}$) antes y después de tratar en NaOH 0.1M durante un tiempo t_{NaOH} . Se observa que las muestras tratadas en NaOH disminuyen de forma paralela su σ , de forma mas pronunciada que la muestra original sin tratar. El valor de k (0-7días) para la muestra PPI-Cl aparece en la tabla 3.5.

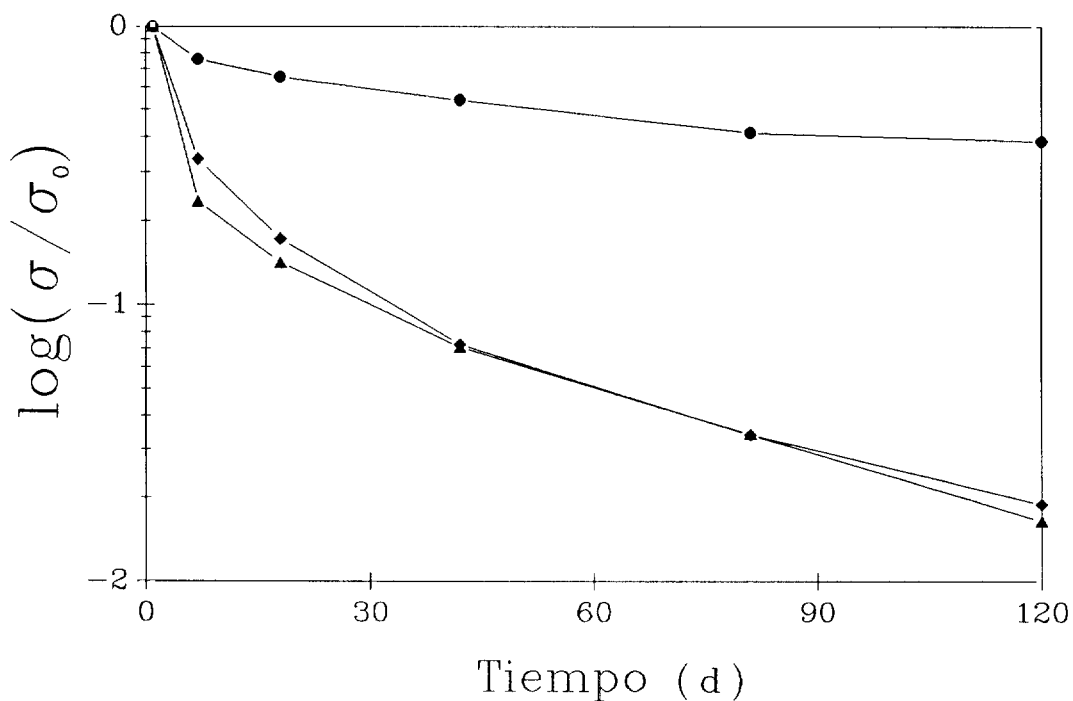


Figura 3.2. Evolución temporal del logaritmo de la conductividad normalizada en una muestra PPI-Cl (●) y tras tratar 30min (◆) y 6½h (▲) en NaOH.

3.2.3 MORFOLOGIA Y ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL PPI-Cl

La morfología del PPI-Cl se ilustra en la microfotografía presentada en la figura 3.3. Puede observarse el carácter globular de las partículas cuyo tamaño promedio es de unos 400nm.

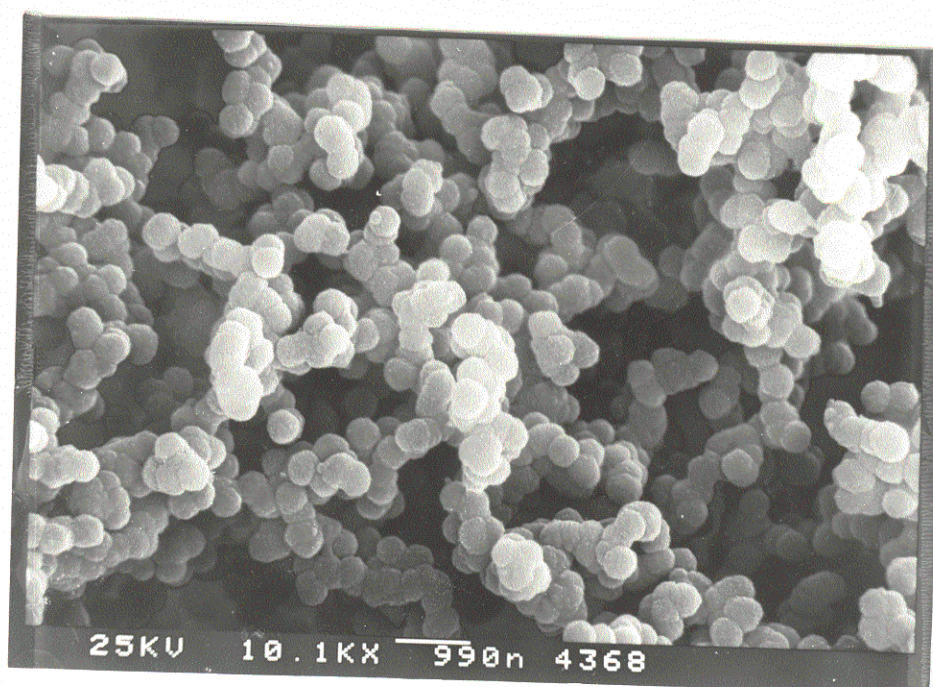


Figura 3.3. Microfotografía del PPI-Cl.

A continuación se presentan aquí los resultados de espectroscopía FTIR y XPS obtenidos para una muestra particular de PPI-Cl que ha servido como referencia en el estudio correspondiente del sistema PPI-PES desarrollado posteriormente en este trabajo (sección 5.1).

La muestra de PPI-Cl obtenida por oxidación del pirrol en disolución acuosa de FeCl_3 0.33M ($t_R = 1\text{h}$, $T_R = 0^\circ\text{C}$, oxidante/pirrol=2.3) fué sometida a un lavado exhaustivo para reducir sus propiedades conductoras ($\sigma = 0.3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$). Gracias a esta desactivación parcial del PPI-Cl, el espectro de infrarrojos obtenido en KBr, presenta una mejor resolución de las bandas en relación con espectros de polipirrol mas conductor. En la figura 3.4 aparecen dos espectros de PPI-Cl uno de ellos es el PPI-Cl desactivado (a) y el otro corresponde a PPI-Cl conductor ($\sigma = 20(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) (b).

En la zona de $4000-1800\text{cm}^{-1}$ no se aprecian bandas de absorción, sino una banda ancha y sin estructura en todo el intervalo. Entre $1800-400\text{cm}^{-1}$ aparecen las bandas características del polipirrol que coinciden básicamente con las encontradas por otros autores para el PPI con distintos contraiones (21-23). La intensidad y posición de estas bandas varía con el estado conductor del sistema y se ha observado un desplazamiento hacia frecuencias mayores ($\approx 10\text{cm}^{-1}$) con la desactivación del sistema.

Debido al carácter pulverulento de la muestra, la dispersión en KBr es buena, lo que ha permitido hacer determinaciones cuantitativas. Se ha determinado el coeficiente de absorción integrada de la banda $\approx 1560\text{cm}^{-1}$:

$$K_{(1616-1500)} = 6.2 \cdot 10^4 (\text{cm/g}).$$

Este valor y la absorbancia relativa $A_{(1260-1120)}/A_{(1616-1500)} \approx 1.2$ nos permitirán realizar las determinaciones cuantitativas en los espectros de las muestras PPI-PES.

Para el estudio de XPS se ha utilizado la misma muestra. En la tabla 3.7 aparecen los valores de energías de ligadura, BE, y anchuras de pico a mitad de altura para las señales que aparecen en el espectro del PPI-Cl.

Tabla 3.7. Valores de energía de ligadura, BE (eV), y anchura de pico a mitad de altura, FWHM (eV), en PPI-Cl.

	C_{1s}	O_{1s}	Cl_{2p}	N_{1s}
BE	284.4	531.9	198.1	399.4
FWHM	2.4	3.5		1.8

El valor de la BE para la señal N_{1s} es 399.4eV y del C_{1s} 284.4eV, análogos a los medidos por otros autores para el polipirrol (24-26). En la figura 3.5 aparece la señal N_{1s} en la que se aprecia una cierta asimetría del pico debida a un ensanchamiento por el lado de altas energías. La BE del Cl_{2p} es indicativa de que este se encuentra como anión cloruro. El valor de la BE para la señal O_{1s} sugiere la presencia de oxígeno en grupos hidroxilo de la molécula de agua (27).

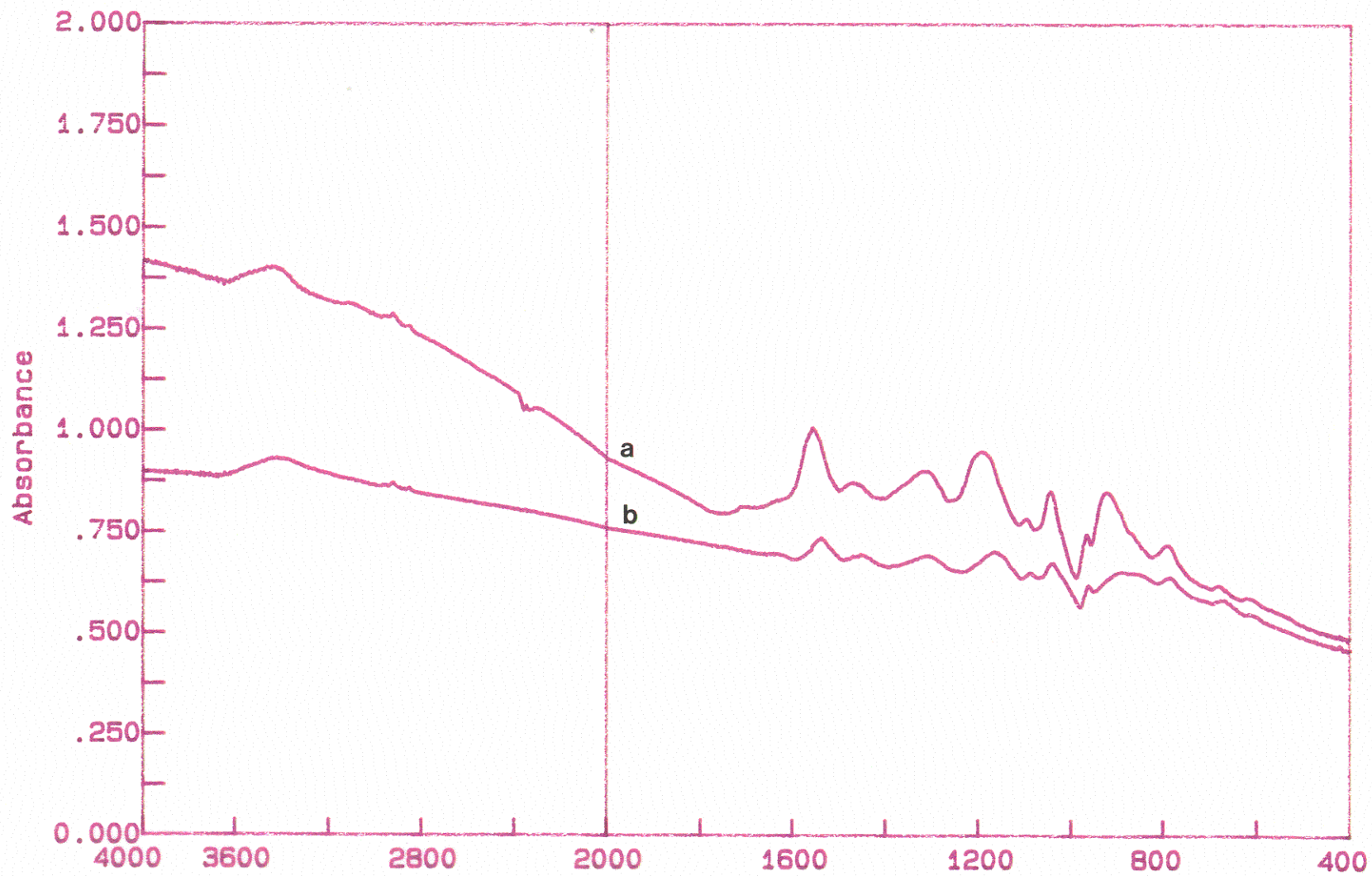


Figura 3.4 Espectros FTIR de PPI-Cl conductor (b) y PPI-Cl desactivado (a).

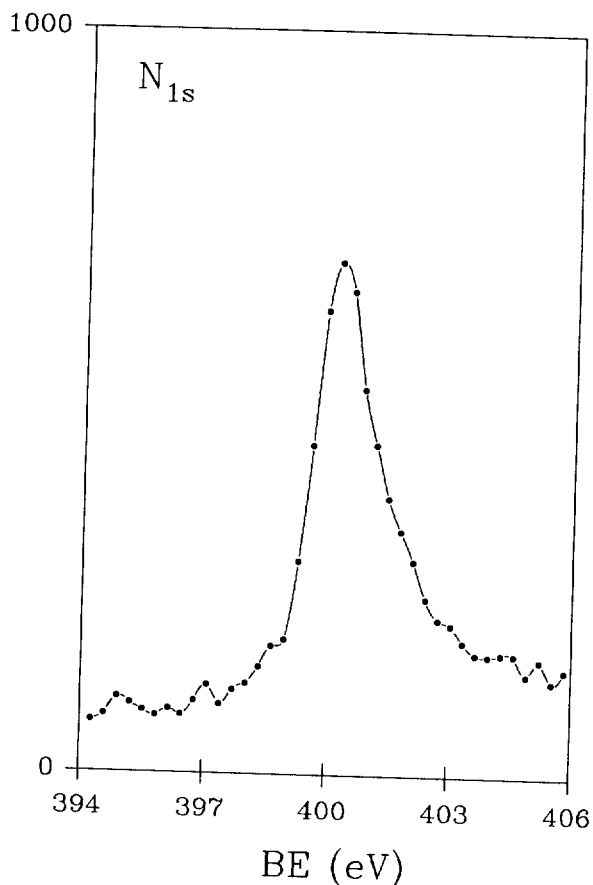


Figura 3.5. Espectro fotoelectrónico del nivel N_{1s} para el PPi-Cl.

En la tabla 3.8 aparecen las relaciones atómicas entre los elementos:

Tabla 3.8. Relaciones atómicas en el PPi-Cl, determinadas por XPS.

O/C	C/N	Cl/N
0.18	4,82	0.02

La proporción Cl/N es baja lo que indica un porcentaje de dopado bajo, debido a la pérdida de contraión producida por el lavado de la muestra. La relación O/C indica la presencia de casi una molécula de agua por cada anillo de pirrol en el polímero, aunque no puede descartarse la presencia de grupos hidroxilo como contraiones que sustituyan parcialmente al anión cloruro arrastrado por lavado.

3.3 Bibliografía

- 1.- McNeil R., Siudak R., Wardlaw J.H., Weiss D.E.; **Aust. J. Chem.**, 16, 1056 (1963).
- 2.- Audebert P., Bidan G.; **Synth Met.**, 15, 9 (1986).
- 3.- Gardini G.P., **Adv. Heterocycl. Chem.**, 15, 67 (1973).
- 4.- Lamb B. S., Kovacic P., **J. Polym. Sci.: Pol. Chem. Ed.**, 18, 1759 (1980).
- 5.- Angeli A., Alessandri L.; **Gazzeta**, 46, 284 (1916).
- 6.- Angeli A., Lutri C.; **Gazz. Chim. Ital.**, 50, 128 (1920).
- 7.- Armour M., Davies A.G., Upadhyay J., Wassermann A.; **J. Pol. Sci.: Part A1**, 5, 1527 (1967).
- 8.- Bocchi V., Chierci L., Gardini G.P., Mondelli R.; **Tetrahedron**, 26, 4073 (1970).
- 9.- Bidan G.; **Rapport CEA-R-5321**, (1985).
- 10.- Diaz A.F., Crowley J., Bargon J., Gardini G.P., Torrance J.B.; **J. Electroanal. Chem.**, 121, 355 (1981).
- 11.- Weinberg N.L. (Ed), "**Technique of Electroorganic Synthesis**", **Vol. 5(2)**, Wiley N.Y. (1975).
- 12.- Street G.B., Clarke T.C., Geiss R.H., Lee V.Y., Nazzal A., Pfluger P., Scott J.C.; **Journal de Physique C3**, 44(6), 599 (1983).
- 13.- Myers R.E.; **J. Electron. Mater.**, 15, 61 (1986).
- 14.- Walker J.A., Warren L.F., Witucki E.F.; **Polym. Prepr. ACS**, 28(2), 256 (1987).
- 15.- Rapi S., Bocchi V., Gardini G.P.; **Synth Met.**, 24, 217 (1988).
- 16.- Inoue M.B., Inoue M., Fernando Q., Nebesny K.W.; **Inorg. Chem.**, 23, 3976 (1986).

- 17.- Schoefield G.; "Heteroaromatic Nitrogen Compounds", Butterwoths, Londres (1967).
- 18.- Inganäs O., Erlandsson R., Nylander C., Lundström I.; **J. Phys. Chem. Solids.**, 45(8), 427 (1984).
- 19.- Mündstedt H.; **Polymer**, 27, 899 (1986).
- 20.- Gustafsson G., Lundström I., Liedberg B., Wu C.R., Inganäs O.; **Synth Met.**, 31, 163 (1989).
- 21.- Ogasawara M., Funahashi K., Demura T., Hagiwara T., Iwata K.; **Synth Met.**, 14, 61 (1986).
- 22.- Street G.B., Lindsey S.E., Nazzal A.I., Wynne K.J.; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 118, 137 (1985).
- 23.- Hasegawa S., Kamiya K., Tanaka J., Tanaka M.; **Synth. Met.**, 14, 97 (1986).
- 24.- Pfluger P., Krounbi M., Street G.B.; **J.Chem. Phys.**, 78(6), 3212 (1983).
- 25.- Eaves J.G., Munro H.S., Parker D.; **Polym. Commun.**, 28, 38 (1987).
- 26.- Kang E.T., Neoh K.G., Ong G., Tan T. L., Tan T.G.; **Synth. Met.**, 39, 69 (1990).
- 27.- Castillo-Ortega M.M., Inoue M.B., Inoue M.; **Synth Met.**, 28, C65 (1989).

4 Sulfonación de matrices poliméricas

Con el término sulfonación se designa la fijación química del grupo sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$ a un átomo de carbono de una molécula orgánica (1).

El uso de compuestos orgánicos sulfonados está ligado a la presencia del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, por su carácter hidrofílico muy polar. Cuando el grupo sulfónico se combina con una fracción orgánica liposoluble los compuestos resultantes pueden ser utilizados como detergentes, emulsificantes y agentes dispersantes (2). Si se combina con una cadena orgánica tipo polisacárido le confiere propiedades anticoagulantes (3) muy interesantes en el campo de los biomateriales. La presencia del grupo sulfónico en tintes, compuestos antiparásitos y agentes curtidores sintéticos (4) los hace solubles en agua y los fija después a la fibra o la piel que se quiera tratar. Los grupos sulfónico están presentes en algunas resinas intercambiadoras de iones en las que funcionan como ácidos fuertes frente a otras resinas que llevan grupos carboxilo de carácter menos ácido (5). Por otra parte los polímeros sulfonados solubles en agua son interesantes como gomas sintéticas y agentes de relleno. En este trabajo se utilizarán los polímeros sulfonados por su carácter de polianión (6) para incorporarlo como policontraión a las cadenas de polipirrol que se obtiene parcialmente oxidado en su estado conductor.

Los agentes de sulfonación, mas enérgicos son el trióxido de azufre (SO_3), el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el óleum (SO_3 en ácido sulfúrico), y el ácido clorosulfónico (ClSO_3H) (7-13). Todos ellos se utilizan para la sulfonación de matrices poliméricas. Para sulfonaciones realizadas en condiciones suaves se han utilizado complejos de los agentes mencionados con moléculas orgánicas (SO_3 -piridina, SO_3 -dioxano, SO_3 -trimetilamina, H_2SO_4 -anhídrido acético, HSO_3Cl -dietiléter...) (5, 14, 15).

De entre estos reactivos, para la sulfonación del polietileno (PE) y poliestireno (PS) se eligieron respectivamente el óleum y el ácido sulfúrico, ya que presentan una buena reactividad y dan menos problemas de reacciones secundarias.

Además son fáciles de conseguir comercialmente y de manejar en la experimentación.

4.1 Sulfonación de polietileno

El polietileno (PE), es un polímero semicristalino, de composición muy simple: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ y muy inerte químicamente. Se suele clasificar generalmente en PE de baja o de alta densidad, dependiendo del grado de ramificación que presente. Es muy estable químicamente (no se afecta por álcalis o ácidos concentrados, agua, alcoholes, cetonas, ésteres...) y sólo es soluble por encima de los 50°C en algunos hidrocarburos e hidrocarburos clorados (16).

La sulfonación de PE ocurre por ataque electrófilo, preferentemente a los metilenos de las zonas amorfas del polímero y/o a los finales de cadena. En este trabajo se ha procedido a la sulfonación superficial de películas de PE. Dada la poca reactividad del PE, no se sulfona por simple inmersión en H_2SO_4 a diferentes concentraciones (0.5M, 3M, 6M..). Sin embargo puede sulfonarse por inmersión en ácido clorosulfónico (17, 18), pero además de producirse la sulfonación se produce la cloración del producto y entrecruzamiento de cadenas por formación de sulfonas, por lo que se descartó su uso. El método de sulfonación aquí utilizado consiste en la exposición de las películas de PE a la acción de los vapores de SO_3 provenientes de ácido sulfúrico fumante.

4.1.1 EXPERIMENTAL

Se ha utilizado polietileno comercial de baja densidad suministrado por Alcudia S.A. (PE 040). El polietileno (PE) en gránulos se laminó en una prensa, entre dos placas de acero a 160°C aplicando una presión de 50bar, durante un minuto. Se obtuvieron de esta forma películas de 50-150 μm de espesor.

El montaje experimental utilizado para la sulfonación de las películas de PE se esquematiza en la figura 4.1.

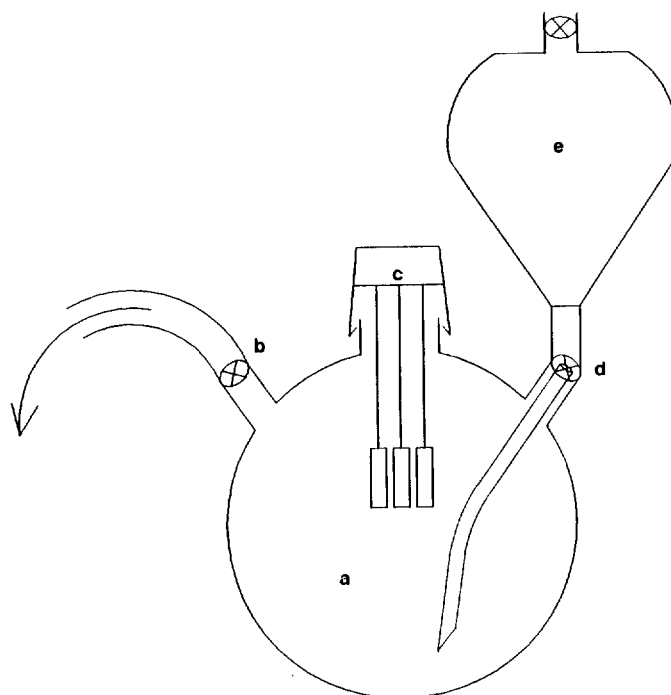


Figura 4.1. *Dispositivo experimental para la sulfonación de láminas de polietileno. a Matraz de fondo redondo, b llave que conecta el matraz con una rotatoria, c hilos de nylon con los que se mantienen suspendidas las láminas, d llave que permite la entrada del agente sulfonante al matraz, e embudo de adición.*

En un matraz de fondo redondo de 3 litros (a) en el que cuelgan las películas de PE de área y peso conocidos (área $\approx 20\text{cm}^2$), todas ellas a la misma altura, se hace vacío a través de una de sus salidas (b) y se deja pasar una cantidad fija de ácido sulfúrico fumante (30ml) a través de una llave (d), de forma que tras la adición del volumen no se pierda el vacío en el interior del matraz. Las películas se dejaron en contacto con los vapores de SO_3 durante los tiempos de sulfonación t_s elegidos (5min-24h dependiendo de la mayor o menor reactividad del reactivo empleado). A continuación se sacaron rápidamente del matraz y tras lavar abundantemente con agua destilada se secaron en estufa de vacío a 60°C durante 12h. Las películas de PE toman una gradación de color entre beige y marrón oscuro en función del grado de sulfonación alcanzado.

Dependiendo de la riqueza en SO_3 del reactivo (mayor o menor envejecimiento de este, volumen de embudo de adición...), se han preparado tres series de muestras de polietileno sulfonado (PES).

4.1.2 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.2.1 Grado de sulfonacion

Con el fin de caracterizar estas muestras de PES se midió su incremento de peso relativo $\Delta W/W$. En la figura 4.2 se ha representado este valor frente al inverso del espesor de las películas sulfonadas para una de las series de muestras menos sulfonadas.

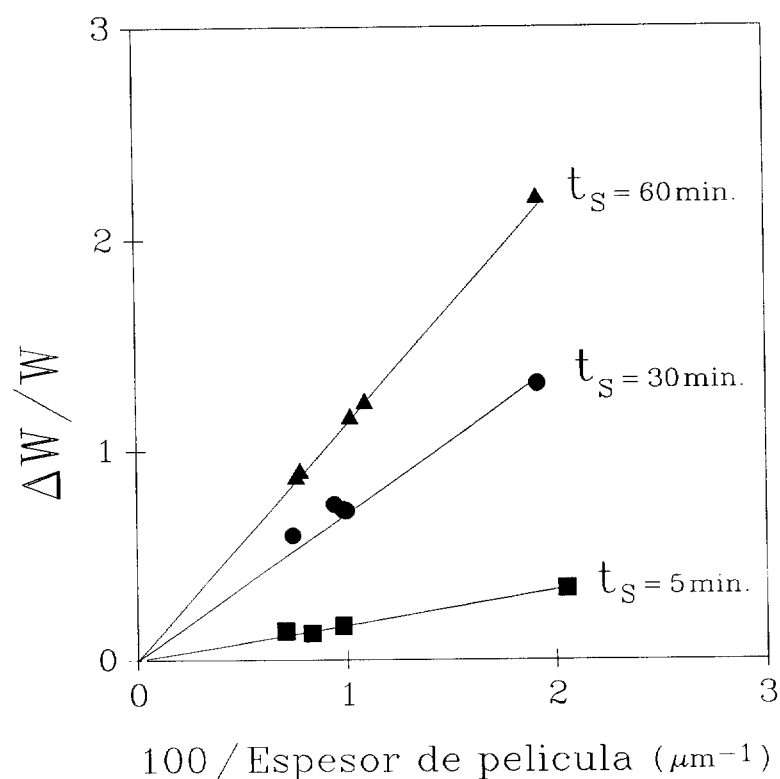


Figura 4.2. Variación de peso relativa observada para distintos tiempos de sulfonación frente al valor recíproco del espesor de la película.

Se observa que para un mismo tiempo de sulfonación los puntos se alinean según una recta cuya pendiente está directamente relacionada con el grado de sulfonación de las películas. Pero la magnitud $\Delta W/W$ no define adecuadamente el grado de sulfonación de las muestras, ya que depende del espesor de la película utilizada. En efecto, la sulfonación es un fenómeno tan localizado en la superficie

que láminas de PE con diferente espesor, tratadas simultáneamente un t_S dado, presentan valores muy distintos de $\Delta W/W$. Sin embargo, la pendiente de estas rectas sí que podría definir su grado de sulfonación. Si la variación de peso observada ΔW tras la sulfonación, se refiere a la superficie de la muestra, $\Delta W/A$ (expresado en g/m^2) se encuentra que películas con diferente espesor sulfonadas simultáneamente en un mismo experimento, presentan valores similares de $\Delta W/A$. La magnitud así determinada $\Delta W/A$, es lo que se llamará grado de sulfonación GS.

En la figura 4.3 se representa el GS frente al tiempo de sulfonación para la serie de películas sulfonadas representadas en la figura 4.2 y que corresponden a la sulfonación más suave.

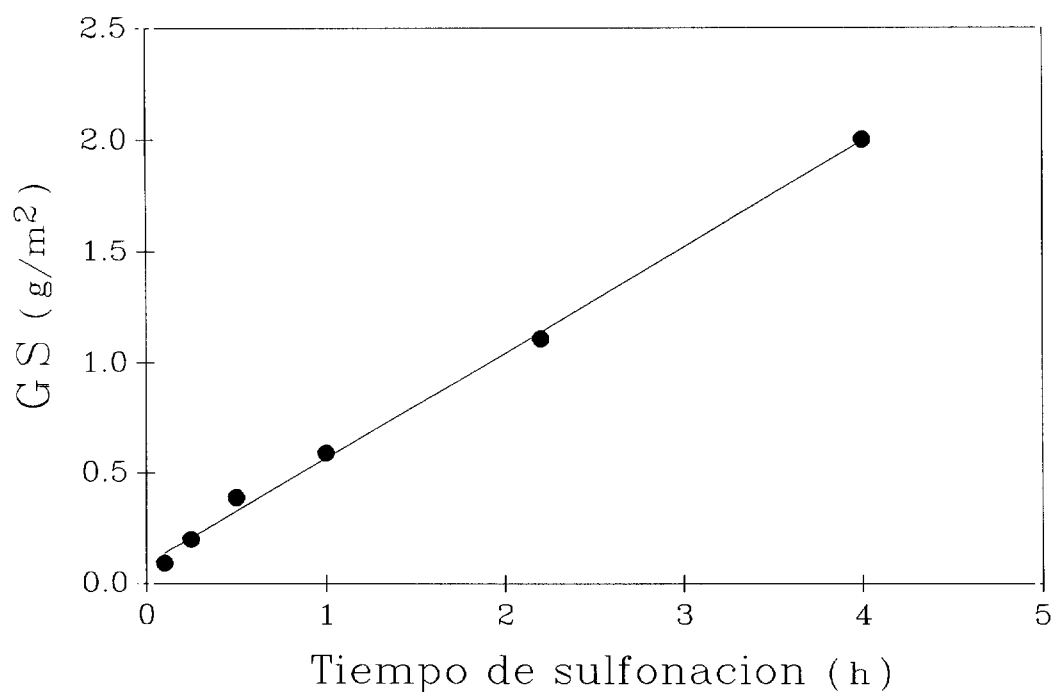


Figura 4.3. Grado de sulfonación superficial, GS, medido en películas de PE frente al tiempo de sulfonación.

El valor de GS para cada tiempo de sulfonación es la media aritmética de los valores GS de todas las películas tratadas simultáneamente un tiempo de sulfonación t_S . Se observa un crecimiento lineal de GS con t_S . Es interesante hacer notar que el GS así calculado para un t_S , tiene el mismo valor que la pendiente medida en la figura 4.2 para dicho t_S dividido por dos ya que en cada película hay dos caras sulfonadas.

a) DISCONTINUIDAD EN EL GRADO DE SULFONACION

En la figura 4.4 se representa el GS frente a t_S para las otras sulfonaciones realizadas con ácido sulfúrico fumante de mayor reactividad que el utilizado en la sulfonación de la figura 4.3. En este caso la diferente reactividad del sulfúrico resultó del empleo de un embudo de adición de diferente capacidad (1 l y 0.25 l). A mayor volumen del embudo, menor es la reactividad del ácido fumante transferido al matraz de reacción (fig. 4.1). Los valores de GS alcanzados para un tiempo t_S son tanto mayores cuanto mayor es la reactividad del ácido. En ambos casos se observa una discontinuidad en el crecimiento lineal de GS con t_S . Esta discontinuidad aparece cuando la película de PE ha alcanzado un grado de sulfonación mayor de $\approx 2\text{g/m}^2$ que corresponde a valores de $t_S \approx 0.45\text{h}$ y $t_S \approx 2\text{h}$. En el caso de la sulfonación mas suave (fig. 4.3) el máximo t_S utilizado fué de 4h para el que se obtuvo un $\text{GS} = 2\text{g/m}^2$, por lo que la discontinuidad podría situarse alrededor de las $\approx 5\text{h}$. Como puede verse en la figura 4.4, por encima de la transición, los puntos experimentales se alinean en sendas líneas rectas cuyas pendientes coinciden con las de las rectas observadas para $\text{GS} \leq 2\text{g/m}^2$.

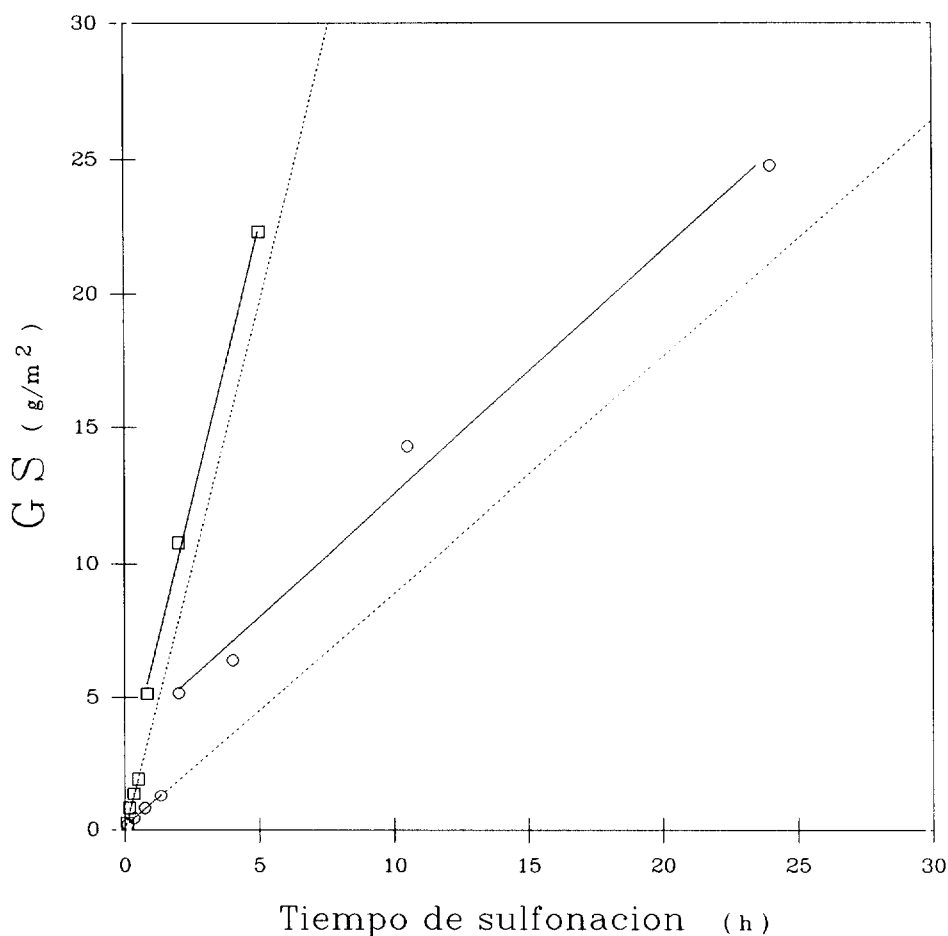


Figura 4.4. Grado de sulfonación, GS, medido en películas de PE expuestas a atmósferas de distinta riqueza de SO_2 , en función del tiempo de sulfonación.

4.1.2.2 Termogravimetría y discontinuidad en GS

Se hicieron análisis termogravimétricos de varias muestras de PES con distintos GS, midiendo la pérdida de peso hasta los 130°C, con objeto de estimar la hidratación de las mismas e investigar la discontinuidad observada en GS con el tiempo de sulfonación (fig. 4.4). Para ello, se han examinado por ATG muestras con $GS \leq 2 \text{ g/m}^2$ y con $GS \geq 2 \text{ g/m}^2$. En la figura 4.5 se representa la pérdida de peso hasta 130°C medida por ATG, referida a la unidad de área ($\Delta W_{\text{ATG}}/A$), frente al grado de sulfonación de la lámina, observándose una relación lineal entre ambas magnitudes, con una pendiente única para las láminas correspondientes a las dos sulfonaciones. La ecuación de la recta definida por estos puntos es:

$$\Delta W_{\text{ATG}}/A = 0.332GS - 0.116 \text{ (coeficiente de correlación lineal 0.9998)}$$

Así pues, del valor de la pendiente (0.332) se deduce que cada muestra sulfonada pierde, al calentarla hasta 130°C, alrededor de un tercio del peso que ganó en la sulfonación, este valor coincide bastante bien con el contenido de agua en estas muestras revelado por XPS (2-3 moléculas por grupo sulfónico). Esto supone que el aumento de peso debido estrictamente a la introducción del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ en las muestras de PE tras la sulfonación es 2/3 del valor que se ha llamado GS.

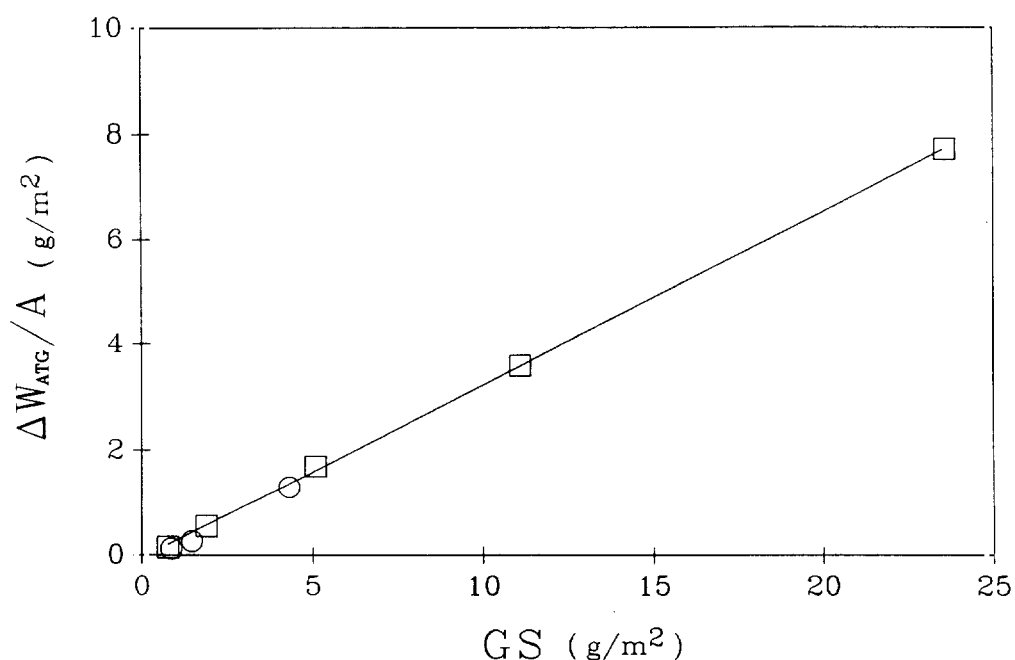


Figura 4.5. Correlación entre la pérdida de peso (ATG) por unidad de área y el grado de sulfonación de muestras PES. Los símbolos \square y \circ corresponden a muestras PES sulfonadas en atmósferas con distinta riqueza en SO_3 (ver fig. 4.4).

En la figura 4.6 se representa la pérdida de peso referida al área frente al tiempo de sulfonación para las muestras de la sulfonación mas intensa.

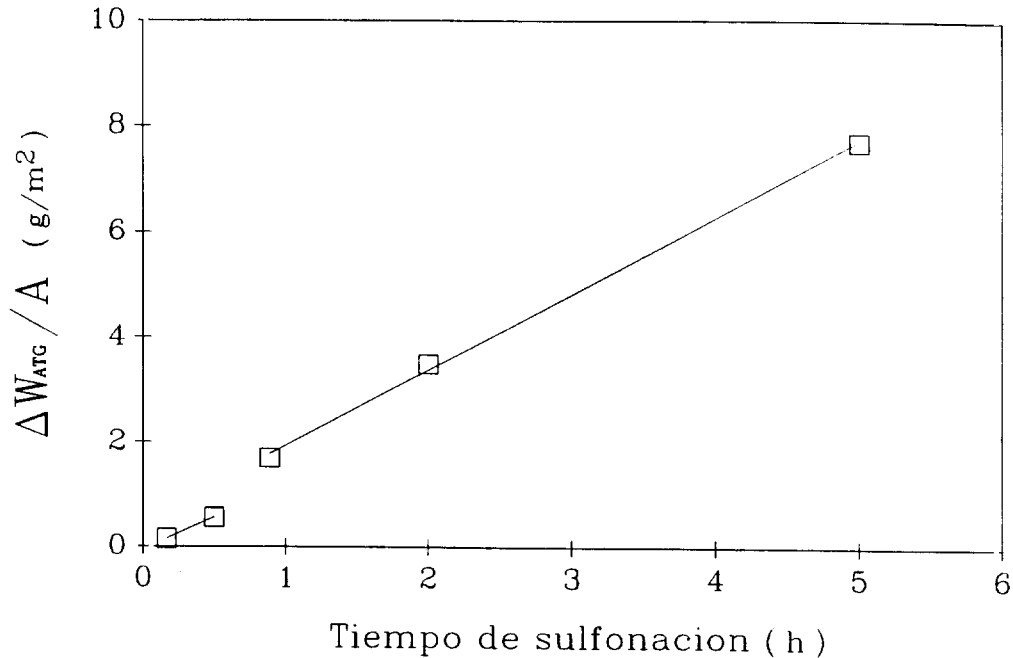


Figura 4.6. Variación de la pérdida de peso (ATG) por unidad de área de láminas PES con el tiempo de sulfonación.

Los datos reproducen una discontinuidad semejante a la observada al representar GS frente al tiempo de sulfonación (fig. 4.4). Las parejas de puntos definen rectas casi paralelas entre sí y desplazadas $\approx 1\text{g/m}^2$. Este desplazamiento es lógicamente $1/3$ del valor de la discontinuidad observada al representar GS frente a t_S ($\approx 3\text{g/m}^2$). Estos resultados indican que hasta $GS \approx 2\text{g/m}^2$ se produce una sulfonación gradual de las muestras de PE en función de t_S , acompañándose la fijación de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ de ≈ 2 moléculas de agua. Alrededor de $GS \approx 2\text{g/m}^2$ se produce un brusco aumento de GS desde $\approx 2\text{g/m}^2$ a $\approx 5\text{g/m}^2$, pero se mantiene el grado de hidratación de los grupos sulfónico (≈ 2 moléculas de agua por grupo). Tras la discontinuidad GS vuelve a aumentar a la misma velocidad que antes de la transición, manteniéndose siempre la relación de ≈ 2 moléculas de agua por grupo sulfónico.

4.1.2.3 Espesor de la capa sulfonada

La posibilidad de análisis semicuantitativo (EDX), acoplada a esta técnica ha permitido determinar la penetración de los grupos sulfónico en el PES, haciendo los perfiles del S en las muestras. Sin embargo la sensibilidad de esta técnica no permite hacer medidas para $GS < 1\text{g/m}^2$. En la figura 4.7 se observan varios perfiles correspondientes a la señal de azufre.

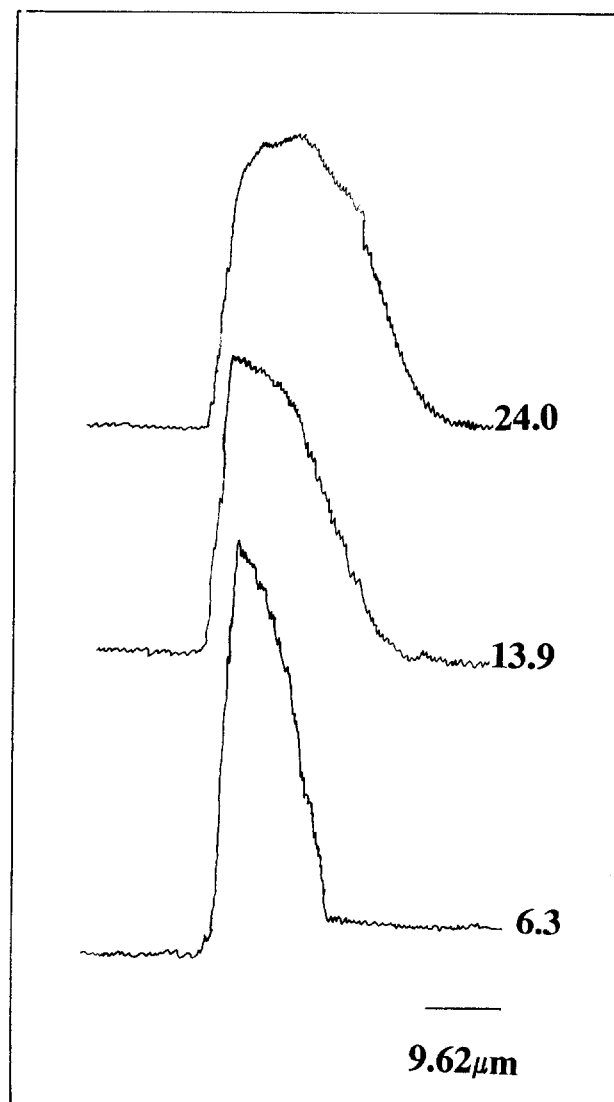


Figura 4.7. Perfiles SEM-EDX de la señal de azufre en cortes de láminas PES de diferentes grados de sulfonación.

En la figura 4.8 se representa la penetración de los grupos sulfónico frente al GS, aparecen también representados los valores de espesor de capa sulfonada calculados por espectroscopía infrarroja (ver 4.1.2.4).

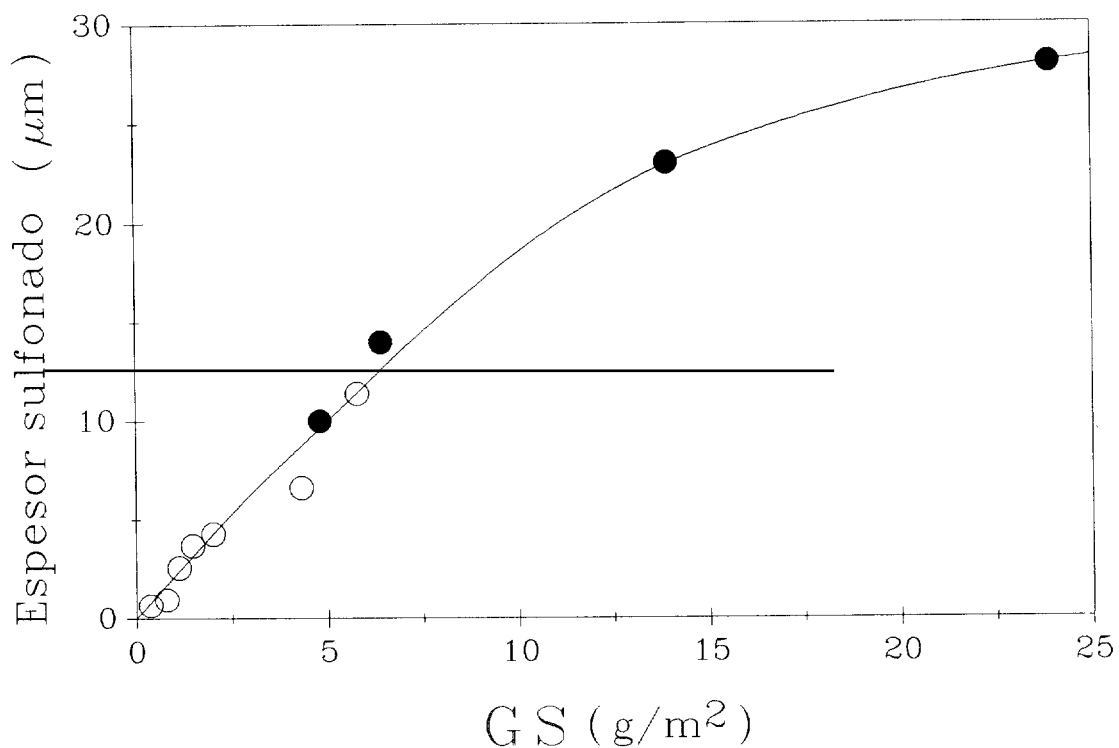


Figura 4.8. Variación del espesor de la capa sulfonada, determinada mediante FTIR (○) y SEM-EDX (●), con el grado de sulfonación de muestras PES.

4.1.2.4 Espectros infrarrojos. Coeficientes de absorción

En la figura 4.9 aparecen los espectros de infrarrojos de películas de PE (espesor $\approx 120\mu\text{m}$) (a), y de películas PES antes (b) y después de tratar con NaOH (PESNa) (c), del mismo espesor y $\text{GS}=2\text{g/m}^2$.

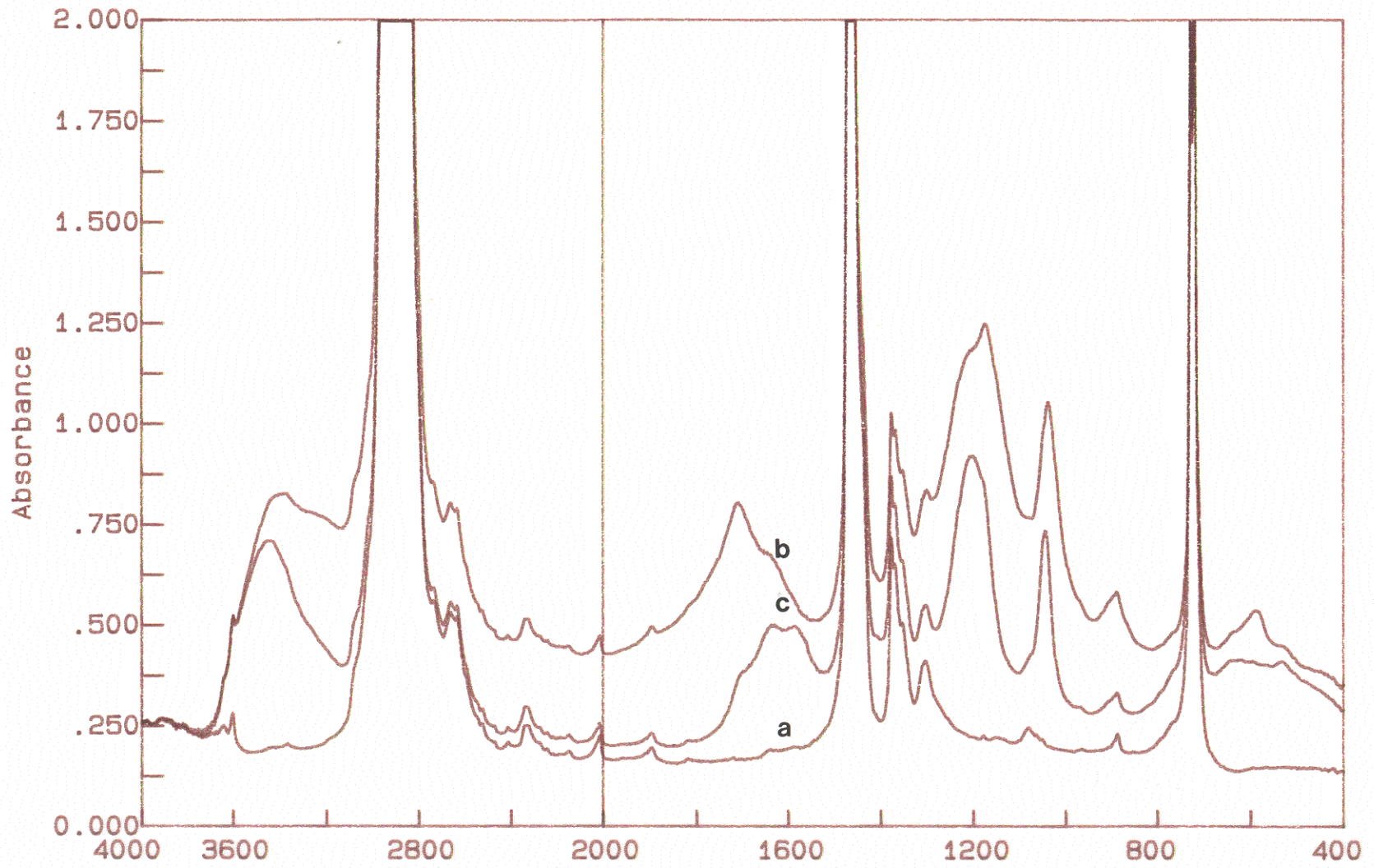


Figura 4.9. Espectros FTIR de muestras PES ($GS \approx 2g/m^2$) antes (b) y después (c) de la neutralización con NaOH 0.1N. El espectro a corresponde a polietileno.

Las bandas dominantes en los espectros de la figura 4.9 son las del PE $\approx 2900\text{cm}^{-1}$, $\approx 1470\text{cm}^{-1}$ y $\approx 730\text{-}720\text{cm}^{-1}$. Aparecen otras bandas menos intensas características del PE: banda a 1378cm^{-1} asociada a los grupos metilo, bandas a $1360\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ y 1300cm^{-1} atribuidas a las secuencias metilénicas con conformaciones diferentes a la conformación trans-planar de los grupos $-\text{CH}_2-$ (19,20). El estudio de la absorción de estas bandas (región $1400\text{-}1320\text{cm}^{-1}$) en los espectros de muestras de PE y de PES con $\text{GS} \leq 2\text{g/m}^2$ reveló que no se producen cambios apreciables con la sulfonación.

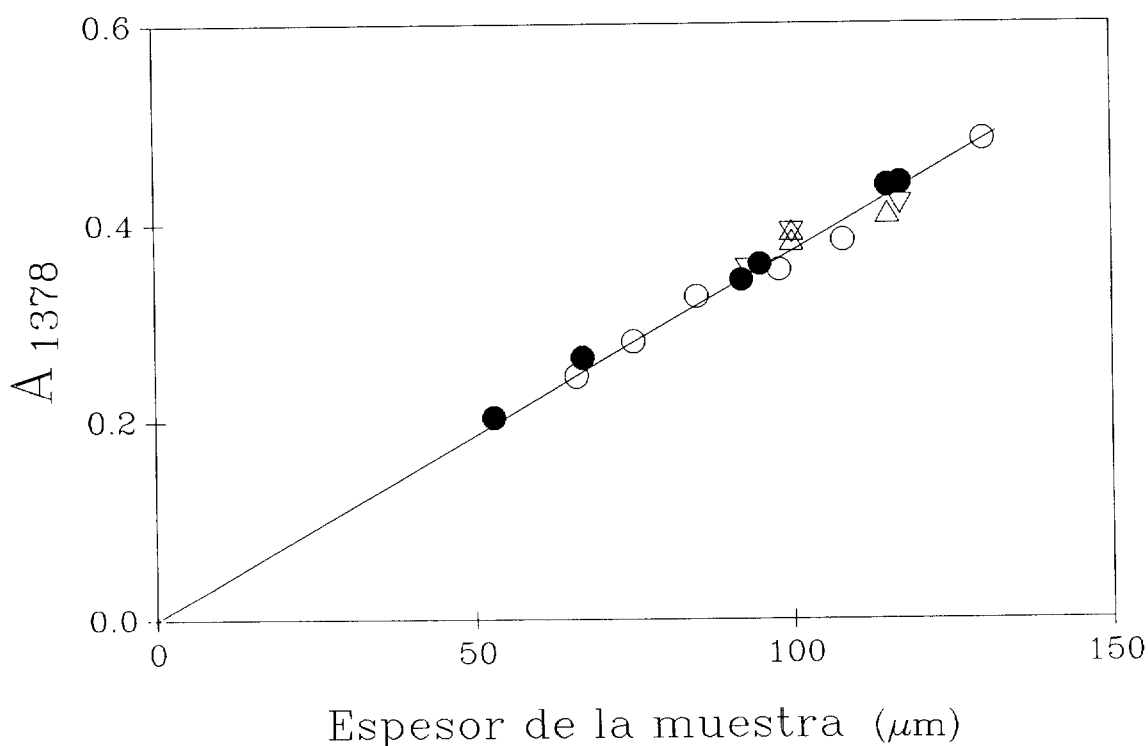


Figura 4.10. Variación de la absorbancia de pico de la banda a 1378cm^{-1} con el espesor de la película de diferentes tipos de muestras: PE (○), PES (●), PESNa (Δ) y PES tratado con FeCl_3 , 0.33M durante 1h (▽).

En la figura 4.10 se representa la absorbancia de pico de la banda de 1378cm^{-1} frente al espesor de la película utilizada de muestras de PE, PES, PES tratado en disolución de NaOH y PES tratado en disolución de FeCl_3 . Se observa que la variación es perfectamente lineal en todos los tipos de muestras, con una pendiente de 37cm^{-1} . A partir de este valor, se puede derivar un grado de ramificación $\approx 3\text{-CH}_3/100\text{C}$ para el PE usado (21). Sin embargo, el doblete a $730\text{-}720\text{cm}^{-1}$ característico de la estructura cristalina de PE y que está asociado a la vibración rocking de las secuencias metilénicas con conformación trans dentro de los cristales

(22), sí se ve modificado a medida que progresa la sulfonación. Del análisis cuantitativo de este doblete en muestras de PE de espesor conocido se obtiene una dependencia lineal entre la absorbancia integrada ($760-680\text{cm}^{-1}$) del doblete y el espesor de la película, ver figura 4.11. La ecuación de la recta es:

$$A_{(760-680\text{cm}^{-1})} = 0.2946e + 3.359 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

donde e es el espesor de la película. Midiendo $A_{(760-680\text{cm}^{-1})}$ en los espectros de muestras de PES de espesor conocido se puede calcular el espesor correspondiente según la anterior ecuación. La diferencia entre ambos valores, medido y derivado, proporciona el espesor medio de penetración de grupos sulfónico en la película. En la figura 4.8 se han representado estos valores calculados (sólo para $\text{GS} < 6\text{g/m}^2$), junto con los valores de penetración de azufre medidos por microscopia (para $\text{GS} > 5\text{g/m}^2$), se observa que el acuerdo en las medidas comunes es bueno.

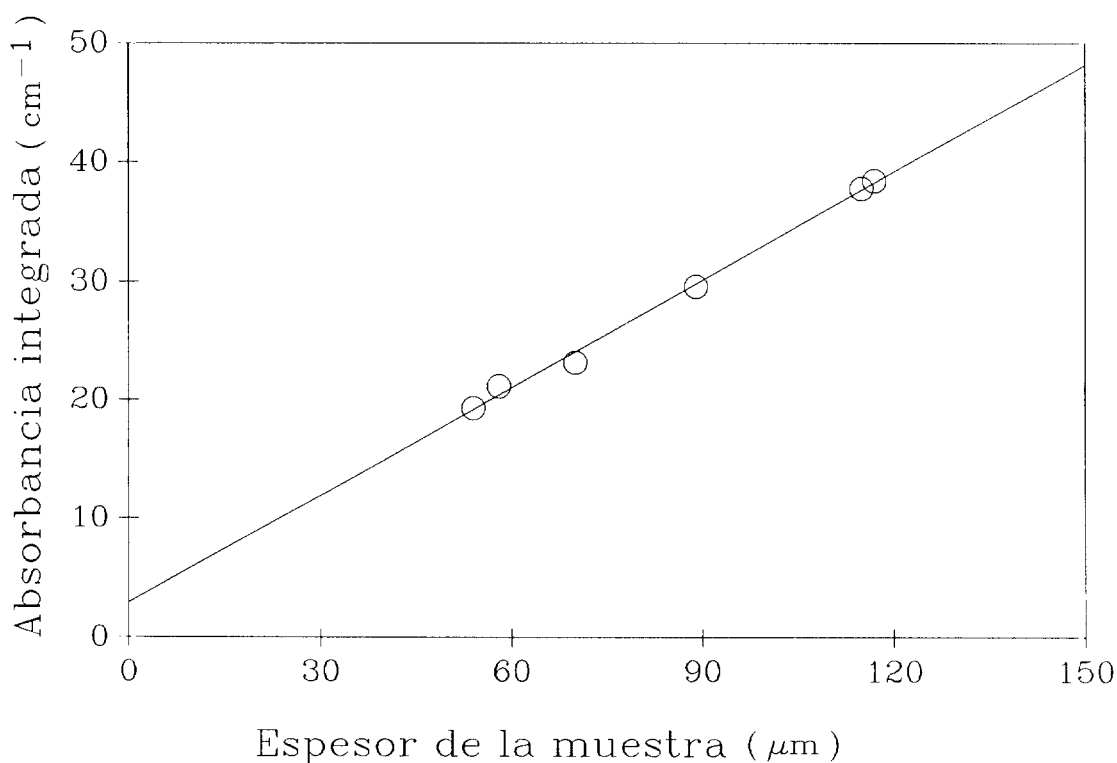


Figura 4.11. Variación de la absorbancia del doblete a $730-720\text{cm}^{-1}$ en los espectros de películas de PE de diferente espesor.

El estudio de las películas de PES mediante espectroscopía infrarroja ha proporcionado una información muy interesante para su caracterización. Los espectros de transmisión de las muestras con $GS \approx 0-2 \text{ g/m}^2$ se han utilizado para realizar un análisis cuantitativo que ha permitido la determinación de los coeficientes de absorción infrarroja de las bandas asociadas al grupo sulfónico. Las muestras con valores mayores de GS ($\geq 6 \text{ g/m}^2$) no son válidas para su estudio por transmisión. Desafortunadamente la discontinuidad observada en el GS (fig. 4.4) nos ha privado de muestras con GS entre $2-5 \text{ g/m}^2$. Ocasionalmente se han investigado los espectros de muestras con $GS \approx 5 \text{ g/m}^2$ (ver mas adelante).

En la figura 4.12 se recogen los espectros de láminas de PES (espesor $\approx 100-120 \mu\text{m}$) con diferentes valores de GS ($0-2 \text{ g/m}^2$). Se observa claramente como van apareciendo gradualmente las bandas asociadas a los grupos sulfónico y a la presencia de agua en estas muestras (23). Destaca la aparición de un doblete en la zona de 1200 cm^{-1} con máximo a 1178 cm^{-1} que está relacionado con el modo vibracional de la tensión asimétrica en el grupo $-\text{SO}_3^-$ y que aparece desdoblado o no en función del entorno mas o menos simétrico en que se encuentre el grupo sulfonato (24). La banda a 1040 cm^{-1} se asigna a la tensión simétrica del grupo $-\text{SO}_3^-$ (25,26) y la banda débil a $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ a la tensión C-S. Las bandas a $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$, 1650 cm^{-1} y 900 cm^{-1} se asocian a la presencia de agua en estas muestras.

Con objeto de examinar las bandas sensibles al agua y comprobar si se produce alguna oxidación de las muestras durante la sulfonación, se han examinado los espectros de muestras de PES neutralizadas con NaOH, PESNa. En la figura 4.13 aparecen los espectros de infrarrojos en la región espectral de $2000-400 \text{ cm}^{-1}$ de una película de PES ($GS = 1.11 \text{ g/m}^2$) (a) y PESNa (de igual GS) tras sustraer la contribución de PE (b) y del compuesto molecular n-heptano sulfonato sódico (c) (en KBr), para su comparación. En el espectro del PES se observa una banda ancha compuesta alrededor de $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ que tras la neutralización se desplaza hacia menores frecuencias y pierde intensidad. Esta banda compuesta está relacionada con los modos de deformación (de tijera) de las moléculas de agua asociadas al grupo sulfónico de forma fuerte (componente a $\approx 1710 \text{ cm}^{-1}$) y de forma mas débil (componente a $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$). Esta componente de menor frecuencia se corresponde con la banda que presenta el espectro del H_2O . La diferente interacción de la moléculas de H_2O con el grupo SO_3^- antes y después de llevar a cabo la neutralización se refleja también en la variación en la banda de absorción en la zona de altas frecuencias $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ (ver figura 4.9). Por tanto, es interesante señalar que no se produce oxidación apreciable de la muestra en el proceso de sulfonación como podría inferirse de la presencia en el espectro de la banda a $\approx 1710 \text{ cm}^{-1}$ (valor característico del modo de tensión del grupo C=O) (27).

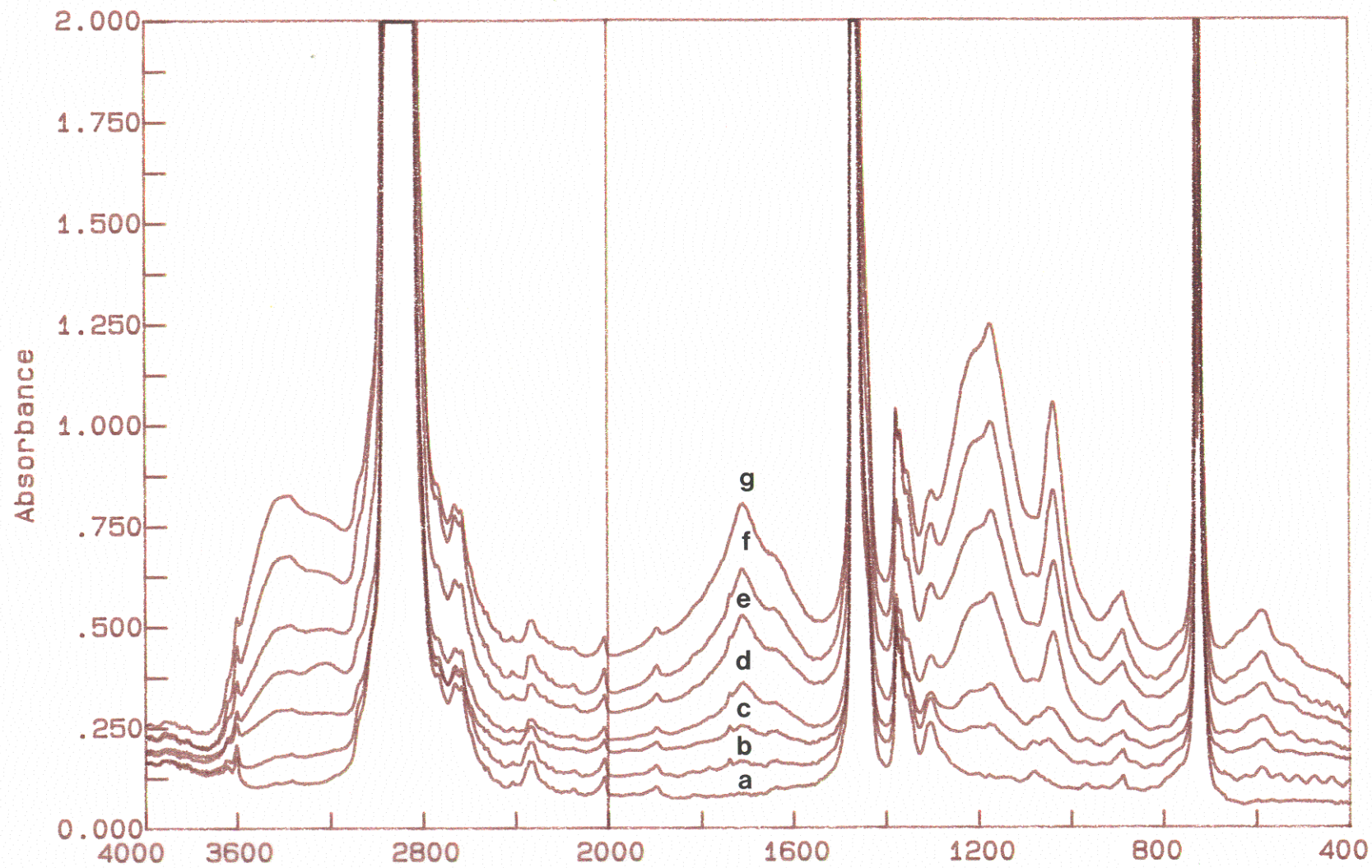


Figura 4.12. Espectros FTIR de muestras PES con diferente grado de sulfonación (g/m^2): a:0, b:0.08, c:0.20, d:0.38, e:0.80, f:1.00, g:2.0.

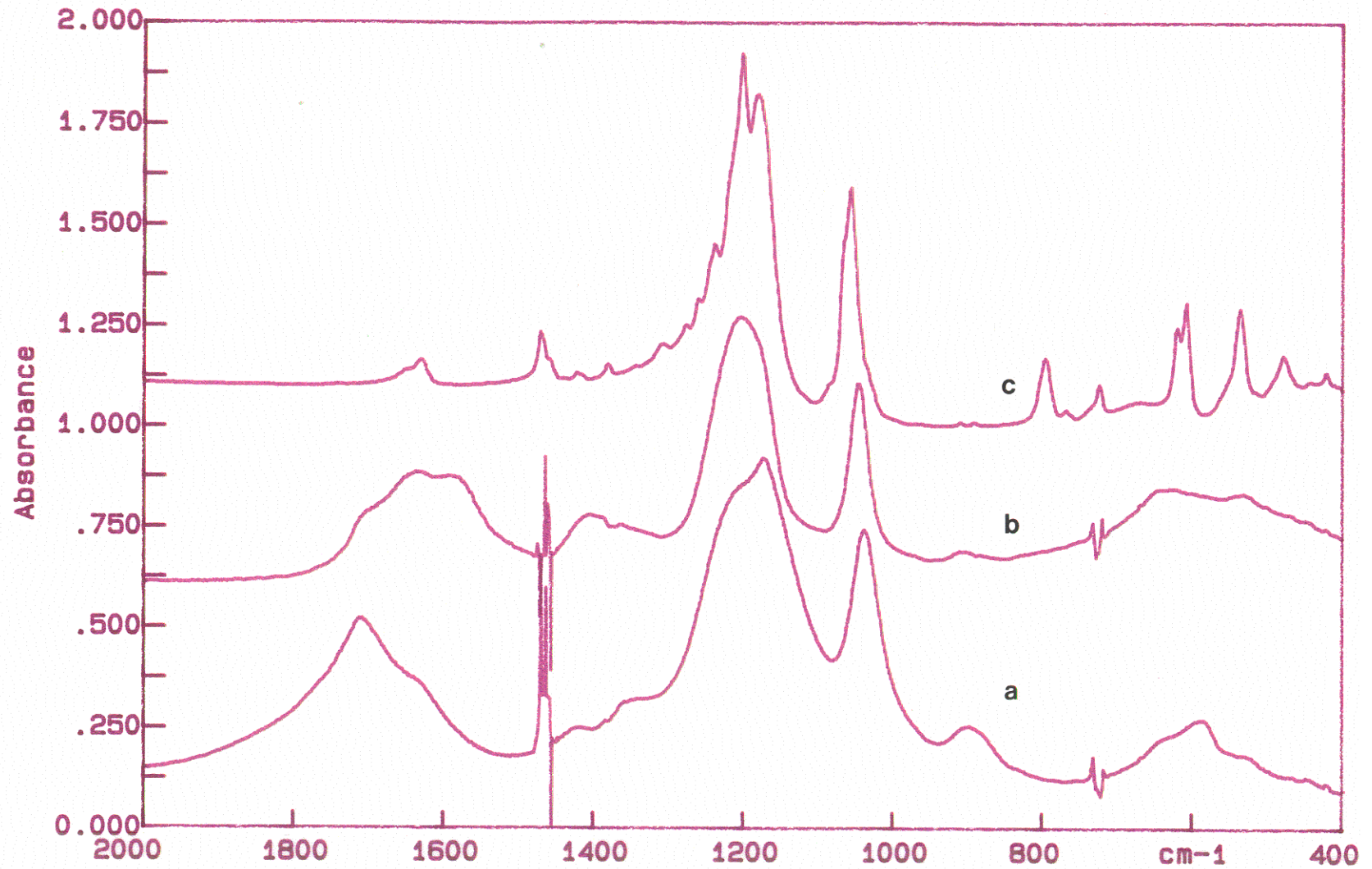


Figura 4.13. Espectros FTIR de láminas PES antes (a) y después de neutralizar con NaOH 0.1N PESNa (b) tras sustraer la contribución de PE. El espectro c corresponde a n-heptano sulfonato sódico (en KBr).

Se ha realizado el análisis cuantitativo para las bandas a $\approx 1710\text{cm}^{-1}$, $\approx 1178\text{cm}^{-1}$ y $\approx 1040\text{cm}^{-1}$ observadas en los espectros originales de PES. La línea de base usada para los cálculos conecta los dos puntos de mínima absorbancia para cada banda. Estos puntos de absorbancia mínima se han mantenido fijos para cada banda: $1870\text{-}1552\text{cm}^{-1}$, $1282\text{-}1088\text{cm}^{-1}$, $1088\text{-}970\text{cm}^{-1}$ para el PES, $1810\text{-}1534\text{cm}^{-1}$, $1280\text{-}1100\text{cm}^{-1}$, $1100\text{-}970\text{cm}^{-1}$ para el PESNa.

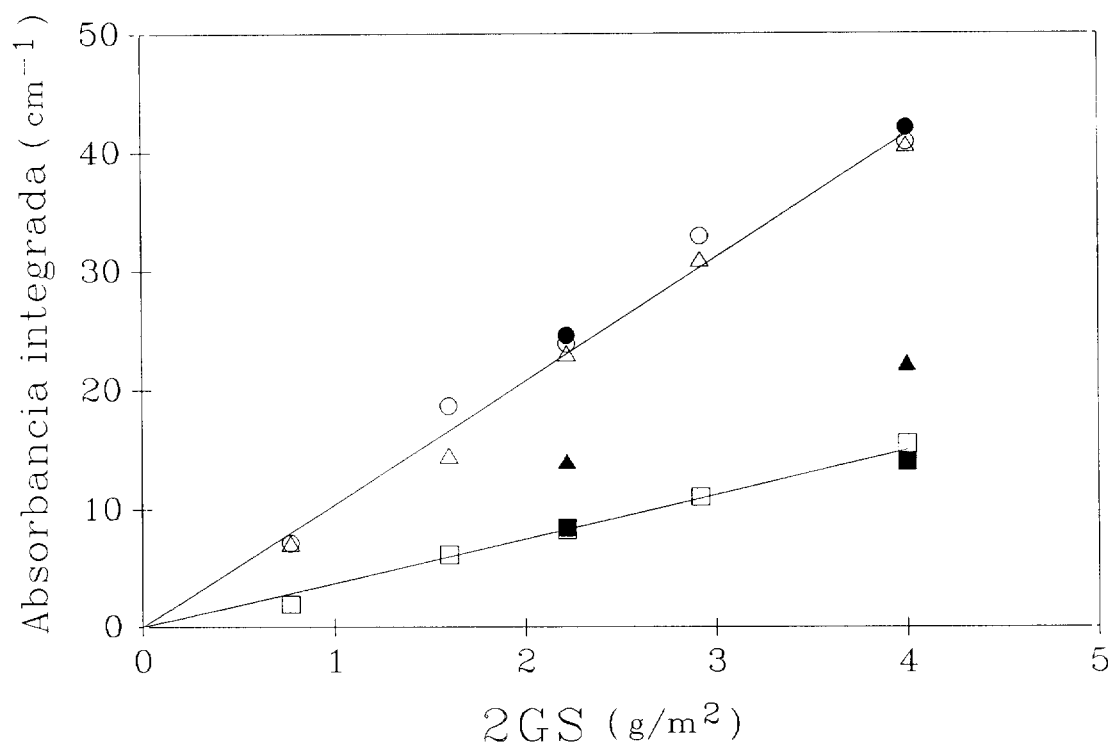


Figura 4.14. Variación con GS de la absorbancia en los espectros de PES (símbolos vacíos) y PESNa (símbolos llenos) de las bandas a $\approx 1710\text{cm}^{-1}$ (Δ), 1178cm^{-1} (\circ) y 1040cm^{-1} (\square).

En la figura 4.14 se representa la absorción integrada para las tres bandas investigadas, frente a dos veces el GS (ya que las películas se examinaron por transmisión). El valor de la absorción integrada para las bandas a $\approx 1710\text{cm}^{-1}$ y $\approx 1178\text{cm}^{-1}$ es muy parecido. Se observa un comportamiento lineal para las tres bandas y especialmente bueno para la banda de 1040cm^{-1} . Los valores obtenidos para dos muestras de PESNa también están representados en la figura 4.14 (símbolos llenos). Mientras que las absorciones integradas de las bandas a $\approx 1178\text{cm}^{-1}$ y 1040cm^{-1} apenas se modifican, la de la banda a 1710cm^{-1} (asociada a la presencia de H_2O) sufre una disminución del 40% aproximadamente.

En la figura 4.15 se representa la absorbancia de pico para la banda a 1040cm^{-1} frente 2GS, observándose también una excelente dependencia lineal.

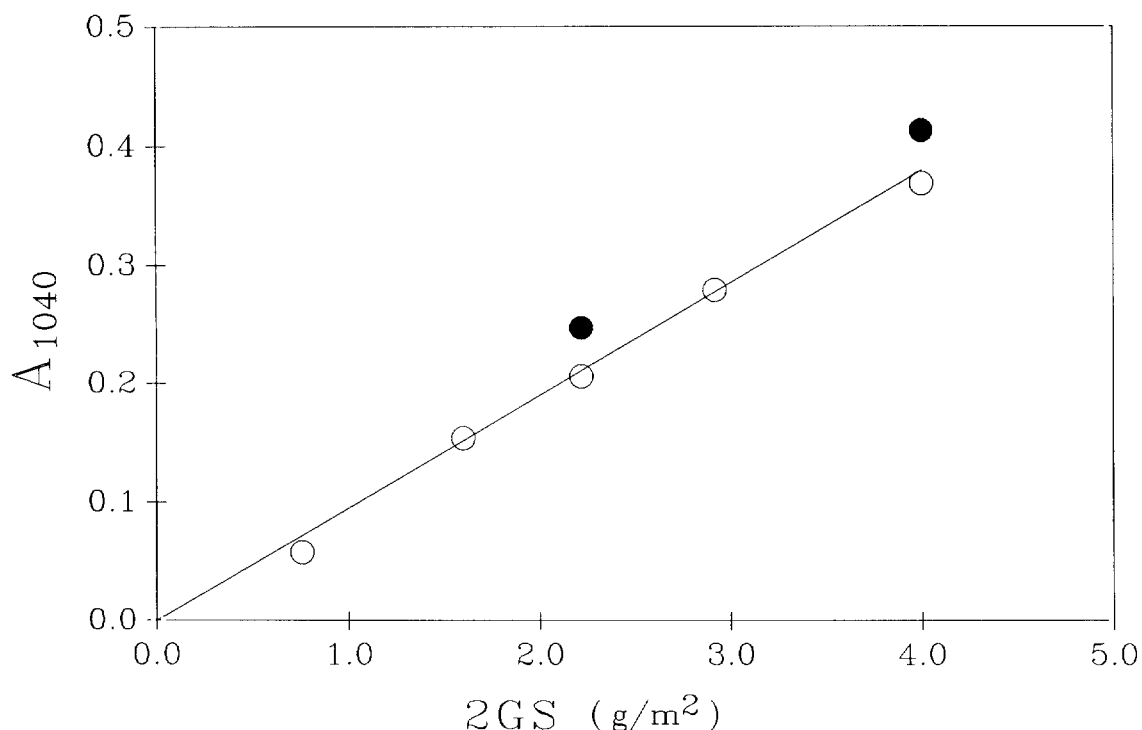


Figura 4.15. Variación de la absorbancia de pico de la banda a 1040cm^{-1} en los espectros de PES (O) y PESNa (●) con el GS.

Los coeficientes de absorción infrarroja obtenidos de las pendientes de estas figuras 14 y 15 son:

$$K_{(1282-1088)} = 10.25 \cdot 10^4 \text{cm/g}$$

$$K_{(1088-970)} = 3.79 \cdot 10^4 \text{cm/g}$$

$$K_{1040} = 925 \text{cm}^2/\text{g}$$

Posteriormente se recalcularon estos coeficientes de absorción a partir de los espectros de PES después de sustraer la contribución de PE (espectro **a** de la fig. 4.13). En estos espectros diferencia se modificó notablemente el intervalo de integración y línea de base para la banda a $\approx 1178\text{cm}^{-1}$. Los nuevos valores son $K_{(1320-1084)} = 16.06 \cdot 10^4 \text{cm/g}$, $K_{(1084-956)} = 4.54 \cdot 10^4 \text{cm/g}$ y $K_{1044} = 1023 \text{cm}^2/\text{g}$.

En cuanto al estudio por espectroscopía de infrarrojos de muestras sulfonadas con $\text{GS} > 2\text{g/m}^2$, tan solo pudieron investigarse dos muestras con $\text{GS} = 4.32\text{g/m}^2$ y $\text{GS} = 5.78\text{g/m}^2$. Los valores de la absorbancia integrada para estas muestras aparecen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Absorbancia integrada (cm^{-1}) medida en los espectros PES con $\text{GS} > 2\text{g}/\text{m}^2$. Entre paréntesis el valor calculado a partir de K.

GS	$A_{(1950-1530)}$	$A_{(1296-1082)}$	$A_{(1082-970)}$
4.32	124.2(88.6)	124.1(88.6)	36.2(32.8)
5.78	184.6(118.5)	saturación	66.9(43.8)

Estos valores observados son muy superiores a los derivados a partir de la figura 4.14 (valores entre paréntesis), utilizando los valores de K. Esto indica que para $\text{GS} > 2\text{g}/\text{m}^2$ el coeficiente de absorción de estas bandas varía, como resultado de la mayor interacción entre grupos sulfónico próximos, ya que a partir de $\text{GS} > 2\text{g}/\text{m}^2$ se produce la saturación de la superficie de PE por grupos sulfónico (ver resultados de XPS). De esta forma se pone de manifiesto, también por espectroscopía de infrarrojos, un diferente comportamiento de las muestras PES con GS menores y mayores de $\approx 2\text{g}/\text{m}^2$, que corresponde a la discontinuidad observada en GS frente a t_s (figura 4.4).

4.1.2.5 Estudio de la superficie mediante XPS

a) ENERGÍAS DE LIGADURA Y ANCHURA DE SEÑALES

Se analizaron por espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X, (XPS), varias láminas de PES, en un amplio rango de GS ($0-13\text{g}/\text{m}^2$). A fin de obtener los valores de energía de ligadura (BE), para los elementos químicos presentes en la superficie de las películas sulfonadas, se utilizó oro como patrón interno (línea $\text{Au}_{4f7/2}$ con $\text{BE} \approx 83.8\text{eV}$). Una pequeña área de las muestras ($\approx 0.2\text{cm}^2$) se metalizó con oro por sputtering. Los espectros de estas muestras presentan sorprendentemente, para el azufre dos líneas a $\approx 168.2\text{eV}$ y $\approx 161.6\text{eV}$, correspondientes a S(VI) y a S(II) respectivamente. Por el contrario, los espectros de las muestras PES sin metalizar sólo presentan la línea correspondiente al S(VI). Por tanto, la señal asociada a S(II) presente en los espectros de muestras PES metalizadas con oro, debe haberse originado por una reducción del S(VI) en la muestra original. Es interesante señalar que la aleación utilizada para la metalización era de Au/Pd 80/20 y que debe ser el Pd el responsable de este fenómeno. Ya que la señal C_{1s} en los espectros de las muestras de PES metalizadas

apenas si presentaba variaciones (sólo un ligero ensanchamiento tras la metalización), se midió la energía de ligadura del nivel C_{1s} en las muestras metalizadas. Se observó que la BE del C_{1s} es independiente del GS y vale 284.1eV, valor que se tomó como patrón interno para medir las energías de ligadura de los niveles S_{2p} y O_{1s} en los nuevos espectros obtenidos en muestras sin metalizar.

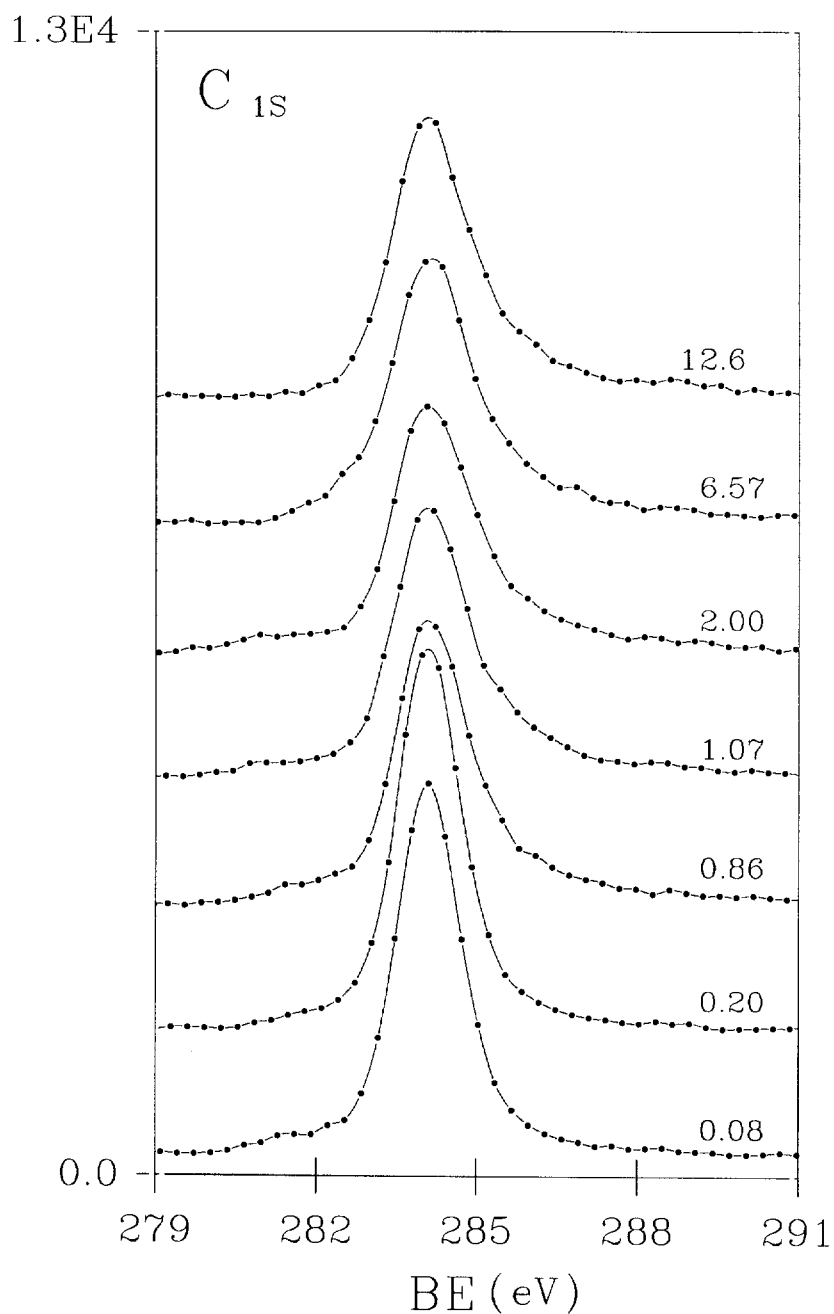


Figura 4.16. Espectros fotoelectrónicos del nivel C_{1s} de muestras PES con diferente GS (g/m^2). Todos los espectros están normalizados a diez acumulaciones.

En la tabla 4.2 se recogen los valores de las energías de ligadura medidas para el PE ($GS=0\text{g/m}^2$) y para varias muestras PES. El valor de la BE para el C_{1s} en el PE es mucho bajo que para el PES, lo cual es lógico dado que los carbonos directamente unidos o rodeados de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, que son atractores de electrones, presentan una densidad electrónica menor respecto de los carbonos del PE. La intensidad y forma de la señal C_{1s} puede verse en la figura 4.16 para muestras con distinto valor de GS. El área de estas señales está normalizada a 10 acumulaciones.

Tabla 4.2. Energías de ligadura (eV) de señales XPS de muestras PES con diferentes grados de sulfonación GS (g/m^2).

GS	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}
0	283.3	---	---
0.08	284.1	531.3	168.0
0.20	"	532.0	168.4
0.86	"	532.1	168.5
1.07	"	531.9	168.3
2.00	"	532.0	168.4
6.57	"	531.9	167.9
12.62	"	531.8	168.3

El valor de la BE para el S_{2p} fluctúa entre 167.9-168.5eV (tabla 4.2), para los distintos GS investigados. Dichos valores de BE corresponden a S(VI), que es como se presenta el azufre en el grupo sulfónico. La intensidad y forma de la señal S_{2p} normalizada a 10 acumulaciones puede verse en la figura 4.17.

La BE para el O_{1s} es de 531.3-532.2eV. Este valor indica que los oxígenos presentes en las muestras son menos ricos en electrones que el O(II) ($BE\approx 530\text{eV}$), correspondiendo probablemente a oxígeno en grupos hidroxilo. Esta interpretación es consistente con el grado de hidratación de las muestras detectado por ATG y FTIR (ver 4.1.2.2 y 4.1.2.4). La intensidad y forma de las señales O_{1s} en función de GS puede verse en la figura 4.18 donde las señales también están normalizadas a 10 acumulaciones.

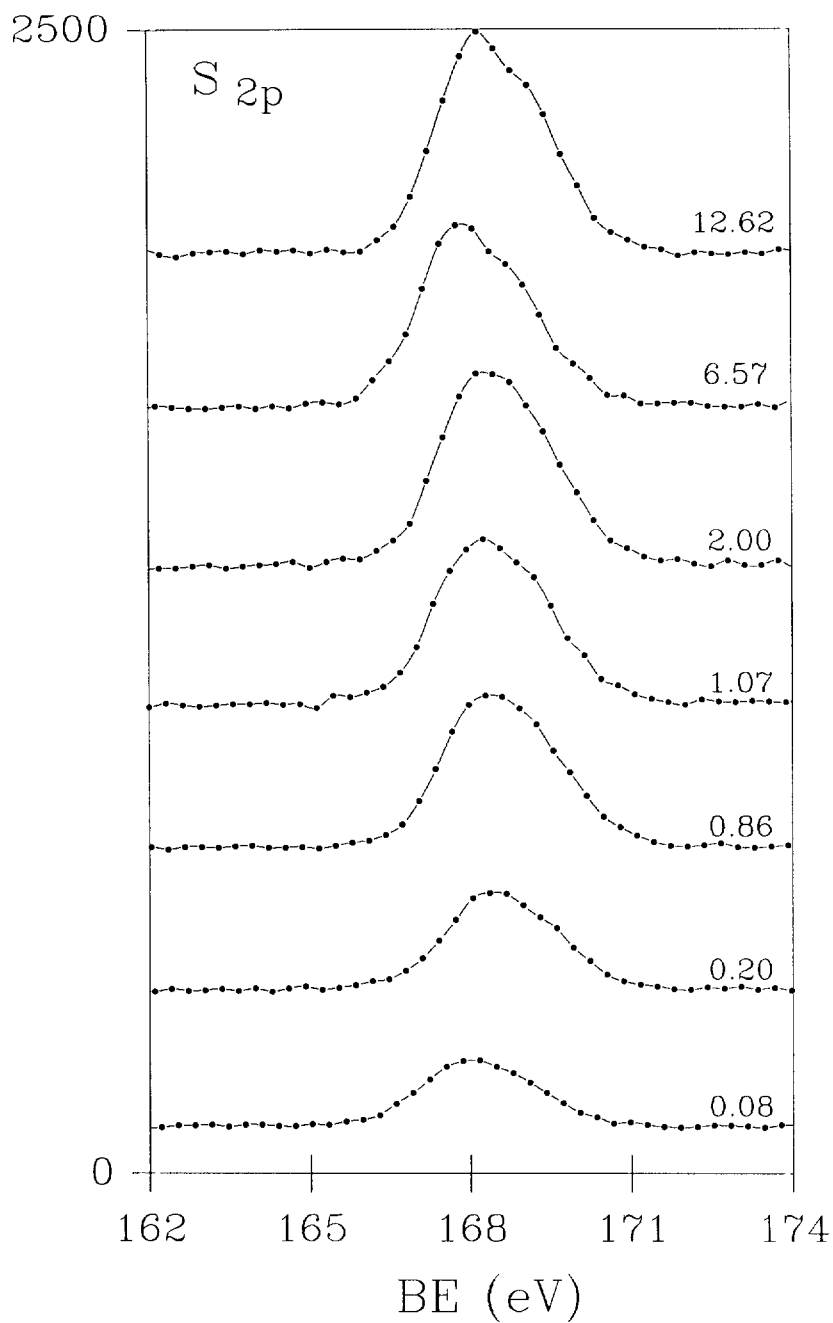


Figura 4.17. Espectros XPS del nivel S_{2p} para muestras PES con diferente grado de sulfonación (g/m^2). Todos los espectros están normalizados a diez acumulaciones.

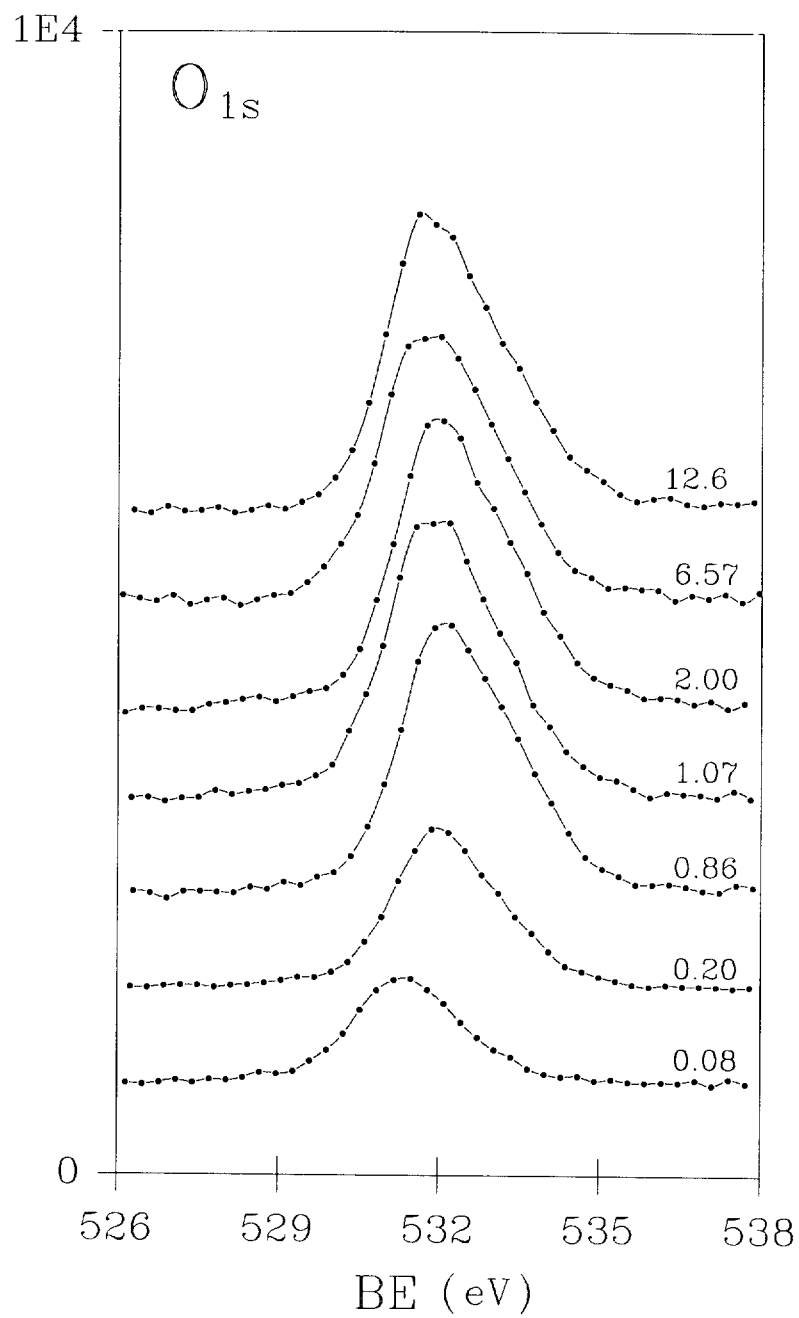


Figura 4.18. Espectros XPS del nivel O_{1s} para muestras PES con diferente grado de sulfonación (g/m^2). Todos los espectros están normalizados a diez acumulaciones.

En la tabla 4.3 se recogen los valores de las anchuras de pico medidas a mitad de altura (FWHM). Para C_{1s} se observa un aumento de los valores FWHM con el GS, variando desde 1.23eV ($GS=0g/m^2$) hasta 1.73eV ($GS=12.62g/m^2$). En la figura 4.16 se aprecia que el ensanchamiento de las señales C_{1s} se debe a una creciente asimetría en el lado de altas energías. Esta asimetría debe ser atribuida a la fracción de átomos de carbono unidos directamente a los grupos sulfónico que son los mas desactivados electrónicamente. En el caso de O_{1s} se observa un ligero incremento de los valores FWHM (2.28-2.55eV) con el GS, mientras que la señal S_{2p} se estrecha ligeramente (2.46-2.34eV).

Tabla 4.3. Anchura de las señales a mitad de altura FWHM (eV) de muestras PES con diferente GS (g/m^2).

GS	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}
0	1.23	--	--
0.08	1.42	2.28	2.46
0.20	1.39	2.29	2.40
0.86	1.62	2.46	2.46
1.07	1.67	2.50	2.45
2.00	1.75	2.53	2.45
6.57	1.76	2.55	2.34
12.62	1.73	2.53	2.34

b) RELACIONES ATOMICAS EN LA SUPERFICIE

En la tabla 4.4 se muestran las relaciones atómicas superficiales encontradas para estas muestras. Estas relaciones se determinan a partir de la intensidad de la señal normalizada al número de acumulaciones y corregida por el factor de sensibilidad de cada señal ($C_{1s}=0.25$, $S_{2p}=0.54$, $O_{1s}=0.66$) (28). La relación atómica S/C aumenta con GS, como es de esperar, observándose que para GS pequeños ($\leq 1g/m^2$) el número de átomos de carbono por grupo sulfónico varía de 40 a 15. Para valores de $GS > 2g/m^2$ la relación S/C casi se estabiliza, y para $GS = 12.6g/m^2$ hay 12 carbonos por cada azufre. Este resultado sugiere que a partir de un GS de $1-2g/m^2$ la superficie de PE comienza a saturarse con grupos sulfónico, llegándose a un valor máximo de unos 8 grupos sulfónico por cada 100 átomos de carbono, como puede verse en la figura 4.19. La relación atómica O/S es mayor que 3 lo que indica la presencia de moléculas de H_2O asociadas a los grupos sulfónico que son muy higroscópicos (2-3 moléculas de H_2O por grupo).

Tabla 4.4. Relaciones atómicas obtenidas en las muestras PES con diferente GS (g/m^2).

GS	S/C	O/S
0.08	0.025	5.07
0.20	0.034	5.41
0.86	0.062	6.01
1.07	0.065	5.91
2.00	0.069	5.20
6.57	0.083	5.02
12.62	0.084	4.92

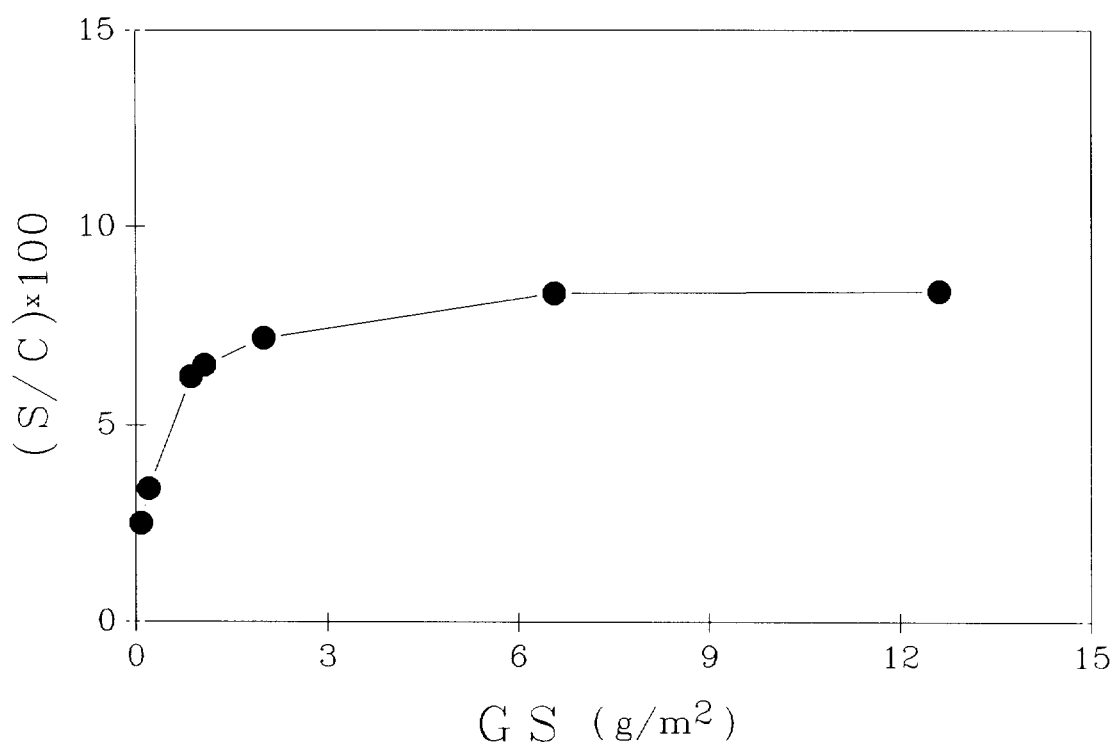


Figura 4.19. Variación en el porcentaje superficial de átomos de azufre respecto de los de carbono en muestras PES con diferentes GS.

4.2 Sulfonación de poliestireno

El poliestireno (PS): $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$ es un polímero amorfo por lo general, soluble en muchos disolventes orgánicos y relativamente estable al ataque químico. La cadena principal es la del polietileno, en la que de cada dos unidades $-\text{CH}_2-$ una lleva un anillo aromático como sustituyente, lo que le confiere el carácter amorfo y su peculiar reactividad (29).

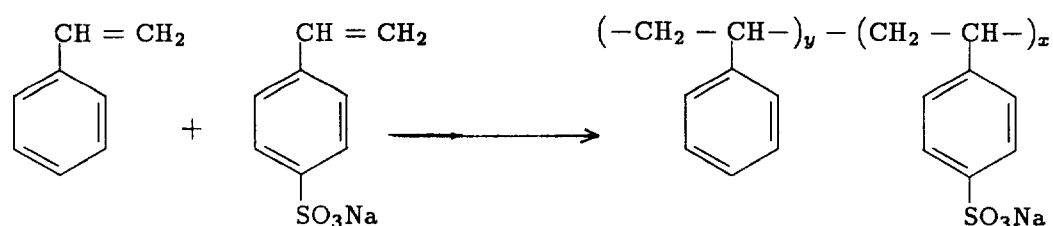
Con objeto de disponer de una matriz polimérica homogéneamente sulfonada y con un grado de sulfonación variable y controlado se ha procedido:

- a) a la síntesis química de poliestireno sulfonado (PSS).
- b) a la sulfonación de poliestireno en disolución.

4.2.1 EXPERIMENTAL

a) SINTESIS QUÍMICA DE POLIESTIRENO SULFONADO

Se llevó a cabo una síntesis radicalica de PSS (mas exactamente de la sal sódica PSSNa) a partir de estireno y p-estirén sulfonato sódico, utilizándose peróxido de benzoilo como iniciador (30).



El estireno utilizado se destiló previamente a su uso a fin de liberarlo de aditivos estabilizantes. Tanto el p-estirén sulfonato sódico como el peróxido de benzoilo se utilizaron sin tratamiento previo. En una serie preliminar de reacciones en fase toluénica (en la que el p-estirén sulfonato sódico no es soluble) en las que se varió la proporción de estireno/p-estirén sulfonato, se observó que se producía la polimerización de estireno pero no la del monómero salino. Esto se comprobó al examinar los diagramas de difracción de rayos X de los precipitados obtenidos, en los que junto con los halos amorfos típicos del PS aparecían los picos de difracción

del monómero salino cristalino. Por ello, dada la diferente solubilidad de los reactivos, el medio de reacción elegido fué una emulsión de agua y tolueno. La temperatura de reacción se fijó en 90°C. La cantidad de iniciador fué 0.33% molar respecto de las cantidades de los monómeros en proporción molar 1:1. La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo donde se adicionaron 5,75ml de estireno disueltos en 50ml de tolueno y 10.35g de p-toluén sulfonato sódico disueltos en 10ml de H₂O, sometiendo a agitación magnética durante el tiempo de reacción t_R . Posteriormente, se separaron las fases orgánica y acuosa en un embudo de decantación y se precipitaron separadamente con etanol frío. Tras lavar abundantemente con etanol, los precipitados blancos obtenidos se secaron en estufa de vacío a 60°C durante 6h.

En la tabla 4.5 se recogen los rendimientos de los precipitados la fase orgánica (subíndice o) y de la acuosa (subíndice a) referidos al estireno y al p-estirén sulfonato sódico respectivamente, para los tiempos de reacción utilizados.

Tabla 4.5. Rendimientos y tiempos de reacción en las reacciones de síntesis.

t_R (h)	Rend. (%)	Rend. (%)
3.5	70 R1 _a	19 R1 _o
16	80 R2 _a	18 R2 _o

b) SULFONACIÓN DE POLIESTIRENO COMERCIAL

El PS utilizado, suministrado por AISCONDEL S.A (referencia HF88), tiene un peso molecular $\approx 2 \cdot 10^5$ y una concentración de aditivos (cera polietilénica) <0.2%. Se realizaron varios experimentos de sulfonación variando las condiciones experimentales propuestas en el método de H. Vink (31), en el que se utilizan H₂SO₄ como agente sulfonante y P₂O₅ como catalizador, que se agregan a una disolución de PS en ciclohexano. Este método de sulfonación es uno de los mas efectivos, no dando problemas de degradación o entrecruzamiento en el polímero.

En un matraz de fondo redondo se puso H₂SO₄ (97%) y se añadió P₂O₅ lentamente y con agitación magnética. Tras dejar enfriar la mezcla hasta unos 40°C se añadió una disolución de PS en ciclohexano a la misma temperatura y se dejó reaccionar 1 hora con agitación magnética, manteniendo constante la temperatura. Se dejó reposar 30 minutos y se separaron en un embudo de decantación la fase orgánica, fundamentalmente ciclohexano con PS (disolución transparente) o bien PS

poco sulfonado (disolución de aspecto lechoso) y la fase acuosa de aspecto amarillento con los ácidos minerales y PS sulfonado en disolución.

La fase acuosa se precipitó con hielo picado, separándose una fase líquida amarillo-naranja (ácidos minerales) y una masa chiclosa sobrenadante (PSS). Tras desechar la fase inferior, la masa chiclosa se redissuelve en H_2O , obteniendo así el PSS en disolución. Pero esta disolución del poliácido queda muy contaminada de ácidos minerales, por lo que se realizó la diálisis de la misma frente a H_2O desionizada, hasta que el pH del agua de inmersión se hacía neutra y la prueba de sulfatos (con Ba^{2+}) negativa. Debido a que el ácido poliestirén sulfónico liofilizado se ha descrito como una sustancia que con el tiempo amarillea y absorbe agua de forma irregular (32), la disolución del poliácido se neutralizó con NaOH 0.1N y se liofilizó después, obteniéndose como sólido blanco la sal sódica del PSS (PSSNa).

Al tratar la fase orgánica (ciclohexano con PS y/o PS poco sulfonado según las condiciones de reacción) con hielo picado, se logra precipitar el PS como un sólido chicloso. En el caso de fracciones algo sulfonadas de PS no se produce la precipitación del polímero, que permanece emulsionando la fase orgánica. En este caso, tras desechar la fase acuosa, se trató la emulsión en rotavapor obteniendo el polímero parcialmente sulfonado como un sólido blanco.

Las cantidades de reactivo propuestas por H. Vink para conseguir una sulfonación total de PS son las siguientes: PS 1.5g, ciclohexano 75ml, H_2SO_4 50ml, P_2O_5 11g. Dichas cantidades corresponden a las relaciones molares: $H_2SO_4/PS \approx 63 = A$ y $H_2SO_4/P_2O_5 \approx 11.7 = B$. En la tabla 4.6 se detallan las relaciones utilizadas en los diversos experimentos de sulfonación realizados con el objetivo de obtener PSS con diferentes grados de sulfonación.

Tabla 4.6. Relaciones molares utilizadas en las distintas sulfonaciones (S0-S5). Se especifica si hubo o no separación de fases durante la reacción.

	H_2SO_4/PS	H_2SO_4/P_2O_5	Separación de fases
S0	A	B	Si
S1	A/5	B	Si
S2	A/10	B	Si
S3	A/20	B	Si
S4	A	B/5	No
S5	A	B/10	No

En la tabla 4.7 se recogen los nombres y rendimientos de los productos obtenidos en cada uno de los experimentos de sulfonación.

Tabla 4.7. Rendimientos para las distintas fracciones obtenidas en las reacciones de sulfonación.

Liof. de fase acuosa	Rendimiento (%)	Precip. de fase org.	Rendimiento (%)
S0 _a	47	S0 _o	--
S1 _a	31	S1 _o	--
S2 _a	45	S2 _o	31
S3 _a	41	S3 _o	45
S4 _a	11	S4 _o	60
S5 _a	4	S5 _o	67

4.2.2 RESULTADOS Y DISCUSION

4.2.2.1 Valoración ácido-base

En el caso de la obtención de PSS por síntesis química, se obtiene el políácido en su forma neutralizada (PSSNa), ya que se utiliza como monómero la sal sódica del estirén sulfónico, pero en el caso de la sulfonación del poliestireno se obtiene el políácido sin neutralizar (PSSH). La valoración ácido-base de estas disoluciones permite calcular la constante de acidez del políácido a partir de las curvas de neutralización (33).

La valoración de todas las muestras de PSSH se realizó con NaOH 0.1N. El pH inicial de estas disoluciones era ≈ 2 . Tras el punto de equivalencia el pH pasaba a ser ≈ 11 . El pK_a calculado para estos políácidos es de 2.4, o lo que es igual, la constante de acidez calculada a partir de las curvas de neutralización es de $K_a = 3.9 \times 10^{-3}$.

4.2.2.2 Análisis elemental

En la tabla 4.8 se recogen los porcentajes atómicos para carbono e hidrógeno en las muestras obtenidas por síntesis química junto con los porcentajes teóricos para PS y PSSNa.

Tabla 4.8. *Porcentajes atómicos de C e H en PS, PSSNa y en las muestras obtenidas por síntesis química.*

	C	H		C	H
R1 _o	91.0	7.5	R1 _a	49.2	4.2
R2 _o	91.6	7.7	R2 _a	47.6	5.0
PS	92.3	7.7	PSSNa	46.6	3.4

En el caso de los polímeros (R1_o y R2_o) obtenidos por precipitación de la fase orgánica los porcentajes se acercan mucho a los de PS, aunque son algo menores para ambas muestras. Esto indica que estas fracciones son fundamentalmente PS y la disminución en los porcentajes de carbono respecto de los teóricos calculados para el PS, podría atribuirse a la presencia de grupos benzoato en los finales de cadena, como se confirma por espectroscopia de infrarrojos (ver 4.2.2.5).

En cuanto a las fracciones obtenidas por precipitación de la fase acuosa los resultados del análisis elemental indican que se trata de polímeros bastante sulfonados (85-90%). Desgraciadamente los porcentajes obtenidos para el azufre, en repetidos análisis, no son reproducibles ni fiables por lo que no se ha podido realizar una determinación exacta del grado de sulfonación en estas muestras.

En la tabla 4.9 se recogen los porcentajes atómicos de carbono e hidrógeno para las muestras obtenidas por sulfonación del PS.

Tabla 4.9. Porcentajes atómicos de C e H para las muestras obtenidas por sulfonación de PS.

	C	H		C	H
S0 _o	91.8	8.0	S0 _a	40.8	4.0
S1 _o	92.0	8.0	S1 _a	41.1	4.3
S2 _o	89.7	7.8	S2 _a	38.2	4.6
S3 _o	90.0	8.0	S3 _a	37.6	4.3
S4 _o	84.1	7.7	S4 _a	37.5	4.0
S5 _o	87.0	8.6	S5 _a	36.2	4.0

Las fracciones poliméricas precipitadas de la fase orgánica (Sn_o), presentan unos porcentajes atómicos para el carbono y el hidrógeno próximos a los de PS, sobre todo los S0_o y S1_o. Los S2_o y S3_o presentan unos valores menores y en los S4_o y S5_o los porcentajes son claramente inferiores a los de PS, lo que indica la existencia de sulfonación en estas muestras (5-10%), como se confirma después por espectroscopía infrarroja (ver apartado 4.2.2.5). Los porcentajes de hidrógeno se mueven en un intervalo muy pequeño, casi dentro del margen de error de la medida experimental ($\approx 0.3\%$), por lo aportan poca información en relación con el pequeño porcentaje de sulfonación de estas muestras.

Para las fracciones liofilizadas (Sn_a), los porcentajes de carbono son inferiores al teórico para el PSSNa, mientras que los porcentajes de H son mayores que el valor teórico. Estas desviaciones pueden explicarse por una notable hidratación en las muestras (confirmada por espectroscopia de infrarrojos). Hubiese sido interesante disponer de porcentajes atómicos fiables del contenido de azufre para establecer el grado de sulfonación que presentan estas muestras.

4.2.2.3 Caracterización estructural

a) DIFRACCION DE RAYOS X

En la figura 4.20 se comparan los difractogramas de difracción de rayos-X obtenidos **b** para las muestras ricas en PS ($R1_o$, $R2_o$ y Sn_o) y **a** de las muestras ricas en PSSNa ($R1_a$ y $R1_a$ y Sn_a).

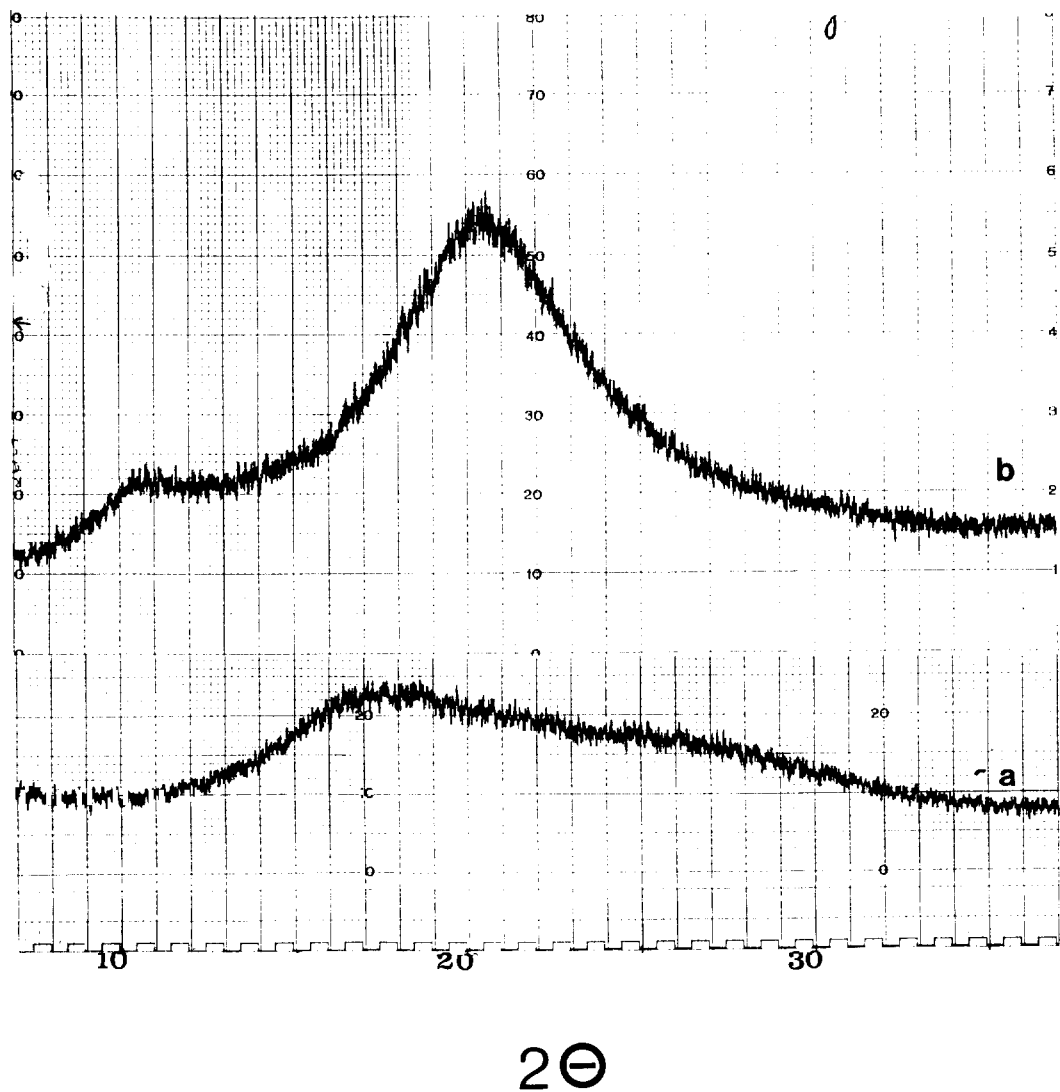


Figura 4.20. Diagramas de difracción de rayos X de PSSNa (a) y PS (b).

b) TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

El examen por calorimetría diferencial de las muestras R1_o y R2_o que son esencialmente PS, revela unos valores de temperatura de transición vítrea T_g (R2_o = 87.2°C y R2_o = 94.4°C), sensiblemente inferiores a la del PS utilizado para los experimentos de sulfonación (100.4°C). De estos resultados se infiere (34) que el peso molecular de estos polímeros no es muy alto ($\approx 1-2 \cdot 10^4$), siendo mayor para la muestra R2_o, obtenida con mayor tiempo de reacción (tabla 4.5).

El estudio calorimétrico de las muestras sulfonadas no revela transiciones en el rango de temperaturas estudiado (25-300°C)

c) ESPECTROS INFRARROJOS

El estudio por espectroscopía de infrarrojos se ha llevado a cabo sobre dispersiones de las muestras en KBr. Debido a que la dispersión no es óptima, no se han realizado cálculos cuantitativos. Se han obtenido también espectros de estos polímeros en forma de película, pero la dificultad para preparar una lámina lo suficientemente delgada y uniforme que permita obtener un buen espectro así como la difícil manipulación de estas películas ha impedido su estudio cuantitativo.

En la figura 4.21 se presentan los espectros de PS comercial utilizado para la sulfonación (a), PS precipitado de la fase orgánica S5_o (b) y PSSNa liofilizado (c). El espectro de PS presenta las siguientes bandas características: un quintuplete a 3130-2975cm⁻¹ originado por las tensiones C-H del anillo aromático, dos bandas entre 2950-2850cm⁻¹ que surgen de las vibraciones simétrica y asimétrica de los -CH₂-, otro conjunto de bandas alrededor de $\approx 1600\text{cm}^{-1}$ que se asignan a vibraciones de tensión C-C en el plano del anillo aromático, y la banda a $\approx 755\text{cm}^{-1}$ asociada a la monosustitución en el grupo benceno (vibración de C-H aromático fuera del plano).

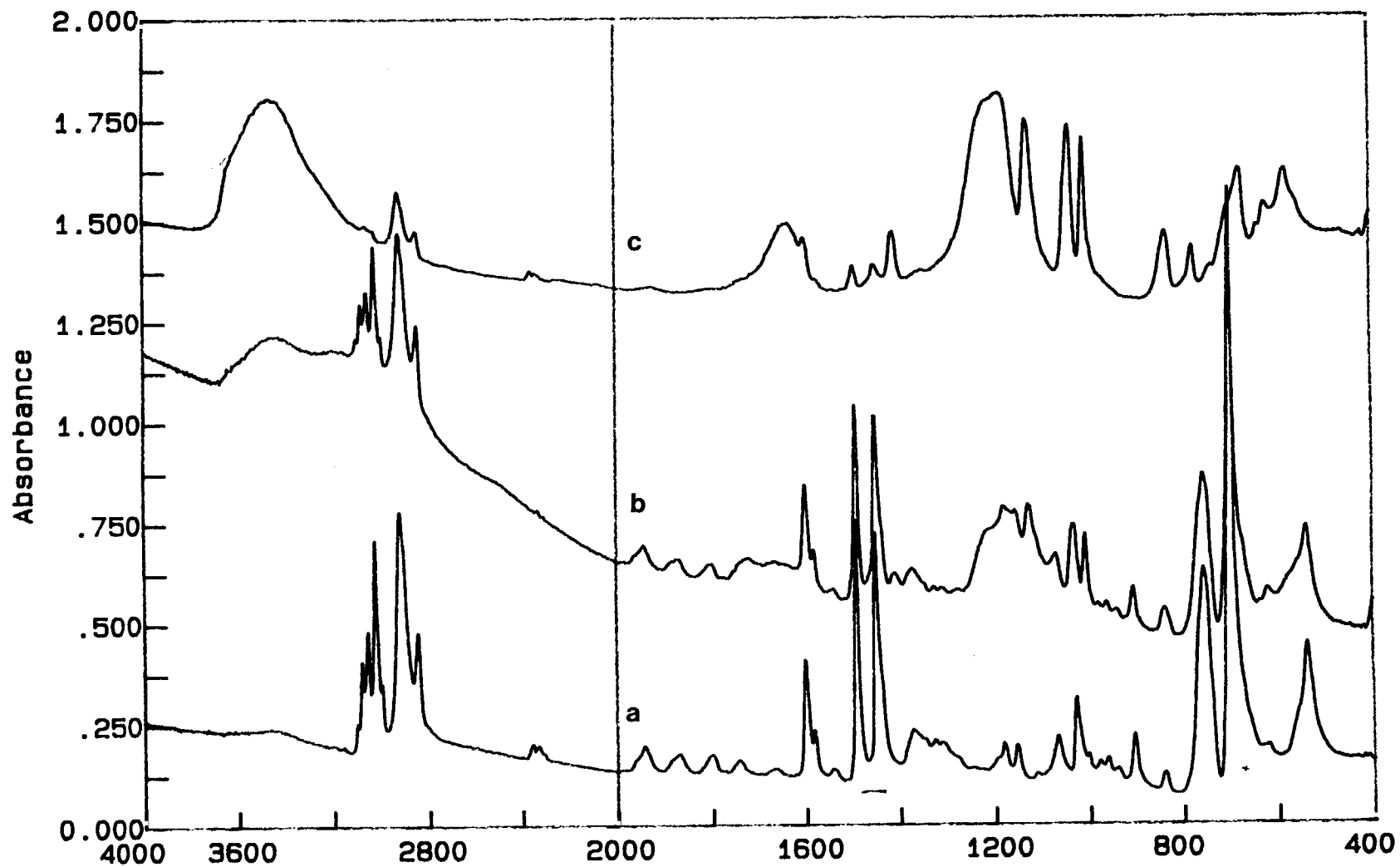


Figura 4.21. Espectros de FTIR de PS (a), PS ligeramente sulfonado, precipitado de la fase orgánica $S5_0$ (b) y PSSNa (c).

En los espectros de las muestras liofilizadas de la figura 4.21, el quintuplete a $3130\text{-}2975\text{cm}^{-1}$ característico del PS apenas se ve, estando el aspecto general del espectro dominado por las bandas características de la sulfonación en posición para del anillo aromático. Las bandas situadas entre $2850\text{-}2950\text{cm}^{-1}$ apenas se modifican. Se debilitan las bandas en la región de los 1600cm^{-1} . Desaparece, lógicamente, la banda asociada a la monosustitución. La presencia de un máximo de absorción a 838cm^{-1} es indicativo de sustitución en posición para del anillo aromático ($810\text{-}840\text{cm}^{-1}$) (35). La banda mas intensa que aparece en el espectro de los compuestos sulfonados es una banda ancha con máximo en 1214cm^{-1} , asignable al grupo sulfónico y situada en la bibliografía entre $1150\text{-}1260\text{cm}^{-1}$ (9), aparecen también otras dos bandas que acompañan a ésta cuando se trata de grupos sulfónico, una a 1044cm^{-1} y otra a 678cm^{-1} (recogidas en la literatura entre $1060\text{-}1044\text{cm}^{-1}$ y alrededor de 650cm^{-1} respectivamente) (26). Las dos bandas a 624cm^{-1} y 680cm^{-1} se asocian a tensiones C-S y S-OH (descritas en la bibliografía entre $600\text{-}700\text{cm}^{-1}$ y $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$) (23). No aparece en estos espectros la señal asociada al grupo sulfona lo que indica que no se produce entrecruzamiento del polímero en el proceso de sulfonación. La banda ancha a 3500cm^{-1} y la de 1655cm^{-1} se deben al agua absorbida por los grupos sulfónico que son fuertemente higroscópicos. En cuanto a las muestras obtenidas por precipitación de la fase orgánica, los espectros de las muestras $S0_o$, $S1_o$, $S2_o$ y $S3_o$ son análogos al del PS, pero en los de las muestras $S4_o$ y $S5_o$ aparece en la zona de 1200cm^{-1} una banda ancha de absorción, no demasiado intensa, que indica un pequeño porcentaje de sulfonación en estas muestras.

En la figura 4.22 se comparan los espectros de PSSNa **a** obtenido por sulfonación del PS comercial y **b** por síntesis a partir de los monómeros. Puede verse la gran similitud entre ambos espectros, aunque en el **b** se observa una menor modificación de las bandas típicas de PS, lo que indica una menor sulfonación.

En la figura 4.23 se muestran los espectros de infrarrojos **a** de PS comercial y **b** del PS sintetizado $R1_o$ (análogo al $R2_o$). Obsérvese la similitud entre los dos espectros. El espectro **b** presenta tan solo dos bandas nuevas, a 1721cm^{-1} y 1271cm^{-1} , respecto del PS de referencia. Estas bandas se asignan a la presencia de grupos benzoato incorporados al polímero en formación, por acoplamiento del radical benzoilo (procedente del iniciador) con el radical oligomérico PS^* en una reacción típica de terminación.

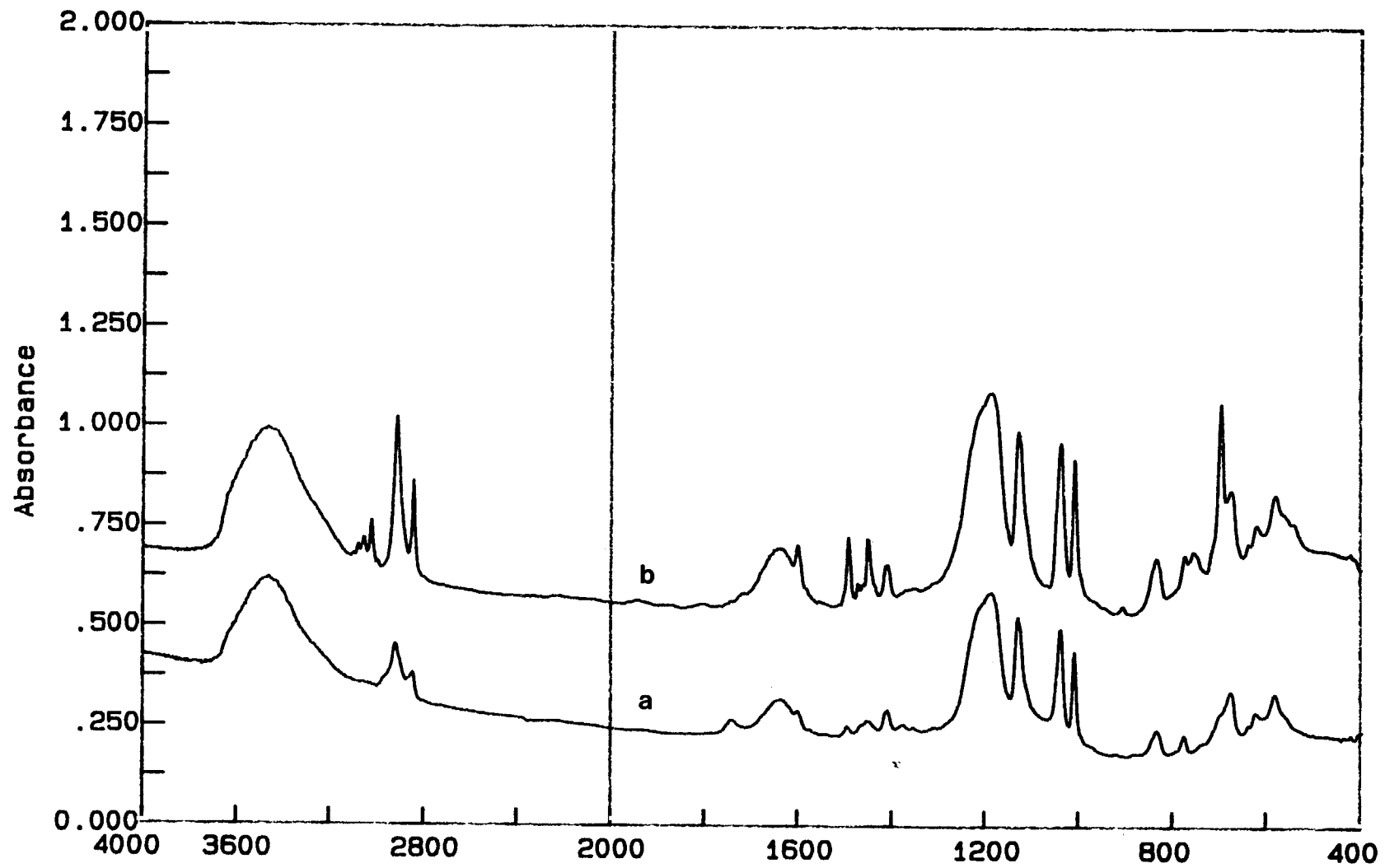


Figura 4.22. Espectros de FTIR de PSSNa obtenido por sulfonación de PS comercial (a) y por síntesis a partir de los monómeros (b).

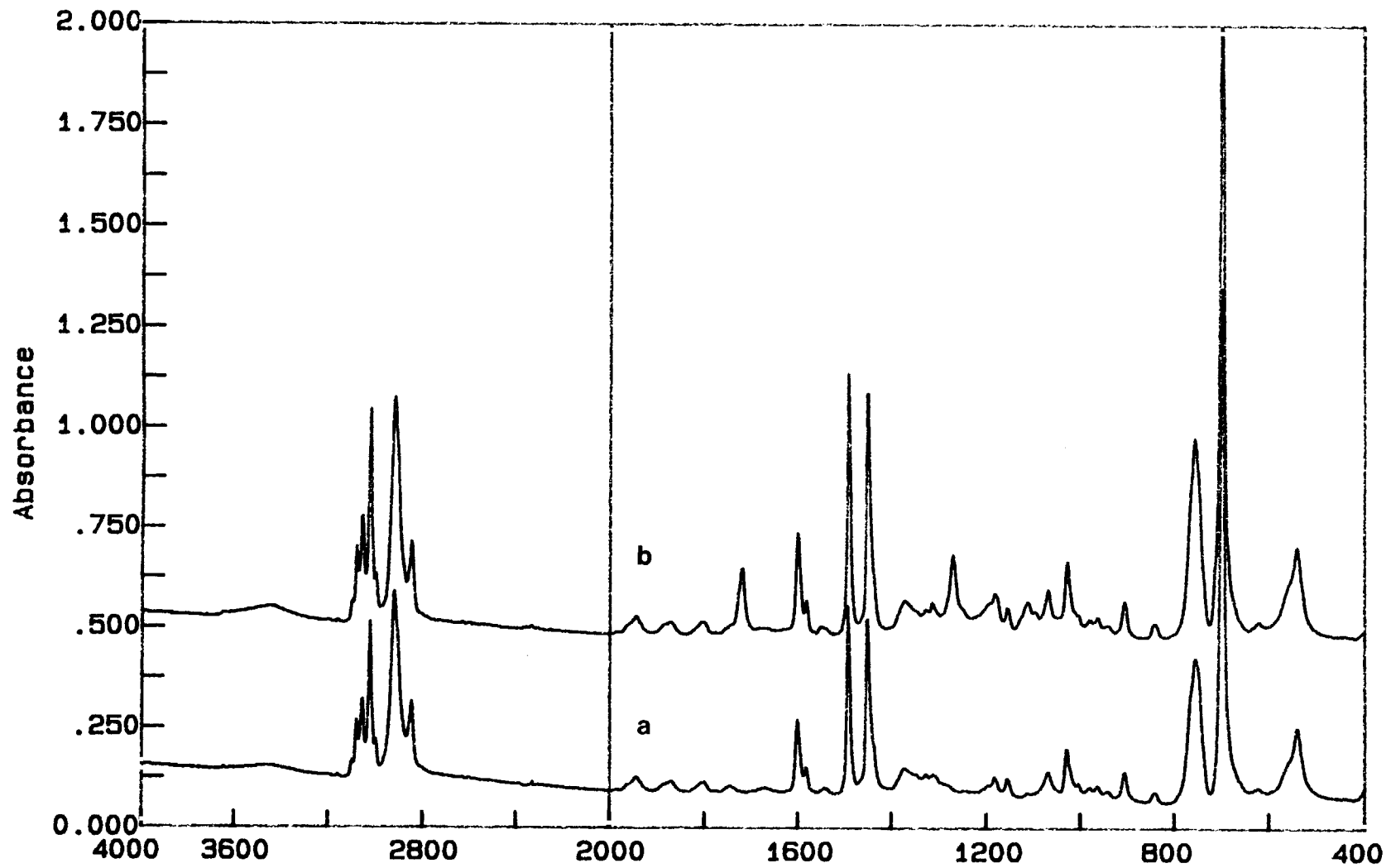


Figura 4.23. Espectros de FTIR de PS comercial (a) y PS sintetizado a partir de los monómeros (b).

4.3 Bibliografía

- 1.- Gilbert E.E.; **Eng. Chem. Technol.** 19, 280 (1968).
- 2.- Abrams A., Carlson E.J., Gilbert E.E., Nychka H.R.; **J. Am. Oil Chemists' Soc.** 37(2), 63 (1960).
- 3.- Kamide K., Okajima K., Matsui T., Ohnishi M., Kobayashi H.; **Polym. J.** 15, 309 (1983).
- 4.- Venkataraman K.; "The Chemistry of Synthetic Dyes" 2, Academic Press Inc. N.Y.; 1046 (1952).
- 5.- Jerabeck K.; **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, 18, 65 (1980).
- 6.- Oosawa F.; "Polyelectrolites" Marcel Dekker N.Y. (1971).
- 7.- Makowsky H.S., Lundberg R.D., Singhal G.H., United States Patent 3, 870, 841 (1975).
- 8.- Signer R., Demagistri A., Müller C.; **Makromol. Chem.**, 18/19,139 (1956).
- 9.- Gibson H.V., Bailey F.C.; **Macromolecules**, 13, 34 (1980).
- 10.- Sutherland J.E.; **Polym. Prepr.**, 17(2), 434 (1976).
- 11.- Akovali G., Ozkan A.; **Polymer**, 27, 1277 (1980).
- 12.- Matsuda T., Litt M.H.; **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, 12, 489 (1974).
- 13.- Baltá-Calleja F.J., Fonseca C., Pereña J.M., Fatou J.G.; **J. Mat. Sci.: Letters**, 3, 509 (1984).
- 14.- Brown D.W., Lowry R.E.; **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, 17, 1039 (1979).
- 15.- Thaler W.A.; **Macromolecules**, 16, 623 (1983).
- 16.- Roff W.J., Scott J.R., "Fibres, Films, Plastics and Rubbers", cap.1, Butterworths Scientific Publications, Londres (1971).

- 17.- Martínez-Salazar J., Rueda D.R., Caglio M.E., López-Cabarcos, E., Baltá-Calleja F.J.; **Polym. Bull.**, 11, 553 (1983).
- 18.- Martínez-Salazar J., Keller A., Caglio M.E., Rueda D.R., Baltá-Calleja F.J.; **Colloid Polym. Sci.**, 261, 412 (1983).
- 19.- Zerbi G.; **Pure Appl. Chem.**, 26, 449 (1971).
- 20.- Rueda D.R., Hidalgo A., Baltá-Calleja F.J.; **Spectrochim. Acta**, 34A, 475 (1978).
- 21.- Rueda D.R., Baltá-Calleja F.J., Hidalgo A.; **Spectrochim. Acta**, 35A, 847 (1979).
- 22.- Rueda D.R., Baltá-Calleja F.J., Hidalgo A.; **J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.**, 15, 2027 (1977).
- 23.- Kendall D.N.; "**Applied Infrared Spectroscopy**", Chapman and Hall, Ltd. Londres (1966).
- 24.- Lowry S.R., Mauritz K.A.; **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 4665 (1980).
- 25.- Agarwal P.K., Dutta P.K., Lundberg R.D.; **Polymer**, 28, 1467 (1987).
- 26.- Tannenbaum R., Rutkowska M., Eisenberg A.; **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 25, 663 (1987).
- 27.- Bellamy L.B.; "**Applied Infrared Spectroscopy**", Reinhold Chapman & Hall N.Y. (1966)
- 28.- Wagner C.D., Davies L.E., Zeller M.V., Taylor J.A., Raymond R.H., Gale L.H.; **Surf. Interface Anal.**, 3(5), 211 (1981).
- 29.- Boyer R.F.; "**Styrene Polymers**", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol 13, John Wiley & Sons Inc. (1970).
- 30.- Brewster R.Q., Vanderwerf C.A., McEwen W.E.; "**Curso práctico de Química Orgánica**" Ed. Alhambra, 260 (1965).
- 31.- Vink H.; **Makromol. Chem.**, 182, 279 (1981).
- 32.- Carrol W.R., Eisenberg H.; **J. Polym. Sci. Part A2**, 4, 599 (1966).

33.- Skoog D.A., West D.N; **Fundamentos de Química Analítica** , 1, Cap. 14-15 (1970).

34.- En ref. 29, pg. 313.

35.- Hart R., Janssen R.; **Makromol. Chem.**, 43, 242 (1961).

5 Crecimiento de polipirrol en polímeros sulfonados

El polipirrol (PPi), como en general todos los polímeros conductores, no es procesable ya que descompone antes de fundir y no es soluble en ningún disolvente (1), posee además unas propiedades mecánicas pobres. Para mejorar estas deficiencias se ha procedido a combinarlo bien física o químicamente con otros materiales poliméricos con mejores propiedades mecánicas, obteniendo así los llamados materiales compuestos conductores (2). En general, estos materiales compuestos de PPi son dispersiones de partículas conductoras en una matriz aislante o planos de material conductor intercalados con los de una matriz aislante.

Un método tradicional de conseguir materiales compuestos consiste en "cargar" la matriz (normalmente en estado fundido) con el aditivo conductor finamente dividido, de modo que para una concentración volúmica determinada de material conductor disperso en la matriz, se sobrepasa el llamado límite de percolación y el material se hace conductor eléctrico (3). Este método se ha utilizado sobre todo, usando negro de carbono y grafito como material conductor (4,5). Siguiendo este procedimiento se han preparado materiales compuestos de PPi con polióxido de etileno o polivinil alcohol como matriz soporte (6,7).

Pero en general, los materiales compuestos de PPi se suelen preparar realizando la síntesis de PPi sobre la matriz. Estas matrices pueden ser materiales cerámicos (8), celulosa (9), fibras textiles (10), policloruro de vinilo (11), poliuretanos (12), polivinilpiridinas (13), poliimidas (14), polivinil alcohol (15), cauchos (16), polisulfato de vinilo (17).... La preparación de los materiales compuestos de PPi conductor puede hacerse química o electroquímicamente:

- **Síntesis química:** dependiendo de la solubilidad de la matriz soporte se utilizan dos métodos para preparar por vía química estos materiales compuestos. En ambos la matriz no conductora está mezclada íntimamente con el polímero conductor pero

sin formar parte de él; es decir, ni forma parte de su esqueleto hidrocarbonado ni actúa como dopante.

A) Matriz soluble: se disuelven el agente oxidante y la matriz en un mismo disolvente. Tras evaporar el disolvente (generalmente H₂O) queda un residuo sólido, que puede procesarse en forma de película. A continuación, se pone en contacto con pirrol, bien en estado líquido o en fase gaseosa, ocurriendo la polimerización del pirrol dentro de la matriz impregnada con el oxidante (18,19).

B) Matriz insoluble: en una disolución del agente oxidante se sumerge la matriz, que se debe mojar bien por el disolvente, de forma que una vez impregnada, se pone en contacto con pirrol como en el caso anterior. (20)

Por medio de la síntesis química se obtienen materiales compuestos en los que el polipirrol toma como contraión el anión de la sal oxidante, quedando recluido en la matriz que lo soporta físicamente. Las conductividades obtenidas para estos materiales varían mucho dependiendo del método de síntesis (10⁻⁵-50S/cm) (3,4,5,11,20).

- Síntesis electroquímica: puede hacerse bien potencioestática o galvanostáticamente. Se pueden preparar dos tipos de materiales compuestos de naturaleza diferente dependiendo de si la matriz actúa sólo como soporte o se incorpora también al polímero conductor haciendo la función de policontraión:

A) Matriz como soporte: se obtienen materiales compuestos análogos a los obtenidos químicamente. El método de síntesis consiste en recubrir el electrodo de trabajo que se utilice con una película del polímero aislante y electroquímicamente inactivo: polióxido de etileno (21), policlururo de vinilo (11,22), polivinil-alcohol (15), poliuretano (7,21)... Se usa una disolución de pirrol y un electrolito, que moje bien el polímero sin disolverlo, de modo que el polipirrol crece dentro de la matriz, tomando como contraión el anión del electrolito del medio de reacción. Las conductividades alcanzadas varían en el rango 0.001-50S/cm.

B) Matriz como policontraión: Eligiendo matrices poliméricas convenientemente funcionalizadas se consiguen materiales compuestos en los que el polipirrol toma como contraión el grupo funcional de la matriz, existiendo en este caso una unión química real entre la matriz y la cadena del polipirrol. Para ello se disuelven el polímero (polisulfato de vinilo (17), poliestireno sulfonado... (23,24)) y el pirrol en un disolvente adecuado y se realiza la polimerización potencioestática o galvanostáticamente, en ausencia de otro electrolito en el medio de reacción. Los niveles de conductividad se sitúan en el rango de 0.01-10S/cm.

De modo que bien por vía química o electroquímica, se pueden obtener unos materiales compuestos de PPi en los que se consigue mejorar notablemente las

propiedades mecánicas del polipirrol sin gran detrimento de sus propiedades eléctricas y en general aumentar la estabilidad de su conductividad eléctrica con el tiempo de almacenamiento en atmósfera ambiente.

5.1 Sistema PPi-PES

Nuestra aproximación a la preparación de materiales compuestos de PPi ha consistido en utilizar la superficie de películas de polietileno sulfonado, PES (ver apartado 4.1) como soporte del PPi sintetizado químicamente utilizando FeCl_3 como agente oxidante. El PPi crecido en la superficie de películas sulfonadas, no sólo está soportado por la película de PES, sino que está químicamente unido a ella, ya que los grupos sulfonato actúan como los contraiones incorporados por el polímero conductor. Es esta la primera vez que se obtiene PPi que incorpora un contraión diferente del anión de la sal oxidante utilizada para su síntesis. El material así obtenido consiste en una capa muy fina de polímero conductor sobre la película aislante de PES.

5.1.1 EXPERIMENTAL: SINTESIS DE PPi-PES

El grado de sulfonación GS, de las películas PES utilizadas (de unas $100\mu\text{m}$ de espesor) se hizo variar en un amplio rango ($0.08\text{-}25\text{g}/\text{m}^2$). El pirrol fué previamente destilado y conservado a baja temperatura, protegido de la luz y a vacío hasta su uso.

En una disolución acuosa 0.33M de FeCl_3 , se realizaba simultáneamente la inmersión de las películas de PES con diferente GS y la adición de forma rápida del volumen de pirrol necesario para que la relación molar $\text{FeCl}_3/\text{pirrol}$ utilizada fuese 2.3 (25). La temperatura de reacción (T_R), se varió entre 0°C y 30°C y el tiempo de reacción (t_R), entre 5 minutos y 6 horas en los distintos experimentos. Transcurrido el t_R las películas de PES, con el polipirrol depositado sobre ellas (que toman un brillo metálico de cobrizo a negro brillante, dependiendo del GS del PES) se lavaron abundantemente con agua destilada y se secaron en estufa de vacío a 30°C durante unas 15 horas. Estos experimentos se llevaron a cabo bajo agitación magnética de la disolución (muestras B_a) o en baño de ultrasonidos (muestras B_u).

Se realizó también una serie de experimentos similares en los que en el medio de reacción se hallaba en disolución ácido meta-hidroxibenzoico en relación 0.1 molar respecto del pirrol, llamando a las muestras obtenidas C.

En otra serie de experimentos, las películas de PES se sumergían en el pirrol destilado, durante 5 minutos en un recipiente protegido de la luz y en atmósfera de nitrógeno, transfiriéndose después al medio de reacción (disolución acuosa de FeCl_3 0.33M). Los t_R empleados se variaron entre 5 minutos y 6 horas, llevándose a cabo la reacción a 0°C con agitación magnética (muestras D_a). Tras sacar las películas del medio de reacción, se lavaron con agua destilada con/sin baño de ultrasonidos y se secaron en estufa de vacío.

Es interesante señalar que para $t_R > 30\text{min}$. aparte de producirse la polimerización del pirrol sobre las películas PES se producía también la precipitación de PPi-Cl en forma de polvo esponjoso que se depositaba en el fondo del matraz de reacción. Sin embargo, para t_R bajos ($t_R < 30\text{min}$) y a $T_R = 0^\circ\text{C}$ si bien se daba la polimerización de pirrol sobre el PES no se obtenía PPi-Cl precipitado, sino que tan sólo se registraba un cambio de color en la disolución del color amarillo inicial debido al FeCl_3 , a amarillo-verdoso, verde o negro dependiendo del t_R . Este cambio de color viene originado por la presencia de oligómeros de pirrol aún en disolución, que no se retienen durante el filtrado. Estas observaciones, indican que de alguna forma existe cierta "preferencia" o facilidad del pirrol para polimerizar tomando como contraión el PES.

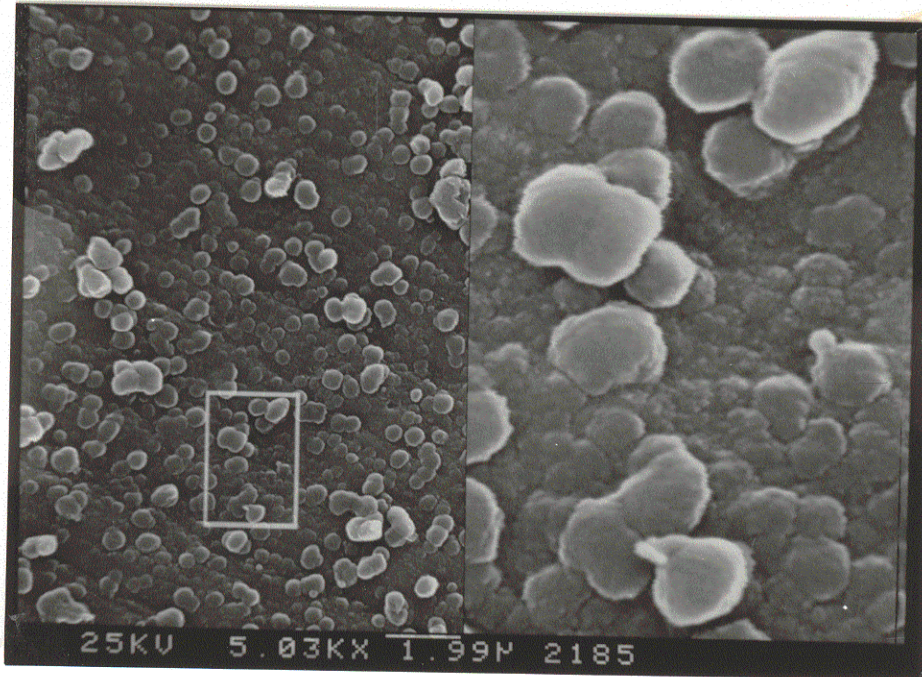
5.1.2 RESULTADOS Y DISCUSION

5.1.2.1 Morfología y composición atómica por SEM-EDX

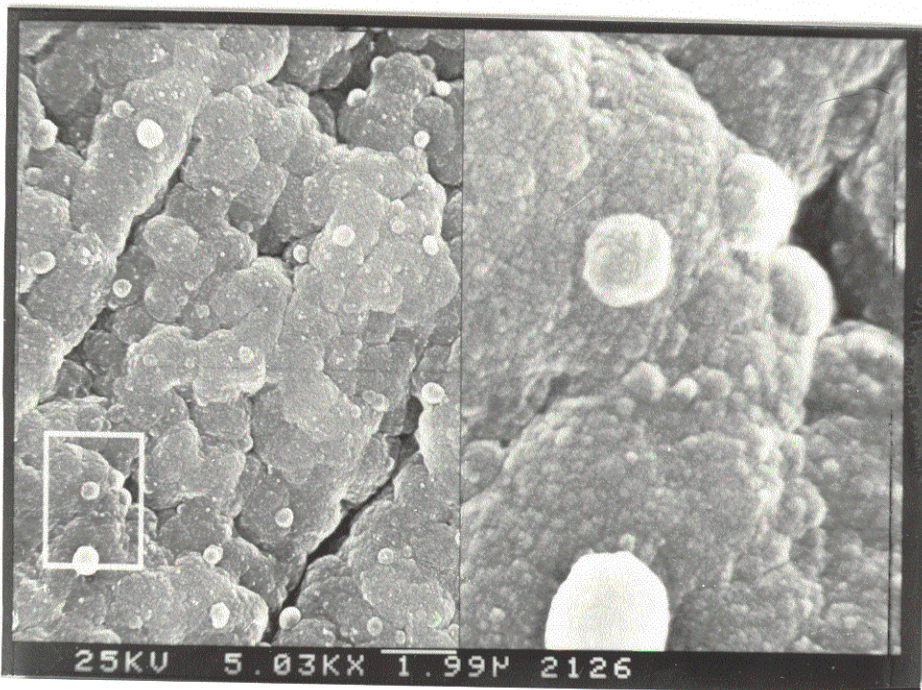
Se ha hecho un estudio morfológico de varias muestras mediante SEM. En la figura 5.1 aparecen las fotografías de una muestra B_a y otra B_u ($t_R = 6\text{h}$, $T_R = 0^\circ\text{C}$, $\text{GS} = 25.7\text{g/m}^2$). Se observa como el tratamiento con ultrasonidos parece limpiar la superficie de las muestras de partículas globulares débilmente unidas a la matriz.

En la figura 5.2 se muestran varias micrografías de muestras B_u ($t_R = 6\text{h}$, $T_R = 0^\circ\text{C}$) con diversos GS (0.2, 0.39, 4.89, 25.7g/m^2). Obsérvese como a medida que aumenta GS el recubrimiento de la superficie de las películas se va haciendo mas uniforme, desdibujándose los contornos de las "isletas" de PPi que aparecen tan

claras para $GS=0.2g/m^2$ y $0.39g/m^2$. En la figura 5.1, fotografía de la lámina B_u $GG=25.7g/m^2$, se pone de manifiesto el deterioro en la superficie de la muestra con GS muy altos, debido a la digestión experimentada en la superficie de la película en el proceso de sulfonación. En una muestra B_a con t_R y GS análogos a los de una muestra B_u la superficie es lisa y no se ven estas grietas, ya que quedan rellenas de PPi-Cl. Esto contribuye en buena parte a que los valores de conductividad eléctrica medidos en las muestras B_a y B_u de $t_R=6h$ sean tan diferentes, y siempre mayores para las B_a (ver sección 5.1.2.3).



B_a



B_u

Figura 5.1. Microfotografías de PPi-PES, láminas B_a y B_u ($t_R=6h$, $T_R=0^\circ C$, $GS=25.7g/m^2$).

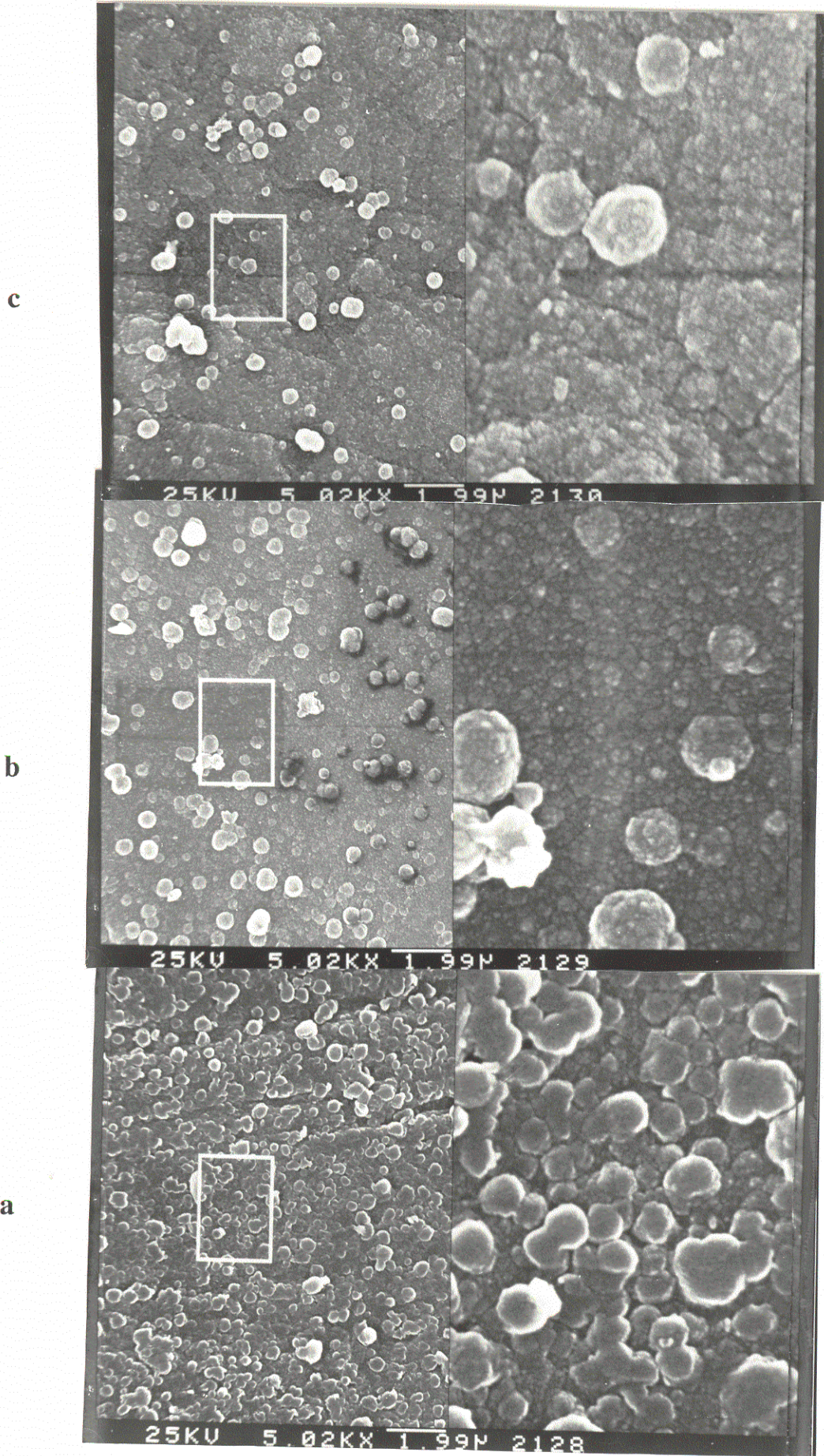


Figura 5.2. Microfotografías de láminas B_u ($t_R=6h$, $T_R=0^\circ C$) con diferentes GS: $a=0.2$, $b=0.39$, $c=4.89$ y $25,7g/m^2$ en figura 5.1.

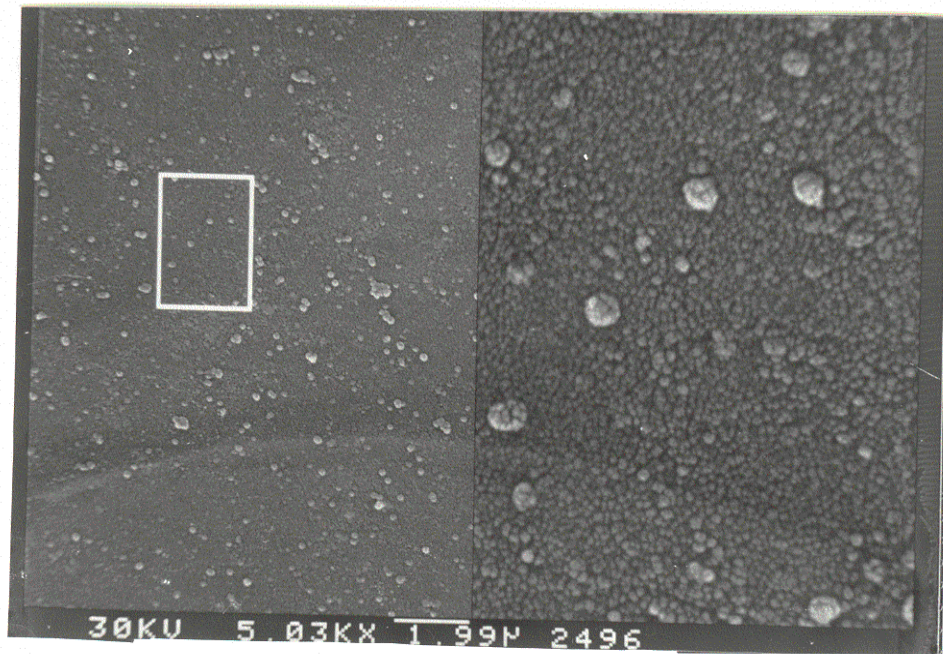
En la figura 5.3 se recogen varias fotografías de láminas B_a ($GS=0.59g/m^2$ y $T_R=0^\circ C$) con diferentes t_R . Se puede ver como se produce un engrosamiento gradual en el tamaño de las partículas globulares con el t_R . El diámetro de estas partículas varía entre $\approx 0.2\mu m$ y $\approx 0.35\mu m$ para $t_R = 10$ y $90min.$ respectivamente. Se observa también como el fondo se hace mas uniforme a medida que aumenta t_R , perdiendo identidad los núcleos de crecimiento de PPI bien diferenciados para $t_R = 10min.$

La aplicación de análisis EDX a cortes de las muestras B_u revela que la señal de hierro se yuxtapone a la de azufre a lo largo de toda la penetración de azufre en el espesor de la capa sulfonada. En la tabla 5.1 aparecen los porcentajes atómicos encontrados por EDX para el azufre, hierro y cloro en muestras B_u ($t_R=6h$, $T_R=0^\circ C$) de distintos GS ($[S+Cl+Fe]=100\%$). Los porcentajes encontrados para muestras B_a de t_R cortos ($t_R < 1h$) son semejantes a los hallados a los de las muestras B_u . Aparecen también en la tabla 5.1 los porcentajes atómicos para estos elementos encontrados en muestras PES con distintos GS, tratadas durante 30min en disolución acuosa 0.33M de $FeCl_3$. Se observa que para muestras con GS por encima de la transición ($GS > 2g/m^2$, ver 4.1.2.1), no se detecta cloro. En realidad, debido al solapamiento en las señales de azufre y cloro en los espectros de EDX y dada la creciente importancia de la señal de azufre respecto del cloro al aumentar GS, una señal equivalente al 5% de cloro respecto del azufre y hierro presentes no sería distinguible, siendo resultado de un artefacto matemático en el proceso de deconvolución de las dos señales (cloro y azufre). Así pues, el umbral de detección de cloro en estas muestras por esta técnica está en el $\approx 5\%$.

Tabla 5.1. Porcentajes atómicos de S, Fe, Cl en PPI-PES (muestras B_u), y PES con distintos GS (g/m^2), estas últimas tratadas en disolución acuosa de $FeCl_3$.

PES				PPI-PES			
GS	S	Fe	Cl	GS	S	Fe	Cl
0.10	67.0	7.9	25.0	0.20	69.0	7.2	24.2
0.39	68.0	6.6	15.2	0.40	76.1	6.4	16.0
0.86	69.4	22.2	8.4	0.84	72.2	7.9	16.8
5.33	77.1	23.1	---	1.07	74.9	13.0	10.1
				5.78	82.9	16.9	----
				6.57	82.2	17.8	----
				14.8	86.5	13.4	----
				25.7	86.0	14.1	----

10min



20min

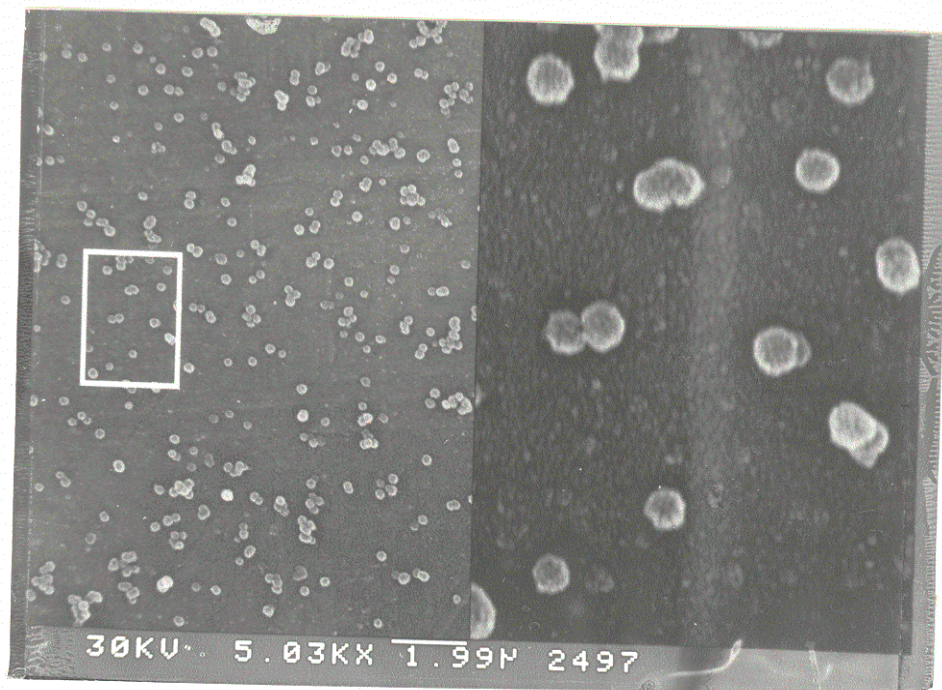


Figura 5.3. Microfotografías de láminas B_a ($GS=0.59\text{g}/\text{m}^2$ y $T_R=0^\circ\text{C}$) con distintos t_R .

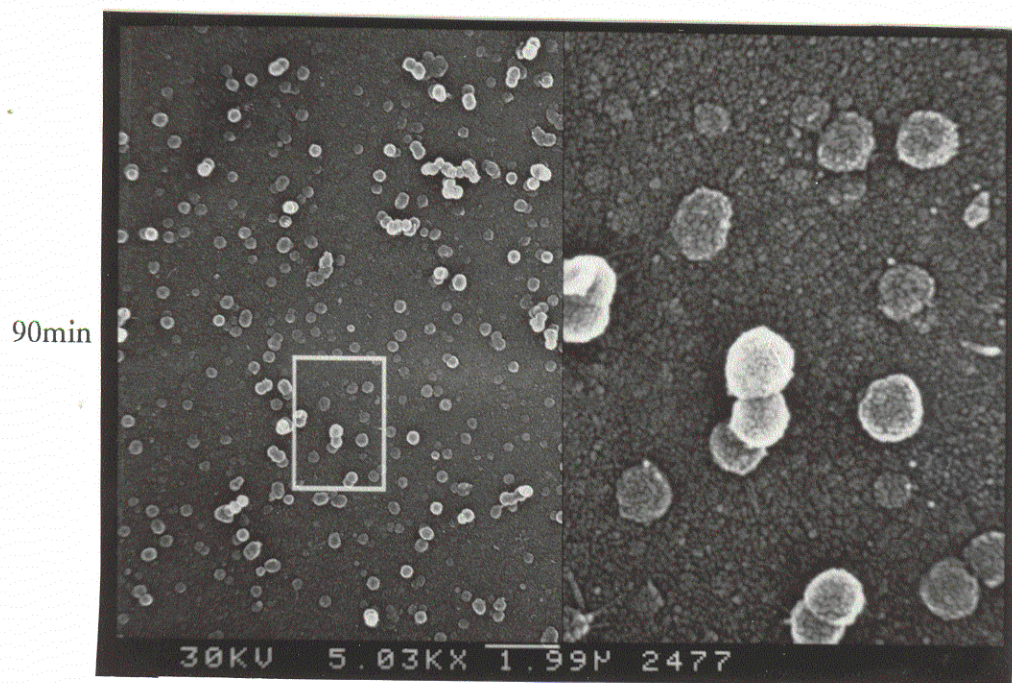
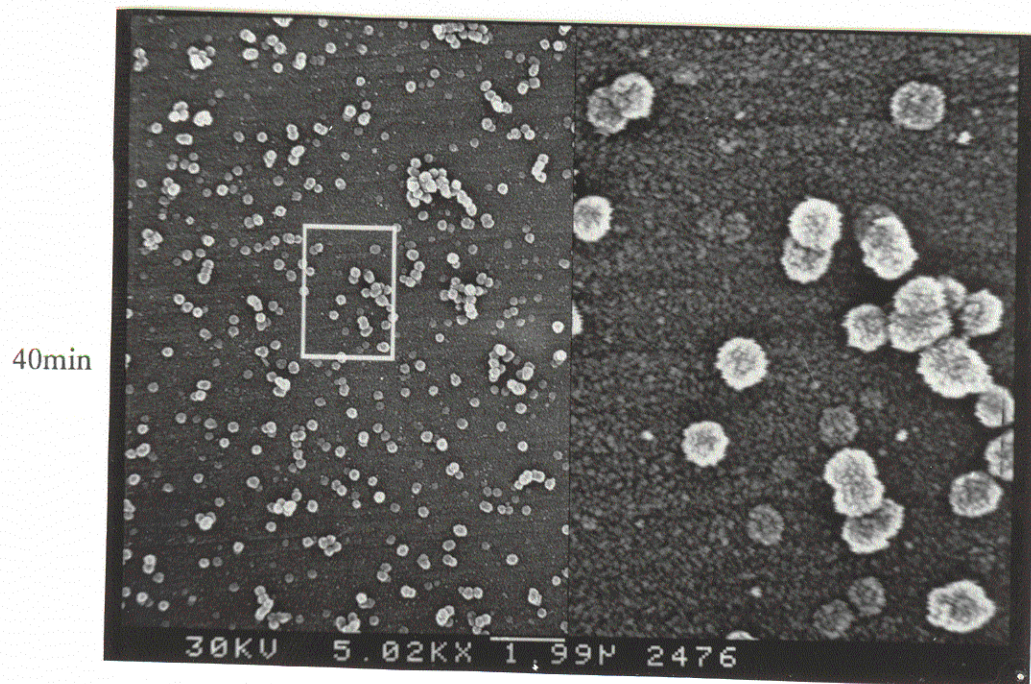


Figura 5.3. (Continuación)

La presencia de cloro en las muestras menos sulfonadas debe estar relacionada con la electroneutralidad que ha de acompañar la entrada de hierro en toda la capa sulfonada. Así para GS bajos los grupos sulfónicos son pocos y no lo suficientemente próximos para contrarrestar la entrada de un catión Fe^{3+} , por lo que deben introducirse también Cl^- (y ocasionalmente también OH^-). Cuando el GS aumenta ($\text{GS} > 2\text{g/m}^2$), los grupos sulfónico bastan para mantener la electroneutralidad del sistema y deja de detectarse cloro.

Las muestras C_a ($\text{GS} = 1.1\text{g/m}^2$) presentan una señal de hierro inferior al 4%, y no se detecta cloro. En experimentos preliminares, se comprobó por espectroscopía de infrarrojos que muestras PES sumergidas en disolución de pirrol en etanol o acetonitrilo, tras secar a vacío, habían incorporado pirrol molecular, que debe fijarse en la capa sulfonada. Parece que de algún modo los grupos sulfónico, a los que se asociaba el hierro presente en las muestras PPI-PES sintetizadas según los otros procedimientos, no fuesen accesibles en estas muestras. De modo que es posible que en las muestras C el pirrol se halle fijado sobre los grupos sulfónico y actúe como barrera bloqueando la entrada del hierro hacia el interior de la capa sulfonada.

5.1.2.2 Espectros infrarrojos

El estudio de los materiales compuestos PPI-PES por espectroscopia infrarroja ha proporcionado una información muy interesante sobre la naturaleza del PPI depositado y sobre su estabilidad siguiendo la evolución temporal del espectro de infrarrojos. Las limitaciones en el estudio espectroscópico de estas muestras son la elevada absorción que presentan los grupos sulfónico (ver apartado 4.1.2.4) y la absorción del polipirrol conductor crecido superficialmente. En la figura 5.4 aparecen los espectros realizados sobre una película de PE de $92\mu\text{m}$ de espesor (a), PES del mismo espesor y $\text{GS} = 1.1\text{g/m}^2$ (b) y PPI-PES B_u , ($t_R = 1\text{h}$, $T_R = 0^\circ\text{C}$) (c) preparada a partir de la película PES del espectro (b). Se observa como aumenta la absorbancia de (a) a (c). Los espectros de PE y PES ya se han descrito (ver apartado 4.1.2.4). El espectro de PPI-PES (c), presenta además de las bandas del PES, otras nuevas ($\approx 1550\text{cm}^{-1}$, $\approx 890\text{cm}^{-1}$) asociadas al PPI, así como una fuerte absorción de fondo debida al carácter conductor de estas muestras.

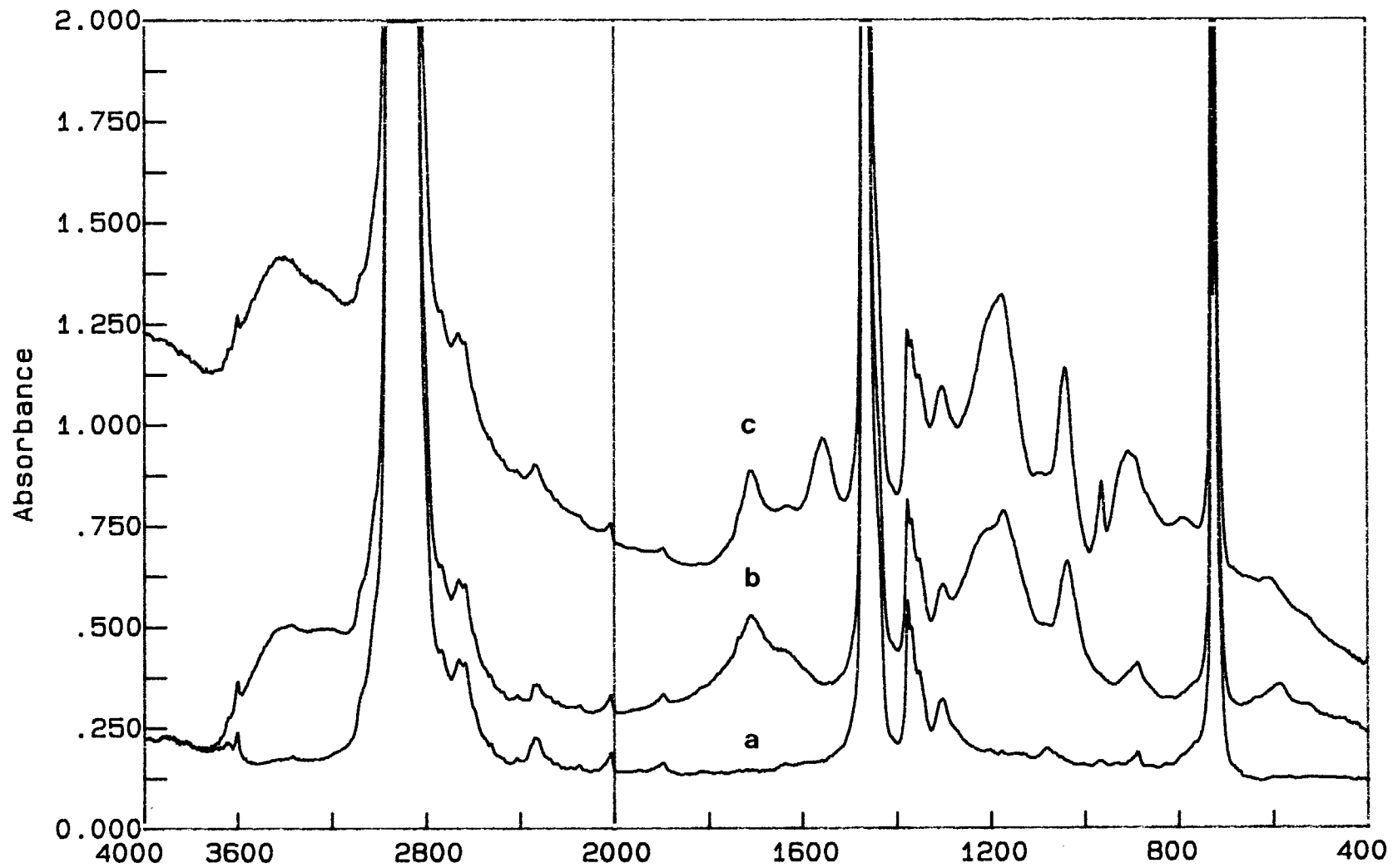


Figura 5.4. Espectros FTIR de películas de PE (a) y de polietileno sulfonado, PES ($GS=1.1\text{g/m}^2$) antes (b) y después de la polimerización de pirrol sobre ella (c) (B_u , $t_R=1\text{h.}$, $T_R=0^\circ\text{C}$).

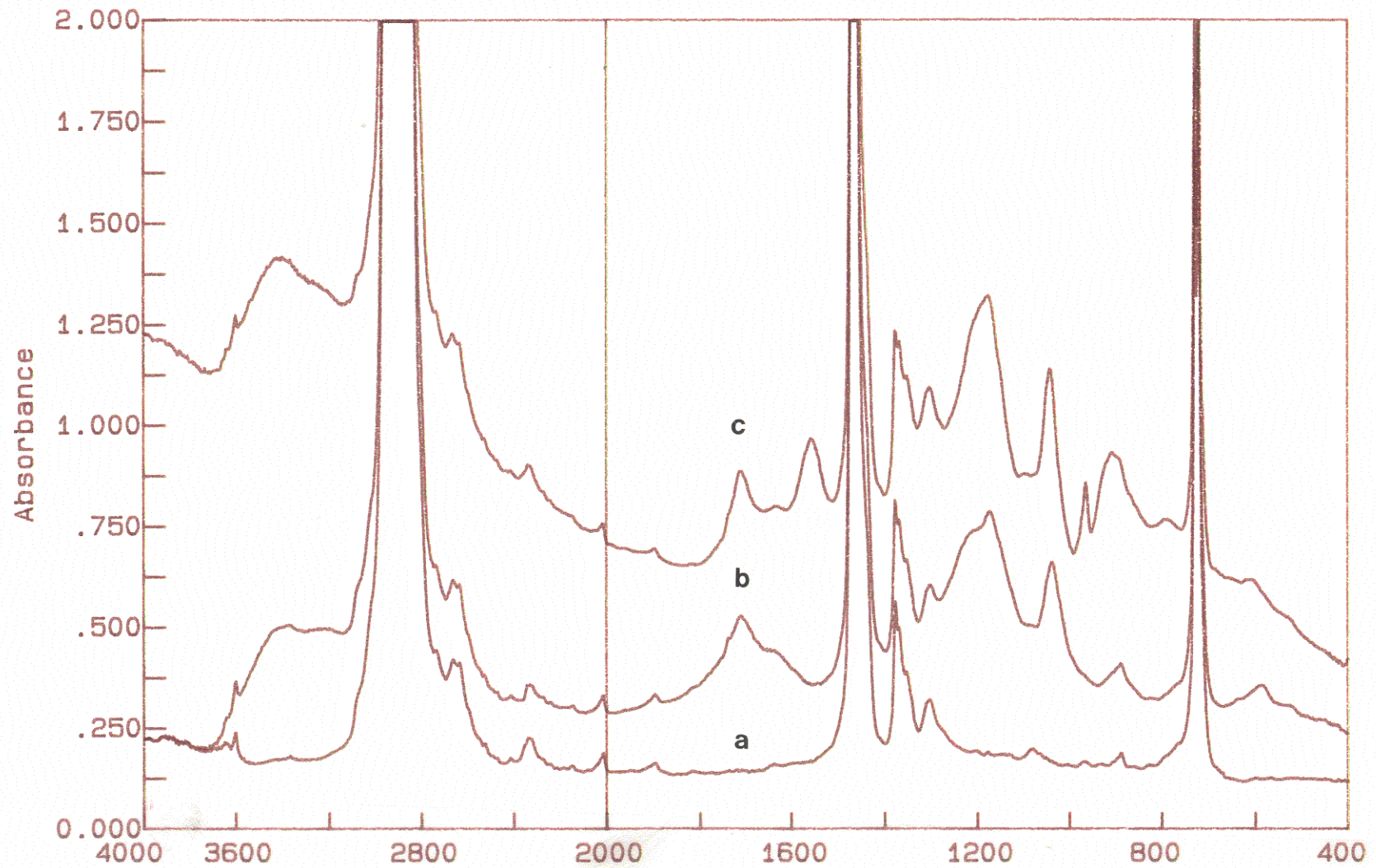


Figura 5.4. Espectros FTIR de películas de PE (a) y de polietileno sulfonado, PES ($GS=1.1g/m^2$) antes (b) y después de la polimerización de pirrol sobre ella (c) (B_u , $t_R=1h.$, $T_R=0^\circ C$).

En la figura 5.5 aparecen los espectros de una película de PES (GS 1.1g/m^2) (a), una de PPI-PES del mismo GS (b) y PPI-Cl en KBr (c), una vez sustraída la contribución del PE en (a) y (b), en la región espectral de $2000\text{-}400\text{cm}^{-1}$. Puede observarse que el espectro del PPI-PES presenta las bandas del PES y las del PPI. Los espectros de PES y PPI presentan bandas de absorción a frecuencias muy próximas entre sí, dificultando el estudio de la contribución del PPI al espectro b. Sin embargo, la banda situada a $\approx 1550\text{cm}^{-1}$, debida al PPI, es una banda bien definida y aislada de las otras bandas del PES, por lo que se ha utilizado para obtener una información directa del PPI presente en las muestras PPI-PES. Otras bandas intensas observadas en el PPI ($\approx 1320\text{cm}^{-1}$, $\approx 1180\text{cm}^{-1}$, $\approx 1050\text{cm}^{-1}$, $\approx 890\text{cm}^{-1}$) no han podido utilizarse directamente a tal fin por su proximidad o solapamiento con bandas intensas en el PES.

a) EVOLUCION TEMPORAL

Se ha observado que con el tiempo las bandas asociadas al PPI en los espectros PPI-PES, van modificándose en intensidad y posición. En la figura 5.6 se recogen varios espectros de una misma muestra de PPI-PES (B_a , GS= 0.35g/m^2 , $t_R=20\text{min}$, $T_R=0^\circ\text{C}$) sustraído el espectro del PES, obtenidos inmediatamente después de su síntesis, tras un día en atmósfera de N_2 en la cámara de muestras del espectrómetro FTIR, y tras 111 días de almacenamiento al aire. Durante el estudio temporal del espectro, la película no se desmontó del portamuestras utilizado. Las bandas que al principio aparecen a 1550cm^{-1} , 1170cm^{-1} y 1032cm^{-1} se van desplazando hacia valores de frecuencia mayores, situándose tras siete meses en 1556cm^{-1} , 1184cm^{-1} , 1046cm^{-1} . Se llamará a estas bandas A, B y C respectivamente.

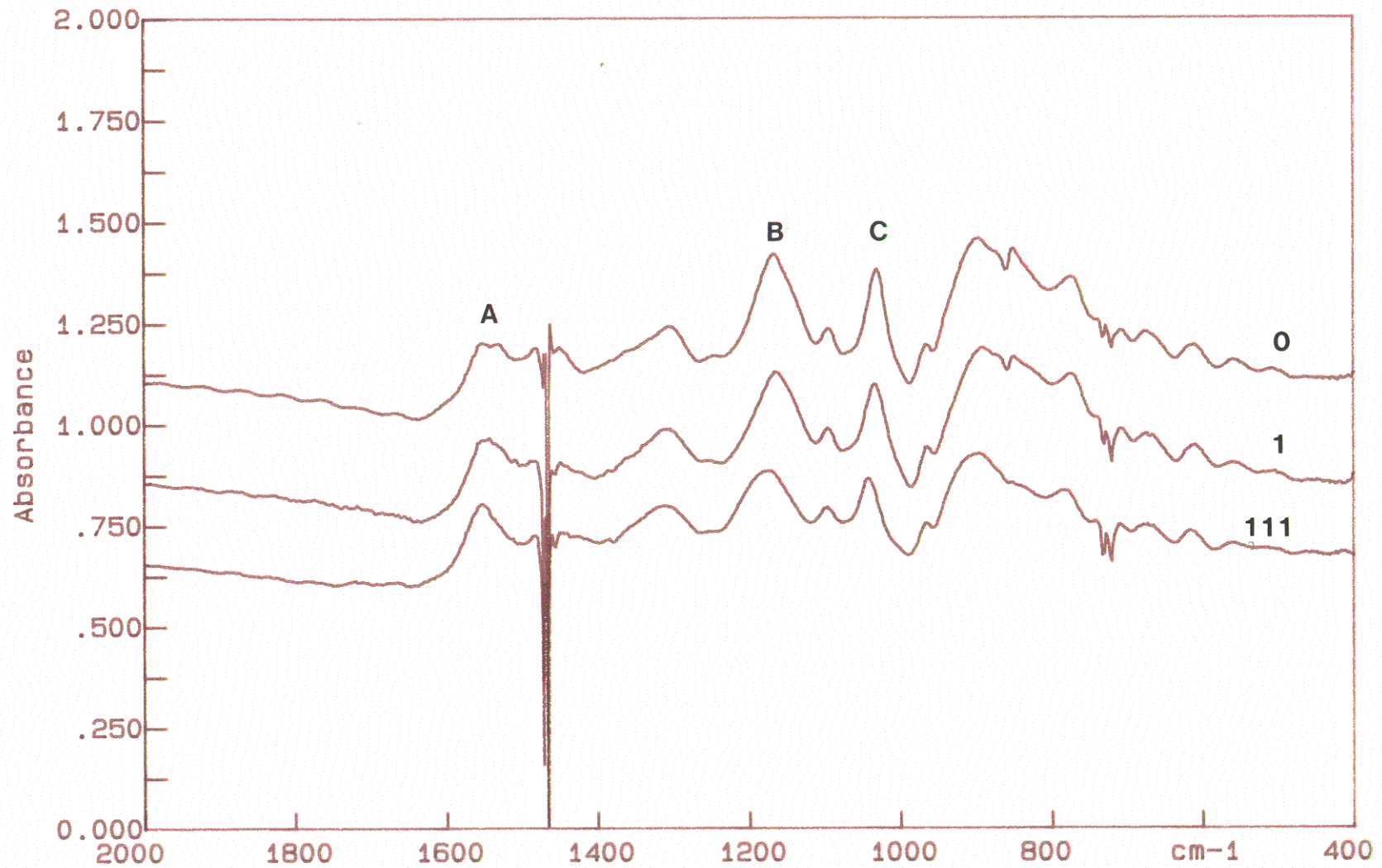


Figura 5.6. Variación del espectro de infrarrojos de una muestra PPI-PES ($G_S=0.35\text{mg}$, B_a , $t_R=30\text{min.}$, $T_R=0^\circ\text{C}$) con el tiempo de almacenamiento al aire (indicado en días). En dichos espectros se ha sustraído la contribución de la película PES usada como soporte de la polimerización.

En la figura 5.7 se representa la variación de la absorbancia integrada de las bandas A y B de la muestra PPi-PES de la figura 5.6. En la figura interior se detalla la evolución de las bandas durante el primer día de almacenamiento en N₂ y después de sacar la muestra al aire. Mientras que la banda B va disminuyendo su intensidad a medida que pasa el tiempo (lo mismo sucede con las otras bandas asociadas al PPi), la banda A aumenta y tiende a estabilizarse muy lentamente. Este diferente comportamiento revela que la banda B debe ser una banda inducida por el dopado, ligada al estado oxidado del PPi conductor, mientras que la banda A debe asociarse a un modo vibracional fundamental de la cadena del polipirrol ($\nu_{C=C}$) (26,27).

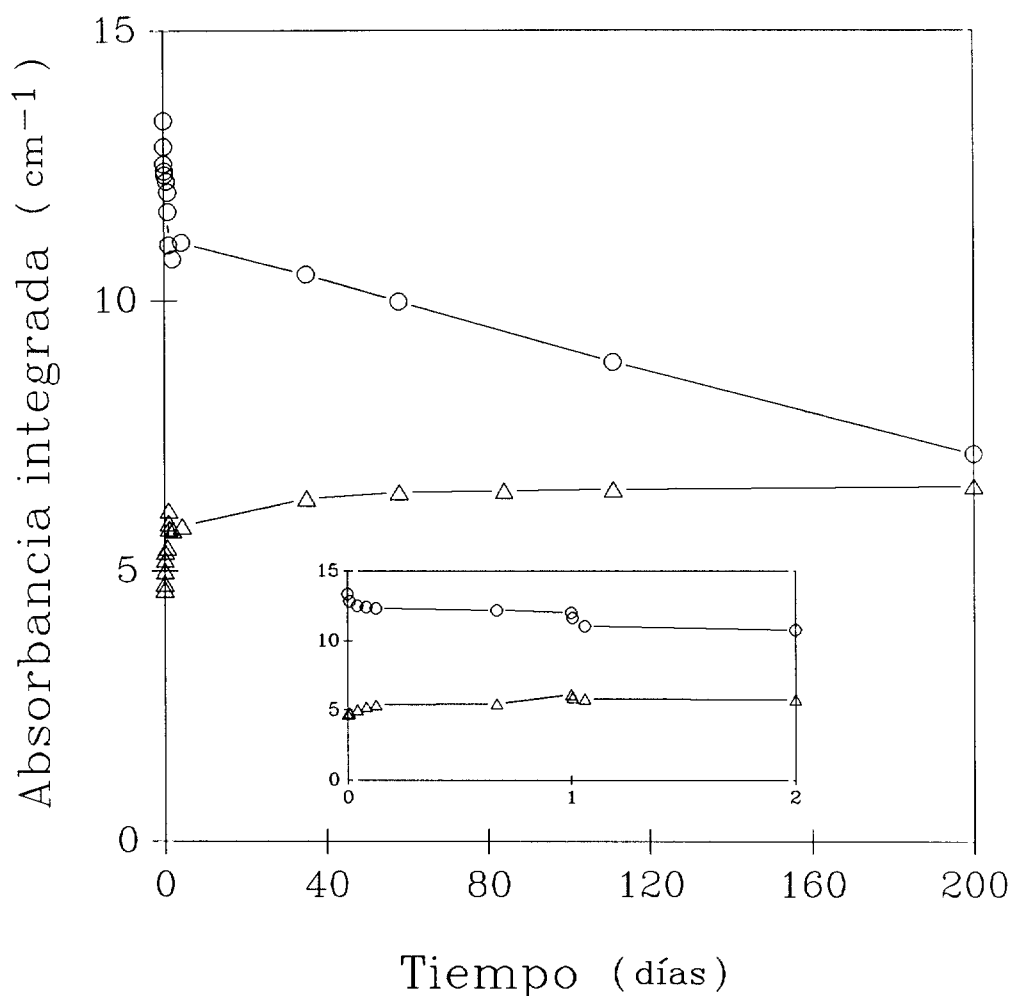


Figura 5.7. Variación de la intensidad de las bandas A (Δ) y B (\circ) de los espectros de la figura 5.6 con el tiempo. En el recuadro interior se detalla la evolución de dichas bandas durante los dos primeros días.

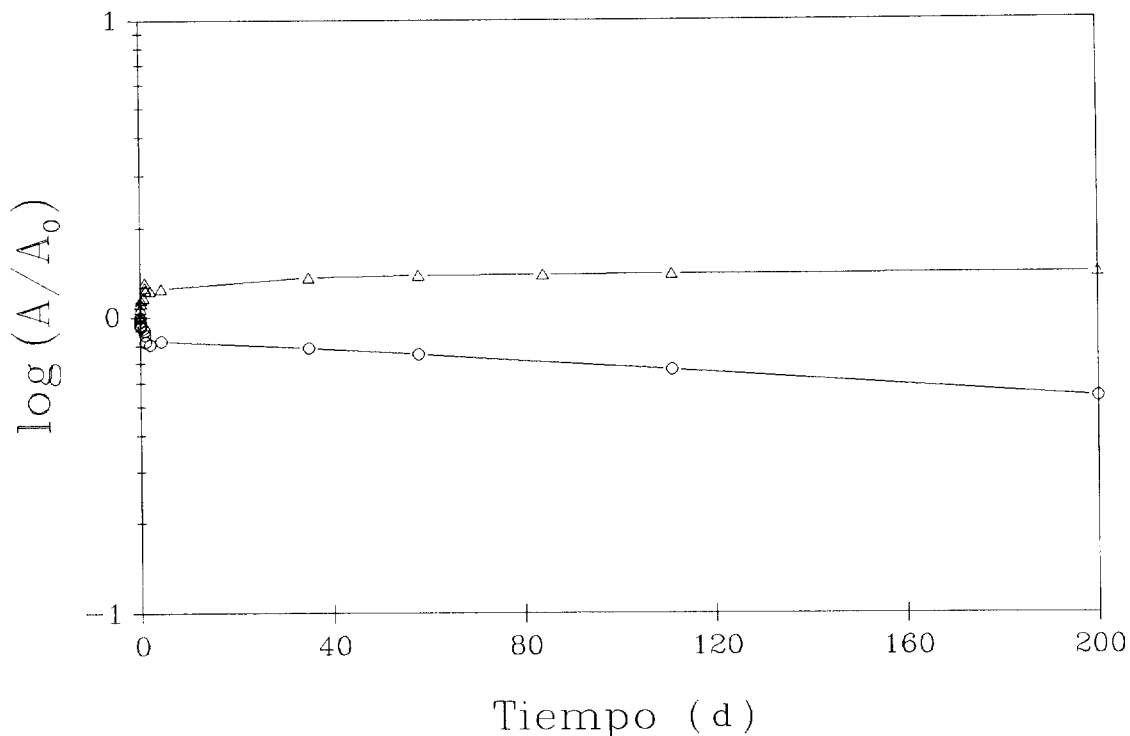


Figura 5.8. Variación temporal del logaritmo de la absorbancia normalizada a tiempo cero (A/A_0), para las bandas A (Δ) y B (\circ) de los espectros de PPI-PES (figura 5.6).

En la figura 5.8 se representa la dependencia temporal del logaritmo de la absorbancia normalizada de las bandas A y B respecto de la absorbancia integrada medida a tiempo cero. En la tabla 5.2 aparecen los valores de las pendientes k (días^{-1}) para las rectas que se definen en la figura 5.8 en los dos tramos observados, el primero entre 0-1 día y el segundo 2-200 días.

Tabla 5.2. Pendientes k (días^{-1}), de la variación temporal del logaritmo de la absorbancia integrada normalizada en las bandas A y B en los dos tramos diferenciados (0-1d) y (2-200d).

t (d)	A	B
0-1	-0.160	0.097
2-200	$-0.26 \cdot 10^{-3}$	$0.97 \cdot 10^{-3}$

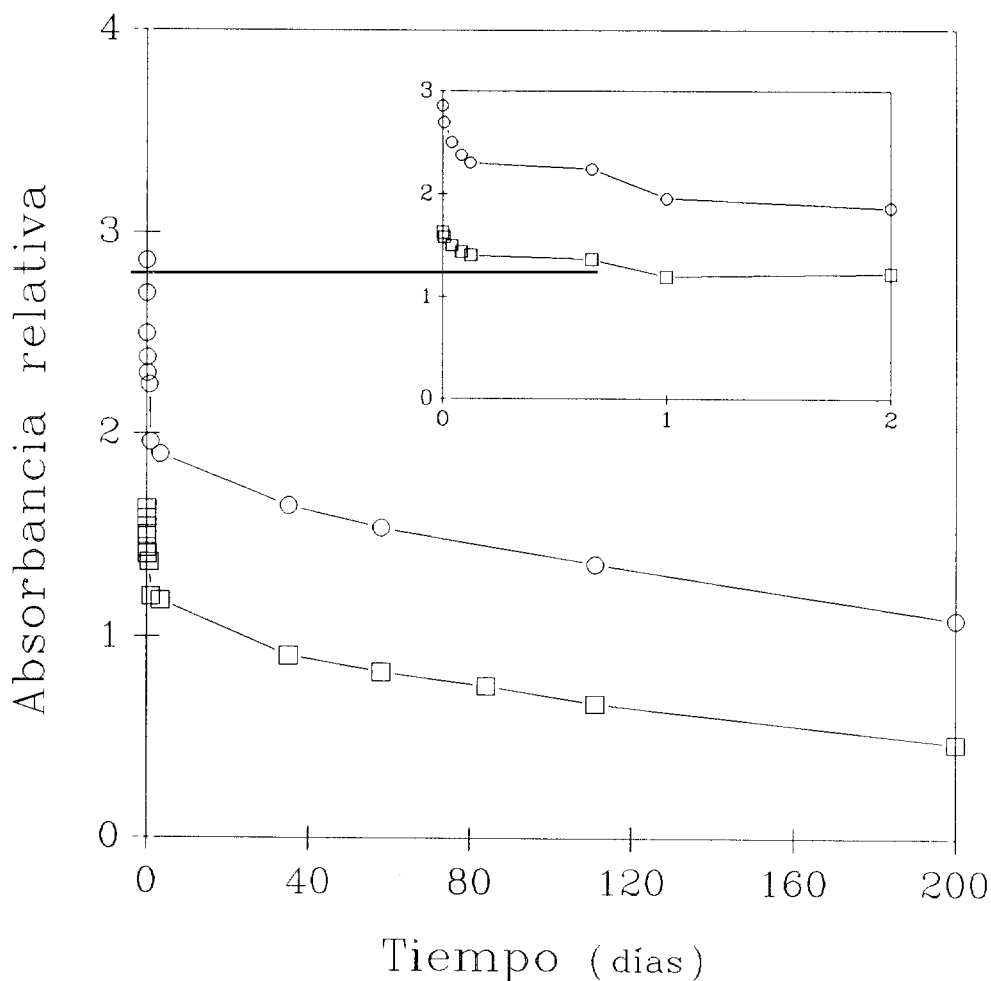


Figura 5.9. Variación temporal de la absorbancia relativa de las bandas B (O) y C (□) respecto de la A, en los espectros de la figura 5.6. En el recuadro interior se detalla la evolución en los dos primeros días.

En la figura 5.9 se recoge la variación de la absorbancia relativa de las bandas B y C respecto de la A. La relación de absorbancia integrada entre las bandas B y A ($A_{(1266-1124)}/A_{(1646-1510)}$), varía desde 2.86 a 1.04 después de 200 días de almacenamiento de la muestra. Este último valor se aproxima al observado para el PPI-Cl casi totalmente desactivado (apartado 3.2.3).

b) CONCENTRACION SUPERFICIAL DE PPI Y GRADO DE OXIDACION

A la vista de los resultados anteriores se pensó en utilizar el espectro del PPI desactivado como espectro modelo para determinar la contribución del PPI a los espectros de PPI-PES de muestras envejecidas (B_a y B_u con distintos t_R)

aproximadamente un año después de su síntesis, a partir de la banda a $\approx 1560\text{cm}^{-1}$. Después de realizar la sustracción de la contribución de PPI a los espectros de PPI-PES, se pudo comprobar que la banda resultante a 1190cm^{-1} , está relacionada exclusivamente con los grupos sulfónico. Se midió la absorbancia integrada $A_{(1266-1124)}$ para esta banda (correspondiente a la tensión asimétrica en el grupo $-\text{SO}_3^-$) y la representación de estos valores frente a dos veces el GS, se ajusta a una línea recta, como puede verse en la figura 5.10, independientemente de si la muestra era B_a o B_u y del t_R . En la figura 5.10 se representan también los puntos obtenidos de medir directamente la absorbancia en el espectro registrado de unas películas de PES tratadas en disolución de FeCl_3 (tras restarle la contribución del PE). Todos los puntos quedan sobre una misma recta cuya pendiente es $12.4 \cdot 10^4 \text{cm/g}$, valor algo más bajo que el determinado para las láminas PES (ver 4.1.2.4).

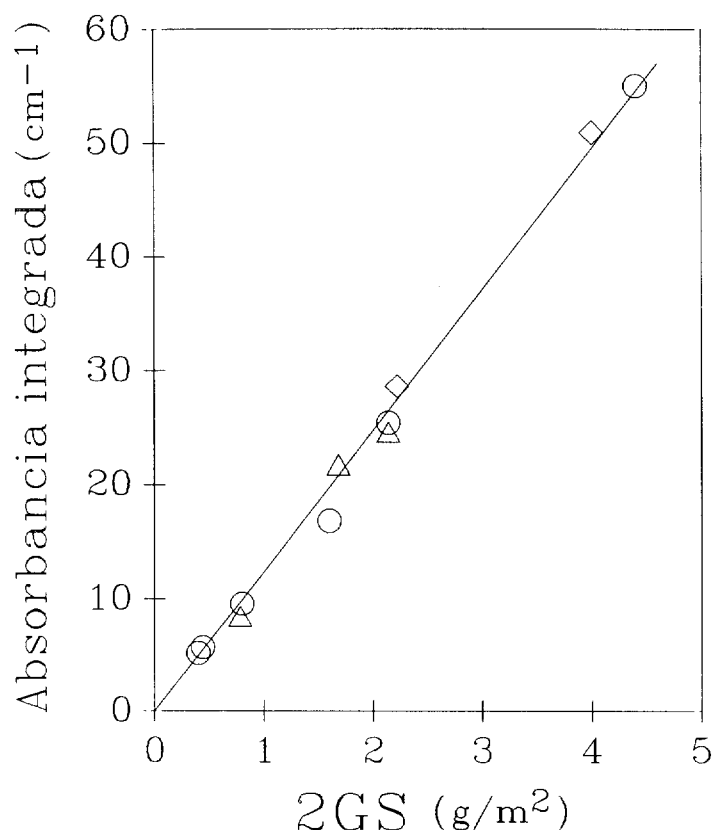


Figura 5.10. Variación con GS de la absorbancia de la banda a $\approx 1190\text{cm}^{-1}$ medida en los espectros PPI-PES, después de sustraer la contribución del espectro de PPI. ○: B_a , $t_R=20\text{min}$, $T_R=0^\circ\text{C}$; △: B_u , $t_R=6\text{h}$, $T_R=0^\circ\text{C}$; ◇: PES sólo tratado con FeCl_3 , 0.33M , durante 1h .

Al representar la relación entre las absorbancias de la banda observada A y de la banda corregida B (sustraída la contribución del PPI), frente a 2GS, se obtiene la figura 5.11 (láminas B_u , $t_R=1\text{ hora}$, $T_R=0^\circ\text{C}$). Del valor A/B extrapolado cuando

el GS tiende a cero (≈ 2.2), y utilizando los valores de los coeficientes de absorción $K_{(1616-1500)} = 6.2 \cdot 10^4 \text{ cm/g}$ (ver apartado 3.2.1) y $K_{(1266-1124)} = 12.4 \cdot 10^4 \text{ cm/g}$, se deriva una relación de 4-5 unidades pirrol por cada grupo sulfónico. Es decir, que para valores muy bajos de sulfonación el grupo sulfonato es compartido por cuatro o cinco unidades de pirrol. Este resultado es análogo al descrito para otros PPI dopados con grupos sulfonato (para-toluensulfonato, dodecil sulfonato, metil sulfonato.... (28-31)) obtenidos química o electroquímicamente. Para $GS \leq 1 \text{ g/m}^2$ la relación entre estas dos bandas disminuye mucho y para $GS > 1$ lo hace más lentamente. Este resultado indica claramente que la fijación de PPI a la superficie de PES no está en relación directa con el GS. Es decir, no todo el espesor de la capa sulfonada está implicada en la polimerización de pirrol, siendo sólo en la capa más externa donde se produce la fijación del PPI. Posiblemente por razones estéricas el pirrol no puede difundir hacia el interior de la capa sulfonada (inmovilizada dado el estado sólido de la matriz polimérica), viéndose por ello limitada la polimerización a la parte más superficial de toda la capa sulfonada de la película PES.

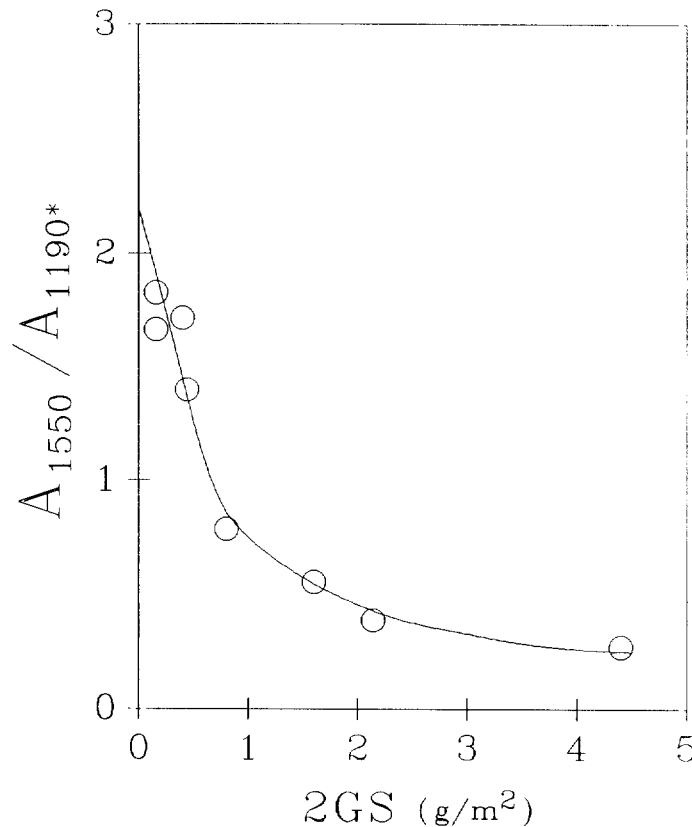


Figura 5.11. Variación con GS de la relación entre la absorbancia integrada de la banda a $\approx 1560 \text{ cm}^{-1}$ (asociada a la cadena de polipirrol) y la banda a $\approx 1190 \text{ cm}^{-1}$ (grupo sulfónico) una vez corregida la contribución del PPI para películas PPI-PES (B_u , $t_R=1\text{h}$, $T_R=0^\circ\text{C}$).

A partir del valor de la absorbancia integrada de la banda A y de $K_{(1646-1510)} = 6.2 \cdot 10^4 \text{ cm/g}$ se ha determinado la cantidad de PPi para esta serie de muestras, representándola frente 2GS en la figura 5.12. Se observa que la cantidad de PPi depositada es casi 1 g/m^2 desde los GS mas pequeños y sólo aumenta ligeramente con GS.

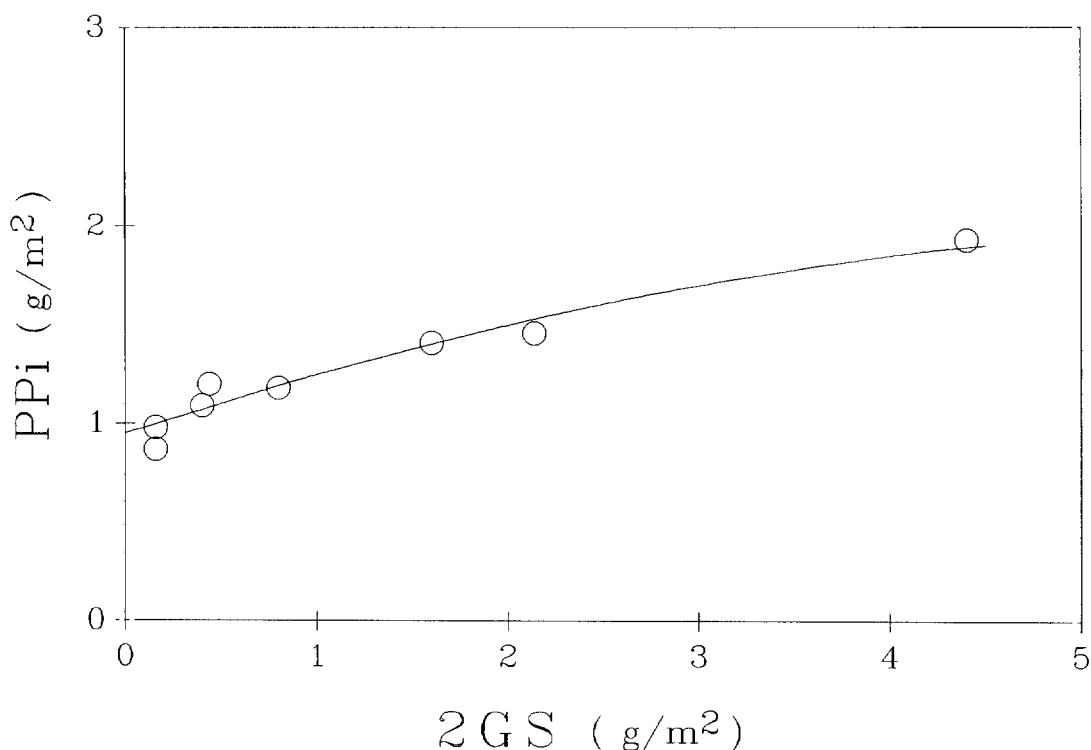


Figura 5.12. Concentración superficial de polipirrol crecido sobre la superficie de películas PES con diferente grado de sulfonación (B_u , $t_R=1h$, $T_R=0^\circ C$).

A partir de la cantidad de PPi depositada, podría calcularse el espesor medio de la capa de PPi en estas muestras, considerando que la densidad del PPi es $\rho_{PPi} \approx 1.5 \text{ g/cm}^3$ (32). Dicho espesor oscila en láminas B_a y B_u entre $0.3 \mu\text{m}$ y $0.6 \mu\text{m}$ en el rango de GS ($0.08 \approx 2 \text{ g/m}^2$) investigado, para $t_R = 1h$. Se deduce por tanto, que el espesor de la capa de PPi es considerablemente menor que el espesor de la capa sulfonada (ver 4.1.2.4). De modo que cuando el PPi polimeriza sobre estas láminas lo hace en la superficie, formando una capa mas o menos gruesa y/o uniforme (continua) en función de GS.

En la figura 5.13 se representa la variación de la absorbancia integrada de la banda a 1560 cm^{-1} para varias muestras PPi-PES, con idéntico GS (0.59 g/m^2) frente al tiempo de reacción t_R . Puede verse como $A_{(1646-1510)}$ crece rápidamente en los

primeros tiempos de reacción ($t_R < 2h$) y luego mas lentamente al aumentar t_R . De modo que también el t_R determina la formación de una capa mas o menos gruesa de PPI-PES.

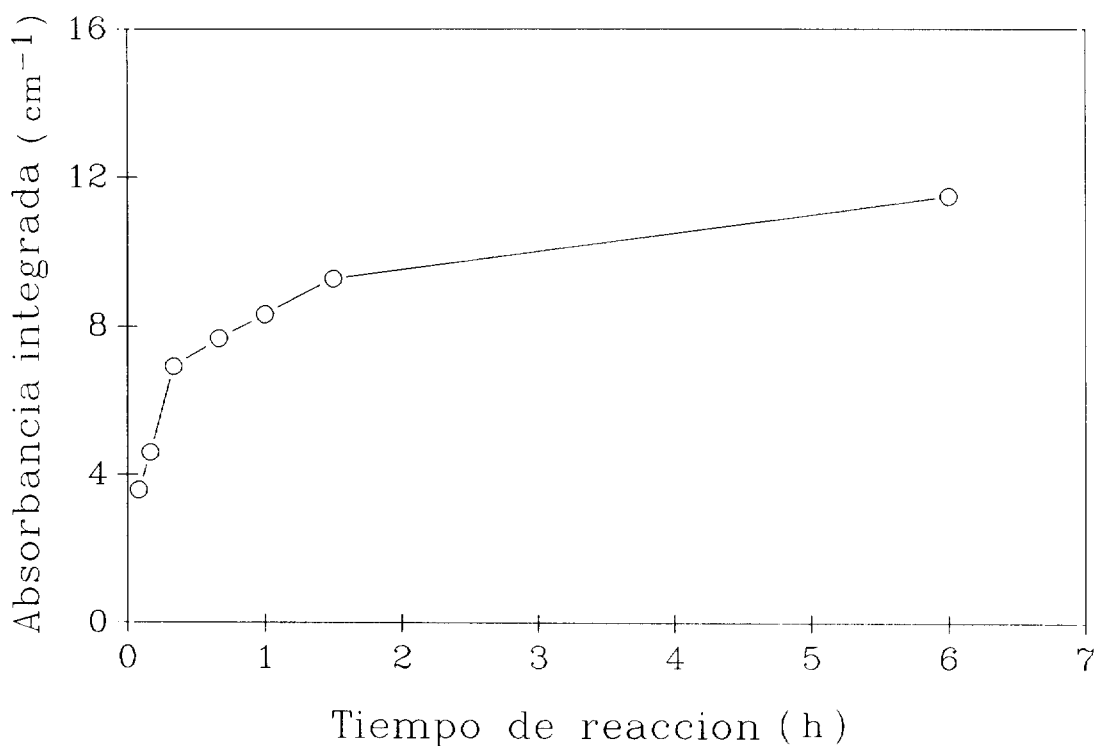


Figura 5.13. Variación de la absorbancia de la banda a $\approx 1560\text{cm}^{-1}$ en los espectros de muestras PPI-PES ($GS=0.59\text{g}/\text{m}^2$) preparadas con diferentes tiempos de reacción.

5.1.2.3 Estudio mediante XPS

a) ENERGÍAS DE LIGADURA Y ANCHURA DE SEÑALES

Las muestras de PPI-PES usadas para la investigación mediante espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X, (XPS), corresponden a muestras B_u ($t_R = 1h$, $T_R = 0^\circ\text{C}$) con diferentes GS.

Al igual que en las muestras PES (ver 4.1.2.5), se realizó el registro de los espectros fotoelectrónicos del nivel C_{1s} en muestras PPI-PES metalizadas con oro,

se midió la energía de ligadura (BE) para este nivel y a este valor se refirieron los valores de BE en muestras sin metalizar para los demás elementos.

En la tabla 5.3 aparecen los valores de energías de ligadura medidos. Los espectros de XPS revelaron la ausencia de señales correspondientes a hierro y cloro.

Tabla 5.3. *Energías de ligadura (eV) de señales XPS de muestras PPI-PES con diferentes grados de sulfonación GS (g/m²).*

GS	C _{1s}	O _{1s}	S _{2p}	N _{1s}
0.08	284.5	531.6	---	399.8
0.20	"	532.4	168.1	399.7
0.80	"	532.1	168.0	399.6
1.46	"	531.8	168.1	399.5
5.78	"	532.1	168.1	399.6

El valor de la BE para el C_{1s} es de 284.5eV, que es semejante al que se mide en el PPI-Cl (284.4eV) y más alto que el valor observado para el PES y el PE (ver tabla 4.2). Esto es lógico ya que los carbonos del polipirrol están más oxidados, esto es, soportan una carga parcialmente positiva respecto de los del PES o PE, que se traduce en una mayor atracción de sus electrones. La forma y posición relativa de las señales C_{1s} para muestras representativas de PE, PES, PPI-PES y PPI-Cl puede observarse en la figura 5.14. El área de estas señales está normalizada a 10 acumulaciones. Se observa como la señal muy estrecha en el PE, se va ensanchando en el PES, haciéndose definitivamente mas ancha para el PPI-PES y el PPI-Cl. Este ensanchamiento de las líneas da idea de los diferentes tipos de carbonos presentes en estas muestras y/o del diferente entorno electrónico de los mismos.

En la figura 5.15 se muestran las señales C_{1s} normalizadas a 10 acumulaciones de las muestras PPI-PES con diferentes GS.

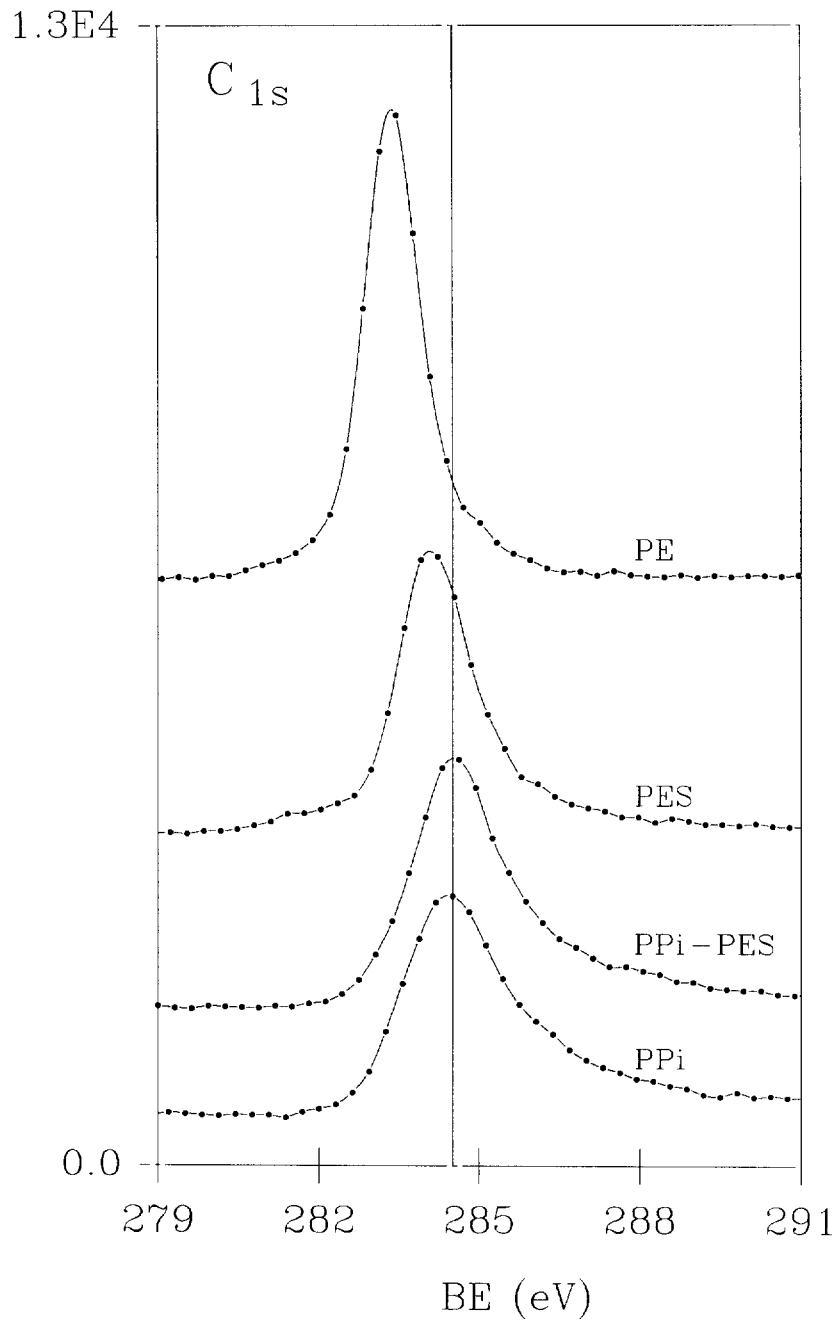


Figura 5.14. Espectros fotoelectrónicos del nivel C_{1s} para una muestra representativa de polietileno sulfonado ($GS=1.1g/m^2$) antes, PES, y después de la polimerización del pirrol, PPi-PES. Los espectros correspondientes de polietileno, PE, y polipirrol, PPi, se muestran para su comparación

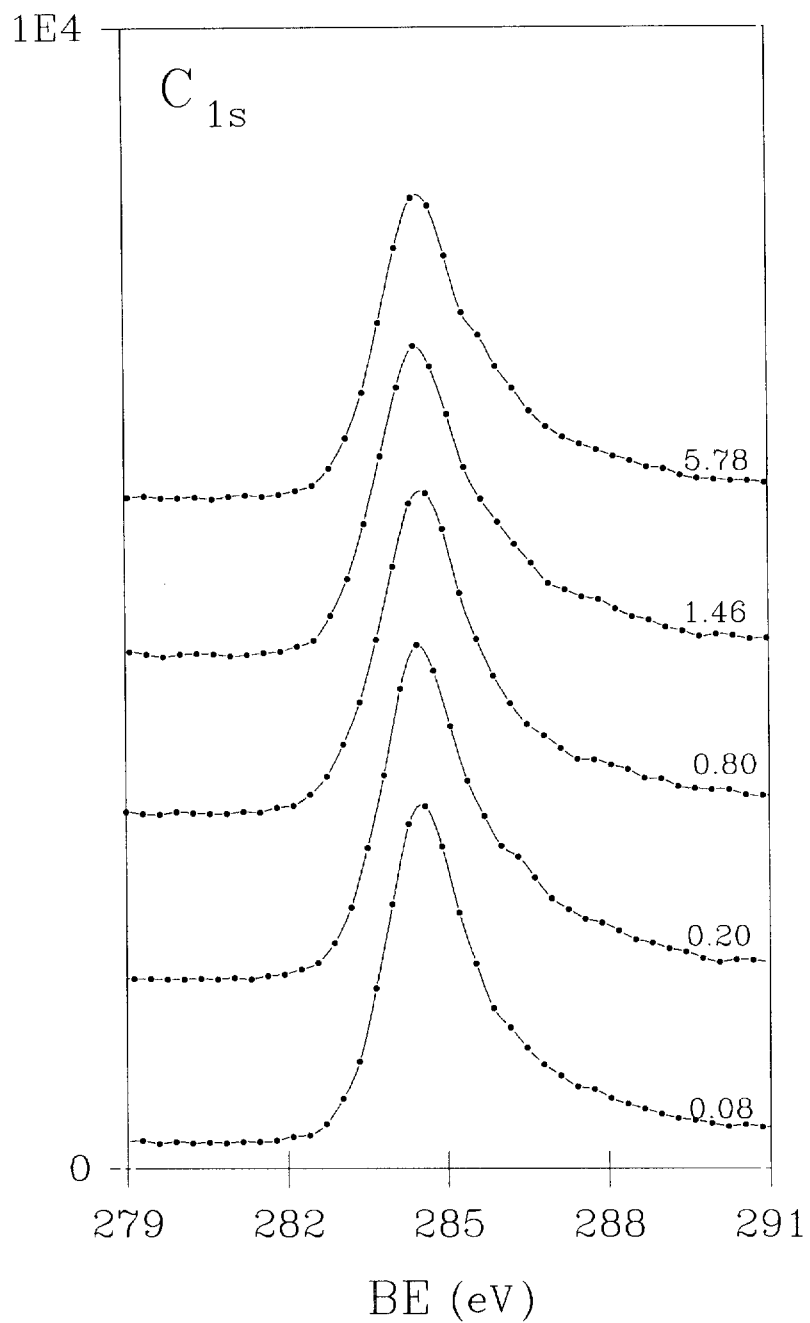


Figura 5.15. Espectros de XPS del nivel C_{1s} para muestras PPI-PES con diferente grado de sulfonación (g/m²). Todas las señales están normalizadas a 10 acumulaciones.

La energía de ligadura para el azufre es $\approx 168.1\text{eV}$, muy semejante al valor observado en las muestras PES y es independiente de GS. Este valor es consistente con el estado de oxidación S(VI), que es el que tiene el azufre en el grupo $-\text{SO}_3^-$. La variación de la señal S_{2p} para las muestras PPI-PES con diferentes GS puede verse en la figura 5.16. Obsérvese que en este caso el número de acumulaciones es de 100, para presentar señales comparables en intensidad a las observadas en la serie PES con sólo 10 acumulaciones (ver figura 4.17). Para la muestra de menor GS (0.08g/m^2), la señal no se resuelve del fondo, e incluso para la muestra de $\text{GS}=0.2\text{g/m}^2$ está muy poco resuelta.

El oxígeno presenta unos valores de BE alrededor de $\approx 532.0\text{eV}$ (valor análogo al de la serie PES). Este valor es superior al correspondiente a la forma de O(II) ($\approx 531\text{eV}$) y similar al observado para grupos hidroxilo. Las señales O_{1s} , normalizadas a 10 acumulaciones, pueden observarse en la figura 5.17.

La BE para el N_{1s} fluctúa entre 399.8 y 399.5eV . Este valor es semejante al encontrado en la bibliografía para el PPI conductor (ver 3.2.3). La forma de la señal N_{1s} en la serie de muestras PPI-PES puede verse en la figura 5.18. Todas las señales están normalizadas a 10 acumulaciones. Puede observarse que para valores bajos de GS la señal N_{1s} es más simétrica y se va ensanchando en su base por el lado de mayores valores de BE cuando GS aumenta.

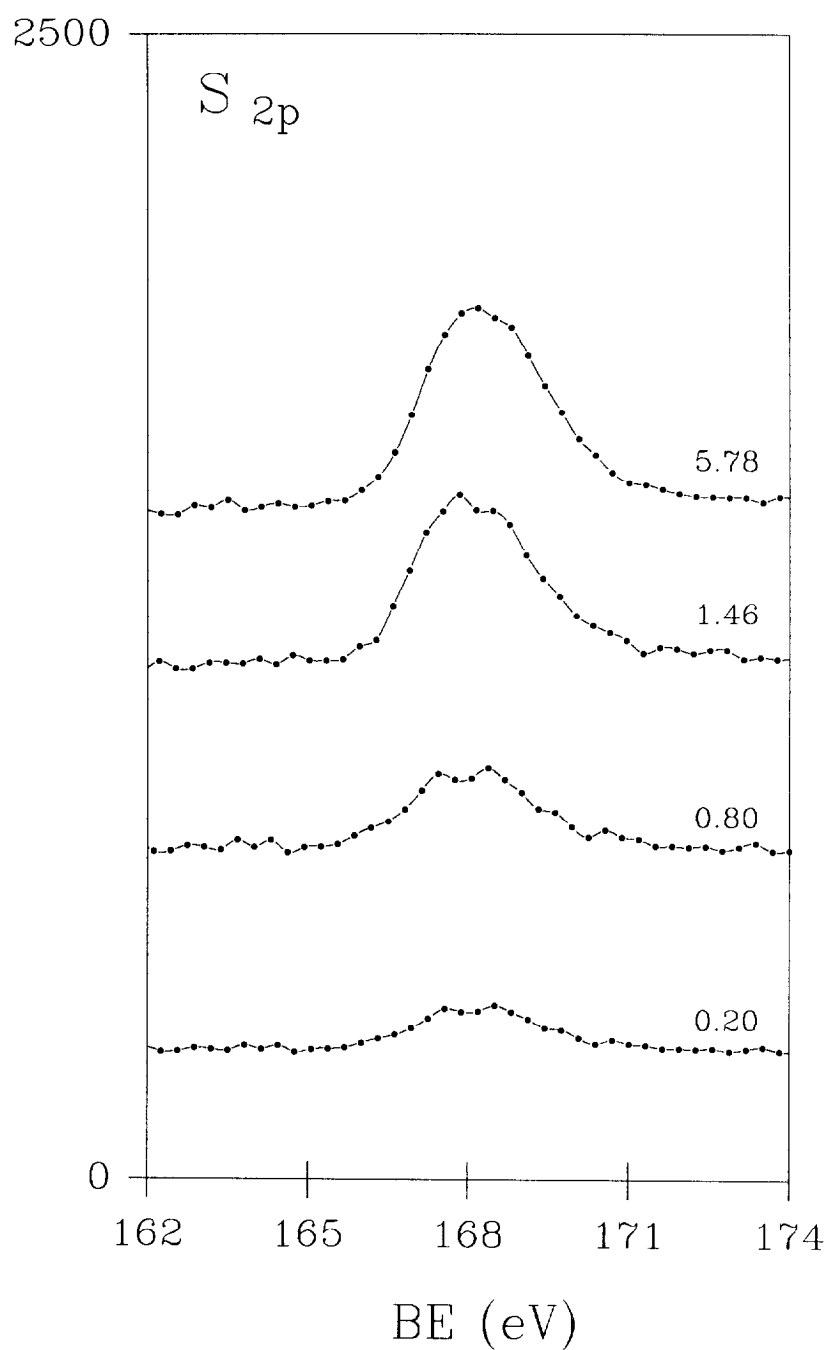


Figura 5.16. Espectros fotoelectrónicos del nivel S_{2p} para muestras PPI-PES con diferente GS (g/m^2). Todas las señales están normalizadas a 100 acumulaciones.

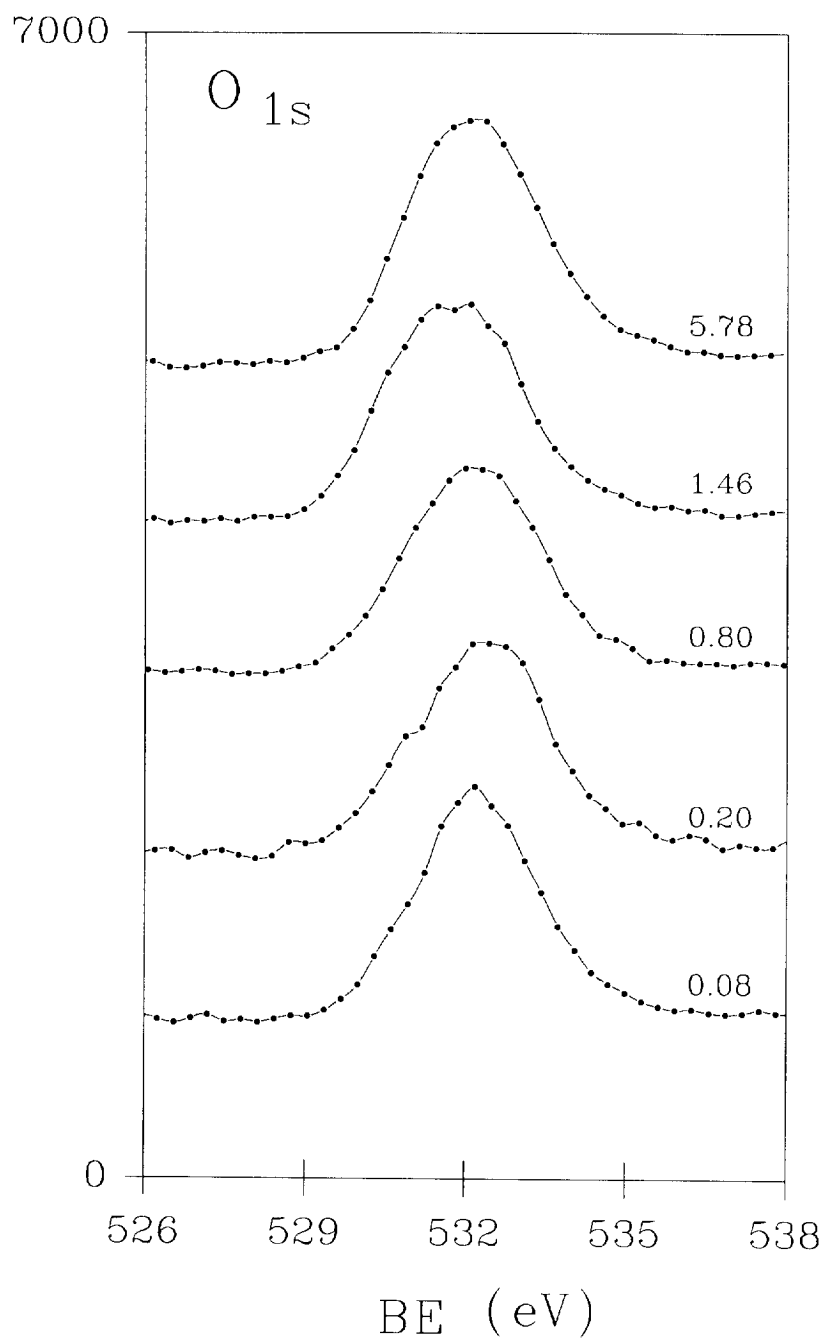


Figura 5.17. Espectros XPS del nivel O_{1s} para muestras PPI-PES con distinto grado de sulfonación (g/m^2). Todas las señales están normalizadas a 10 acumulaciones.

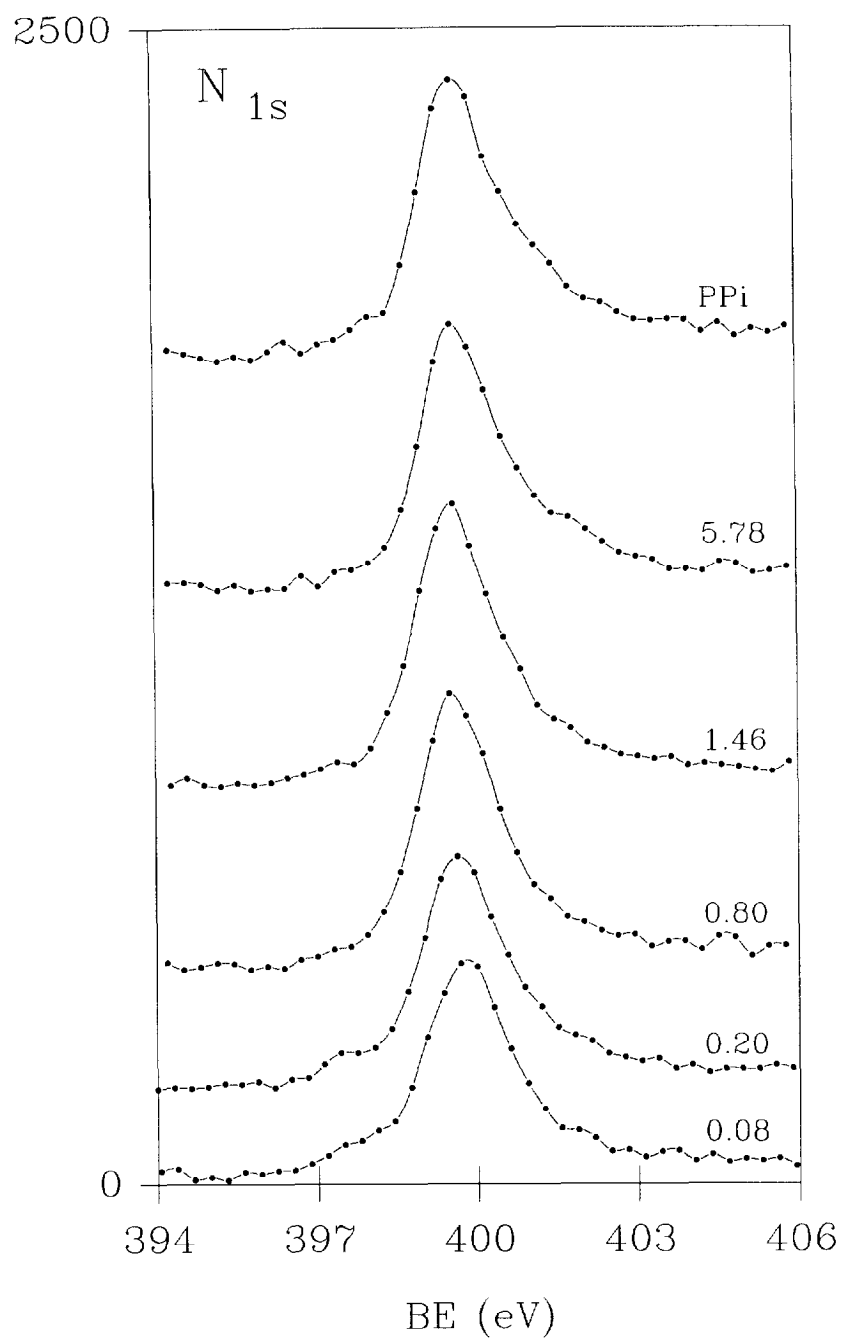


Figura 5.18. Espectros XPS del nivel N_{1s} para muestras PPi-PES con diferente GS (g/m^2) y para el PPi. Todas las señales están normalizadas a 10 acumulaciones.

Tabla 5.4. Anchura de las señales a mitad de altura FWHM (eV) de muestras PPI-PES con diferentes GS (g/m^2).

GS	C _{1s}	O _{1s}	S _{2p}	N _{1s}
0.08	1.85	2.54	---	1.85
0.20	1.93	2.89	2.46	1.83
0.80	1.99	2.95	2.52	1.78
1.46	2.04	3.01	2.56	1.76
5.78	2.04	2.95	2.64	1.71

En la tabla 5.4 se recogen las anchuras de pico a mitad de altura (FWHM), para las diferentes señales en función del grado de sulfonación de las muestras PPI-PES. En el caso de la señal C_{1s}, el aumento de anchura con el GS, se debe a la asimetría de la señal por el lado de mayores valores de BE, que se va haciendo mayor a medida que aumenta GS. Esta contribución a la anchura de la señal total tiene su origen en carbonos que tienen una densidad electrónica menor que el conjunto general de carbonos, es decir que están más oxidados. El número de estos carbonos mas oxidados relativo al número de carbonos totales de la superficie aumenta con GS, lo que podría explicarse tal vez, por un entorno mas electronegativo en estas muestras más sulfonadas (mayor cantidad de grupos sulfónico que aunque no se incorporen como contraión al PPI se encuentran también ligados a la matriz PES). El valor de FWHM para estas muestras es mayor que el observado para el PES pero menor que el observado para PPI sintetizado electroquímicamente con ClO₄⁻ como contraión (33) de 2.4eV y también menor que el medido por nosotros (2.4eV) para el PPI-Cl preparado químicamente (ver sección 3.2.2). Este resultado indica que el PPI-PES obtenido presenta un orden molecular mayor que el de otros PPI obtenidos por vía química o electroquímica. En el caso del N_{1s} se aprecia una pequeña disminución del valor FWHM cuando GS aumenta.

b) RELACIONES ATOMICAS. COMPOSICION ATOMICA SUPERFICIAL

En la tabla 5.5 aparecen las relaciones atómicas encontradas para estas mismas muestras.

Tabla 5.5. Relaciones atómicas en las muestras PPI-PES con distintos GS (g/m^2).

GS (g/m^2)	S/C	O/C	S/N
0.08	0.0056	0.21	0.065
0.20	0.0067	0.22	0.077
0.80	0.015	0.21	0.147
1.46	0.018	0.24	0.161
5.78	0.029	0.27	0.256

La relación O/C se mantiene bastante constante con GS, con una ligera tendencia a subir para GS altos. Esta relación da idea del grado de hidratación en estas muestras, aproximadamente una molécula de agua por cada unidad de pirrol en la cadena de PPI.

Las relaciones atómicas S/C y S/N aumentan con GS pero los valores absolutos de estas relaciones son muy bajos. En la figura 5.19 se han representado las relaciones atómicas S/C y N/C referidas a 100 átomos de carbono para las muestras PPI-PES y PES en función de GS. Como ya se vió en la sección 4.1.2.5 para las muestras PES la relación S/C aumenta rápidamente para $\text{GS} < 1\text{g/m}^2$ y luego mas despacio a medida que aumenta el GS, estabilizándose alrededor de 8 átomos de azufre por cada 100 de carbono. Sin embargo para las muestras PPI-PES los valores S/C encontrados son considerablemente menores. La razón de estos valores tan bajos estriba en la reducción de intensidad de las señales de azufre observada en estas muestras PPI-PES (comparar las figuras 4.17 y la 5.16). La espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X permite caracterizar la superficie exterior de una muestra. En el caso de PPI-PES, dado que el sustrato PES se recubre de PPI, la señal de azufre queda apantallada por el PPI que lo cubre, produciéndose una fuerte reducción del número de fotoelectrones S_{2p} que superan la capa externa de PPI. Por ello, las relaciones atómicas entre dos átomos situados a distinto nivel de la superficie no pueden tomarse como cuantitativos. El incremento en la relación atómica S/C aumenta apreciablemente con GS, aunque siempre se mantiene por debajo del valor que alcanza en las muestras PES. Para valores bajos de GS el recubrimiento de todos los grupos sulfónico es mas eficaz, ya que todos ellos se encuentran actuando como anión dopante del PPI y por tanto, mas apantallados. A medida que aumenta GS, se incrementan las relaciones S/C y S/N, lo que se explicaría en parte por la cantidad de grupos $-\text{SO}_3^-$ que no son incorporados como contraión y no quedan tan fuertemente apantallados por el PPI polimerizado. Para

el mayor grado de sulfonación GS:5.78g/m² se encuentra que el nivel de dopado superficial N/S=3.9. Este valor es similar al derivado mediante FTIR (ver 5.1.2.2b)

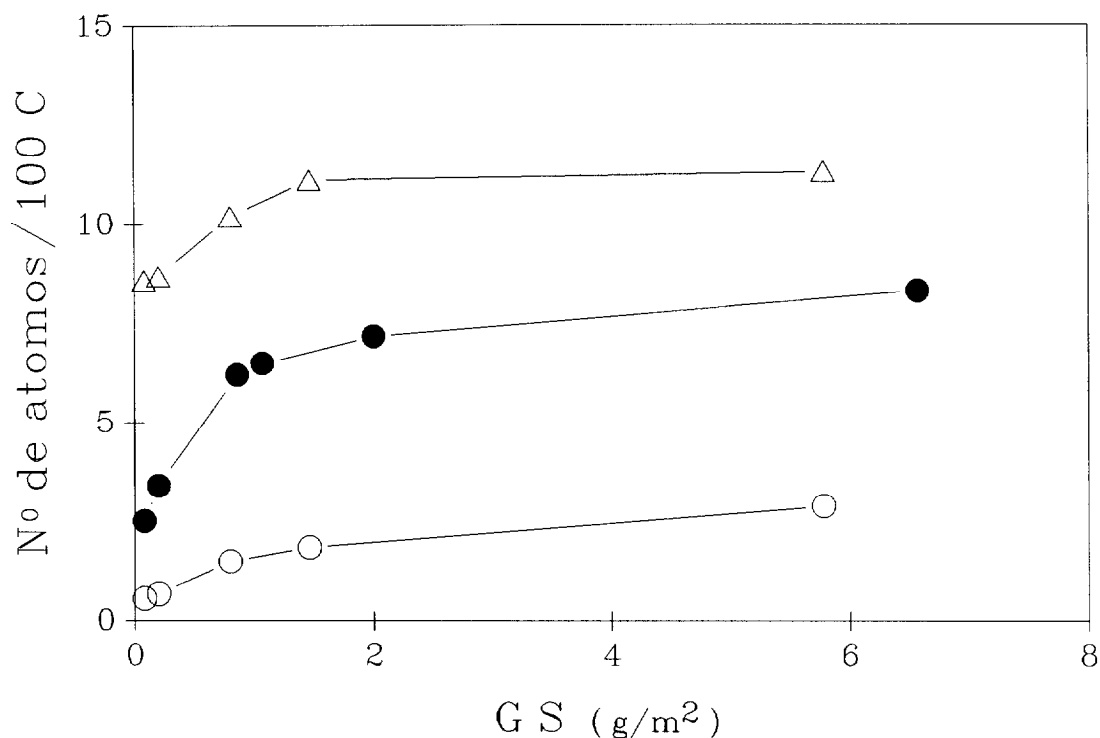


Figura 5.19. Relaciones atómicas superficiales referidas a 100 átomos de carbono S/C (○) y N/C (Δ) en muestras PPi-PES y S/C (●) en PES, en función del GS.

También se investigaron algunas muestras B_a comprobándose que los valores de BE medidos para las diferentes señales observadas son similares a las encontradas para las muestras B_u. Sin embargo en las muestras B_a preparadas con t_R largos (6h), sí que se encuentra cloro superficial, con energía de ligadura ≈198.1eV (correspondiente al anión cloruro), debido a una deposición de PPi-Cl adicional sobre el PPi-PES. Esta deposición de PPi-Cl se logra eliminar de forma bastante eficaz, lavando las muestras B_a en baño de ultrasonidos durante 90 minutos. Tras el lavado se ha encontrado que la relación atómica N/Cl>30.

5.1.2.4 Propiedades eléctricas

a) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En la figura 5.20 se presentan los datos de conductividad eléctrica (σ), frente a GS para muestras PPI-PES B_a, ($t_R=6h$, $T_R=0^\circ C$). Para el cálculo de la conductividad eléctrica se tomó como espesor de la capa conductora $1\mu m$. Los valores de σ aumentan con el GS. Por XPS se detectó Cl⁻ superficial en estas muestras, de modo que no se trata de materiales PPI-PES puros, sino que sobre la capa PPI-PES hay depositado PPI-Cl. Por ello el espesor de la capa conductora es, posiblemente, mayor de $1\mu m$, de modo que los valores de conductividad en estas muestras B_a pueden estar calculados por exceso.

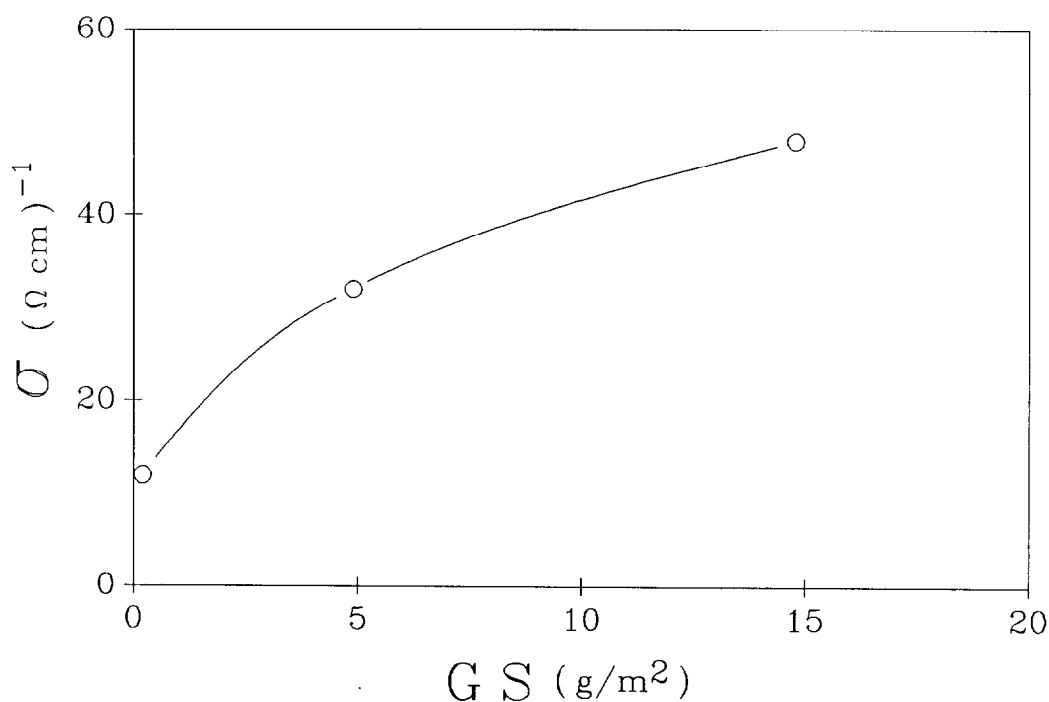


Figura 5.20. Conductividad eléctrica, σ , de muestras PPI-PES B_a ($t_R=6h$, $T_R=0^\circ C$) con diferente grado de sulfonación, GS.

Con el fin de ver si la deposición adicional de PPI-Cl en las muestras B_a con t_R largos podría eliminarse, se repitió la preparación de las muestras B_a en condiciones similares ($T_R=5^\circ C$, $t_R=6$ horas), pero sometiendo las láminas una vez transcurrida la reacción, a un lavado en baño de ultrasonidos durante 90 minutos. En las películas así preparadas apenas se detectó Cl⁻ mediante XPS (ver 5.1.2.3). La

conductividad eléctrica para esta nueva serie de muestras frente a GS se representa en la figura 5.21. Se observa que los valores de σ son aproximadamente un tercio de los obtenidos para muestras B_a sin tratar con ultrasonidos (fig. 5.20). Esto es debido a la pérdida del PPI-Cl depositado sobre el PES-PPI por la acción del tratamiento con ultrasonidos. Esta pérdida de PPI-Cl superficial en estas películas quedó puesta de manifiesto por SEM (figura 5.1) donde se observa como el PPI-Cl que rellena grietas en una muestra B_a ($GS=25\text{g/m}^2$) desaparece al tratar con ultrasonidos. En la figura 5.21 se observa que los valores de σ aumentan rápidamente con GS en el intervalo $0 < GS < 2\text{g/m}^2$. Para $GS \geq 6\text{g/m}^2$, σ es prácticamente independiente de GS. Los valores de σ para estas muestras B_a lavadas con ultrasonidos, son equivalentes a los obtenidos para muestras B_u preparadas con valores de t_R y T_R similares. El aumento en los valores de conductividad observado para muestras PPI-PES con valores pequeños de GS se debe al aumento de la densidad superficial de grupos sulfónico (ver figura 4.19), sobre los que tiene lugar la fijación del PPI. Para valores de GS por encima de la transición ($GS > 2\text{g/m}^2$, ver 4.2.1.1) se obtiene un recubrimiento mas compacto en toda la superficie de la película y los valores de σ ya no dependen del GS.

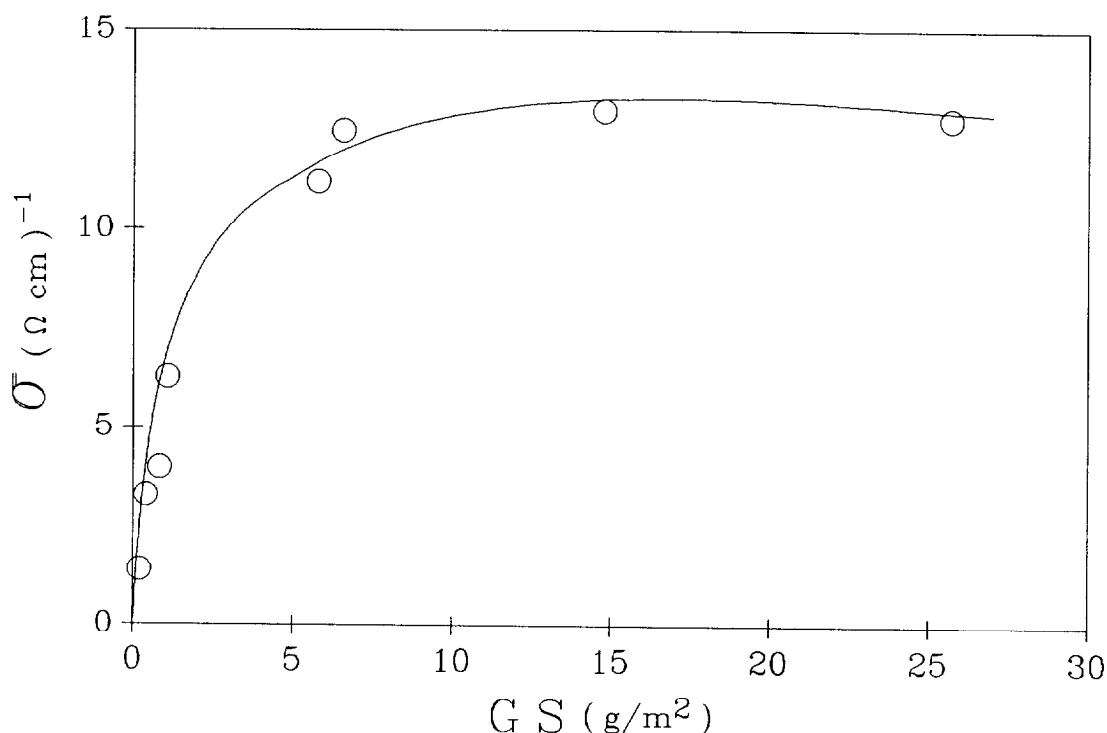


Figura 5.21. Variación de σ con GS, de muestras PPI-PES, B_a ($t_R=6\text{h}$, $T_R=5^\circ\text{C}$) después de tratar en baño de ultrasonidos.

En las figuras 5.22 y 5.23 aparecen representadas las curvas características intensidad de corriente frente al campo eléctrico aplicado (E, J) para muestras B_a y B_u con diferentes GS ($t_R=6h$ y $T_R=0C$) respectivamente. Los símbolos vacíos corresponden a la subida del campo eléctrico y los llenos a la bajada. Se observa que las muestras tienen un comportamiento bastante óhmico, y que sólo para intensidades de corriente altas comienzan a curvarse un poco las representaciones de la densidad de corriente (J), frente al campo aplicado (E). En estas representaciones el valor de la pendiente es el valor de la conductividad para cada muestra.

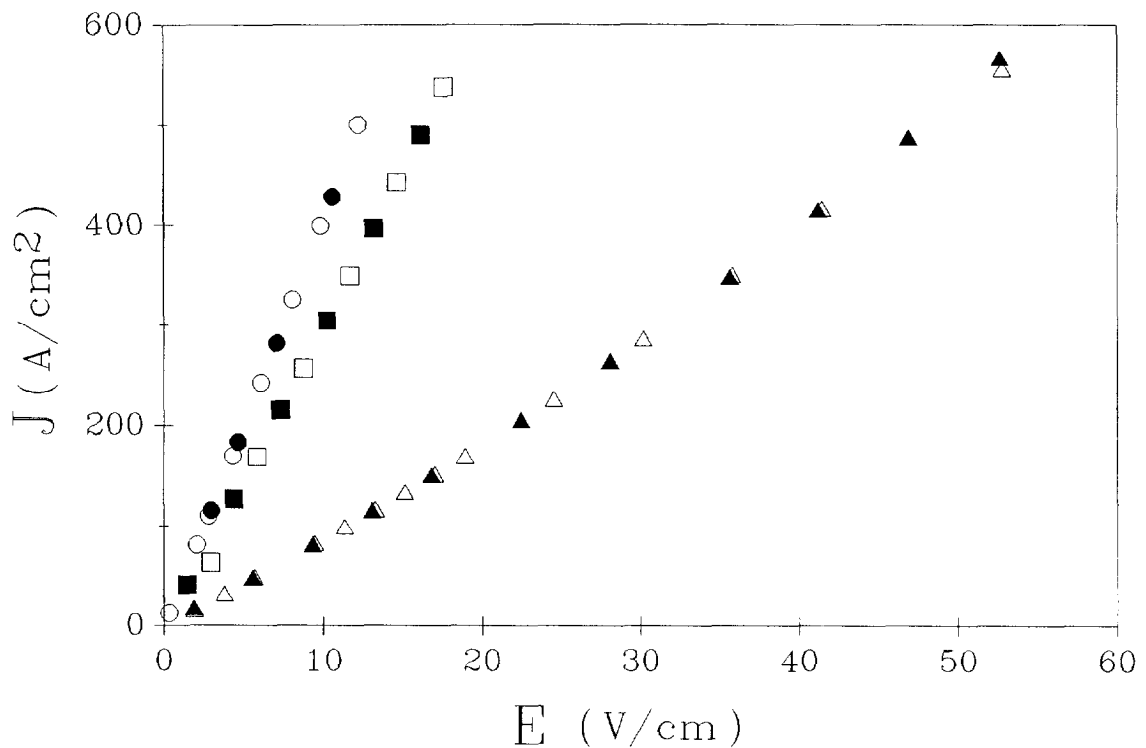


Figura 5.22. Curva característica (E, J) para las muestras PPI-PES B_a ($t_R=6h$, $T_R=0^\circ C$) con diferente GS. Δ : $0.20g/m^2$, \square : $4.89g/m^2$, \circ : $14.80g/m^2$. Los símbolos vacíos y llenos corresponden respectivamente a la subida y bajada del campo eléctrico aplicado.

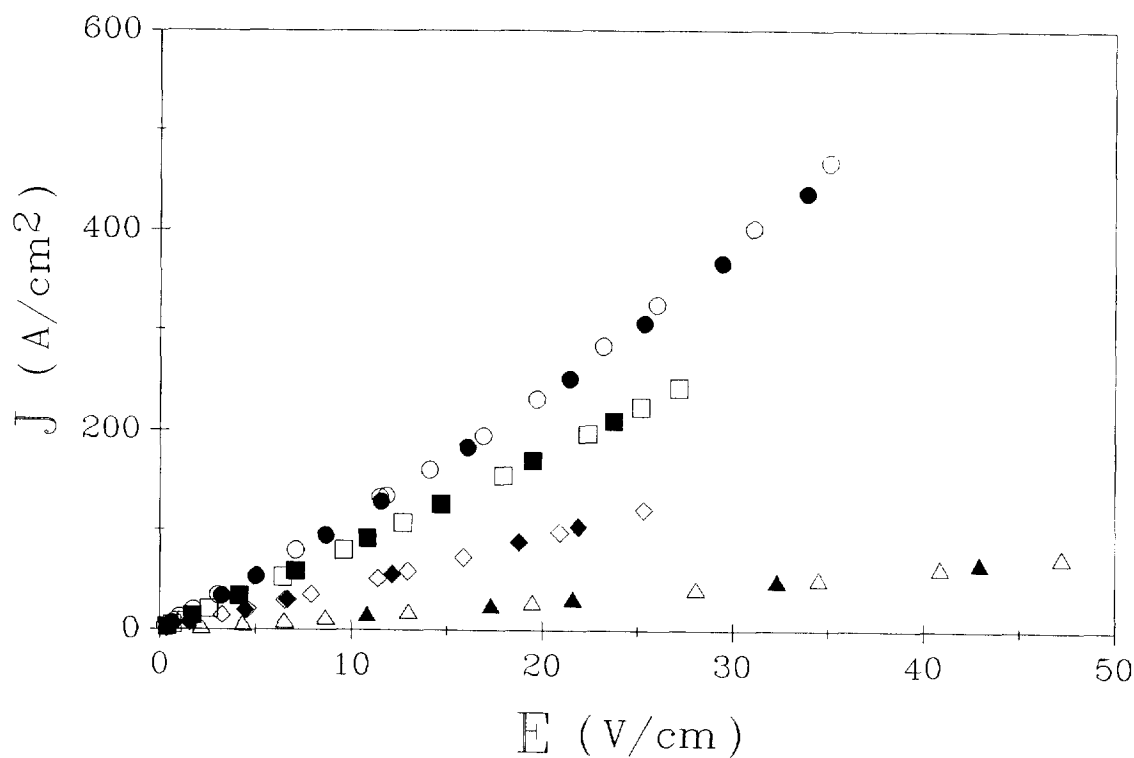


Figura 5.23. Curvas características (E, J) para las muestras PPI-PES B_a lavadas con ultrasonidos ($t_R=6h$, $T_R=5^\circ C$), con diferente GS. Δ : $0.20g/m^2$, \diamond : $1.07g/m^2$, \square : $4.89g/m^2$, \circ : $25.7g/m^2$. Los símbolos vacíos y llenos corresponden respectivamente a la subida y bajada del campo eléctrico aplicado.

En la tabla 5.6 aparecen los valores de conductividad eléctrica para varias muestras B_a y C_a (polimerización en presencia de ácido meta-hidroxibenzoico) preparadas en las mismas condiciones ($t_R=20$ minutos y $T_R=0^\circ C$). Se observa que las muestras C_a presentan una σ mas elevada que las correspondientes B_a .

Tabla 5.6. Valores de conductividad $(\Omega \cdot cm)^{-1}$, de muestras B_a y C_a con distintos GS (g/m^2).

GS	B_a	C_a
0.08	2.2	3.8
0.22	3.8	4.8
2.20	6.9	9.1

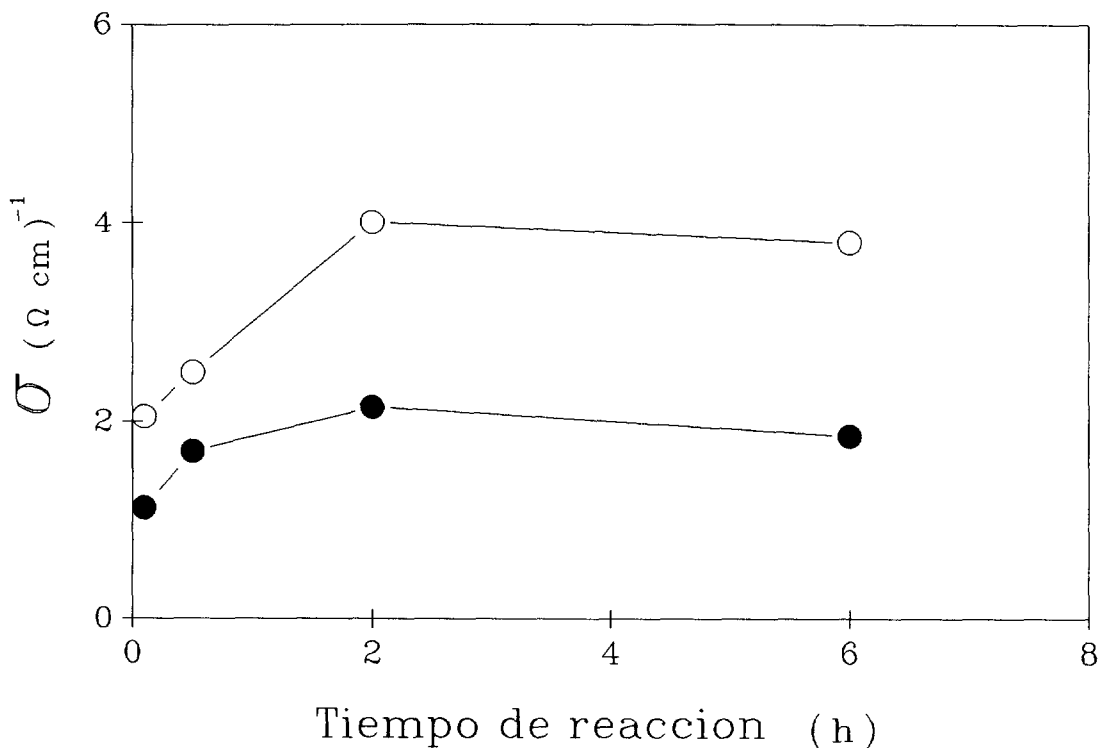


Figura 5.24. Dependencia de la conductividad eléctrica en muestras PPI-PES D_a , con igual GS (1.1g/m^2), con el tiempo de reacción utilizado. Símbolos llenos: muestras lavadas con ultrasonidos.

En la figura 5.24 se ha representado el valor de σ para muestras D_a ($\text{GS}=1.10\text{g/m}^2$, $T_R=0^\circ\text{C}$) al variar el tiempo de reacción t_R . Obsérvese que las conductividades alcanzadas con este método de síntesis (inmersión de las películas PES en pirrol antes de ponerlas en contacto con el oxidante) son menores que los valores alcanzados para las correspondientes B_a . También aquí se aprecia una disminución en σ cuando las muestras se lavan en baño de ultrasonidos (símbolos llenos). De nuevo se observa que estos valores de σ son menores que los de las muestras B_a tratadas con ultrasonidos (figura 5.21), lo que parece confirmar la no disponibilidad de todos los grupos sulfonato por estar bloqueados por la presencia de pirrol (ver 5.1.2.1). Se observa que ya para $t_R=5\text{min}$ se consiguen valores de σ altos y que son máximos para $t_R=2\text{h}$, a partir de los cuales la σ alcanzada no se incrementa al aumentar t_R .

En la figura 5.25 se muestra la variación de σ con la temperatura de reacción, T_R , para láminas PPI-PES B_u ($\text{GS}\approx 5\text{g/m}^2$, $t_R=6\text{h}$). Se observa que la σ en estas muestras es mayor cuanto menor es T_R . Esta influencia de la temperatura de reacción sobre la conductividad eléctrica ha sido observada por varios autores (34-36).

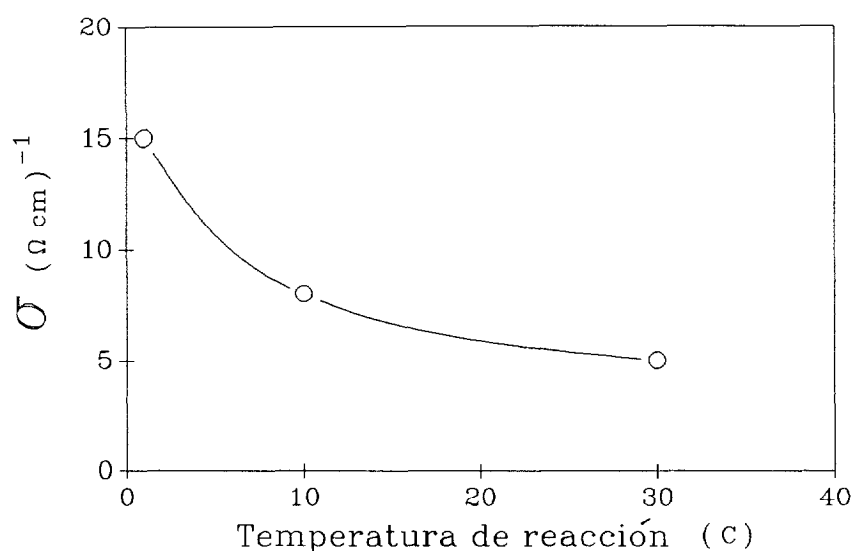


Figura 5.25. Influencia de la temperatura de reacción en la conductividad eléctrica para muestras PPi-PES B_u (t_R=6h) de un mismo GS (5g/m²).

Este aumento de σ para T_R bajas debe estar relacionado con la disminución de la velocidad de polimerización del pirrol, con lo que esta reacción transcurre de manera mas ordenada y selectiva.

b) ESTABILIDAD

En la figura 5.26 se representa la variación temporal en los valores de σ de las muestras de la figura 5.25.

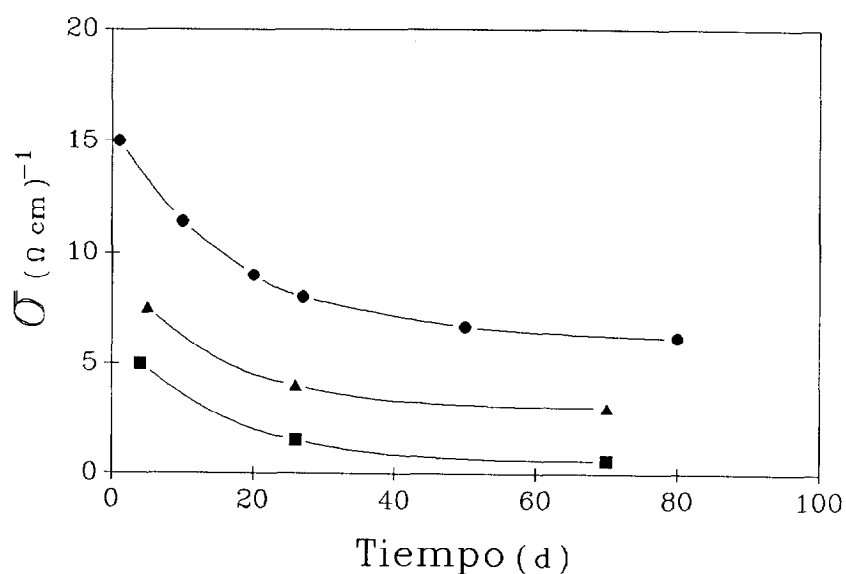


Figura 5.26. Evolución temporal de la conductividad eléctrica de las muestras de la figura 5.25, preparadas a distintas temperaturas de reacción: ● :0°C, ▲ :10°C, ■ :30°C.

En la figura 5.27 se comparan los valores de σ de muestras B_a lavadas en baño de ultrasonidos ($t_R=6h$, $T_R=5^\circ C$) en el momento de su síntesis (figura 5.25), con los medidos 53 días después de almacenamiento en atmósfera ambiente. Se observa que si bien los valores de σ disminuyen, la tendencia que manifiestan las muestras recién sintetizadas se mantiene con el tiempo de almacenamiento.

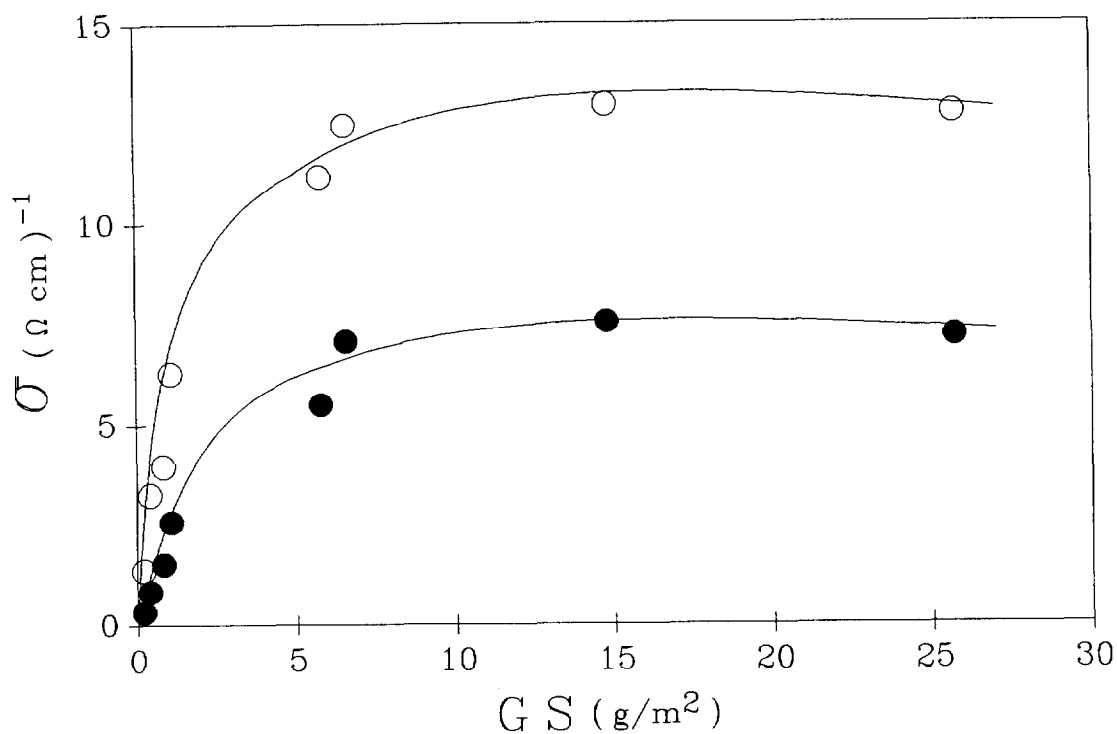


Figura 5.27. Variación de la conductividad eléctrica con el GS para muestras PPI-PES B_a lavadas con ultrasonidos, (O) en el momento de su síntesis y (●) 53 días después.

En la figura 5.28 puede observarse la evolución temporal de la σ en estas muestras B_a lavadas en ultrasonidos. Se observa en todas las muestras una disminución de σ casi del 50% tras los dos primeros meses, siendo la pérdida mucho más lenta posteriormente.

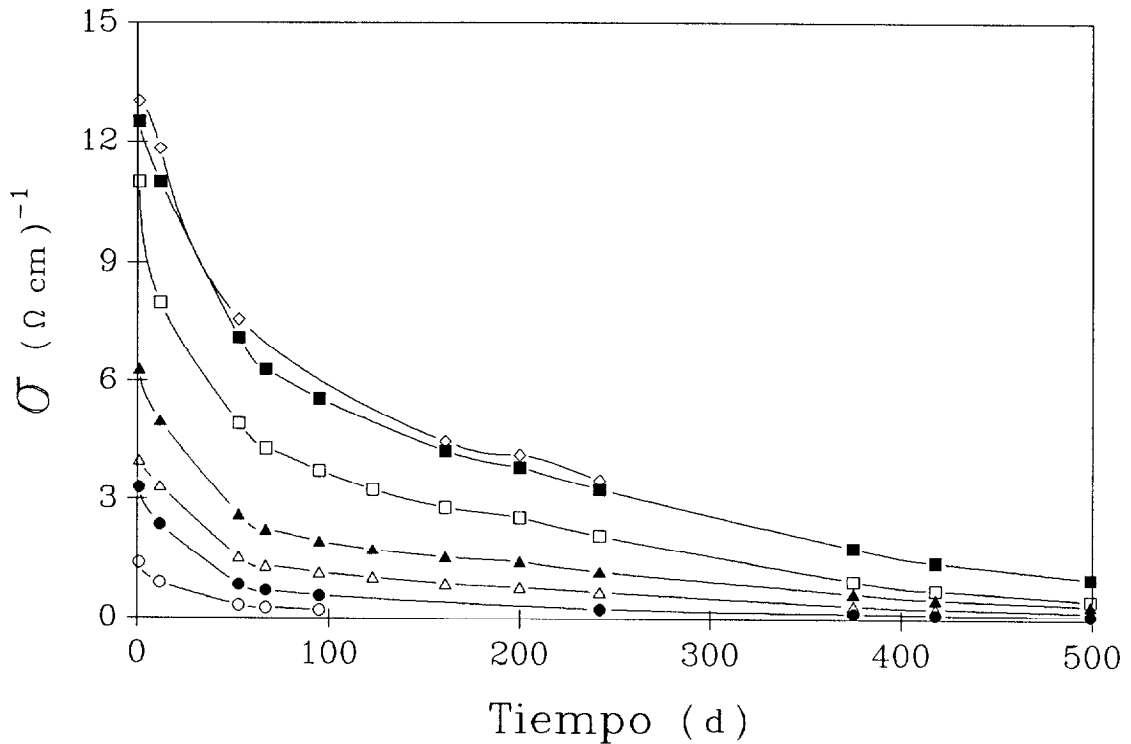


Figura 5.28. Evolución temporal de la conductividad eléctrica de las muestras PPi-PES B_a ($t_R=6h$, $T_R=5^\circ C$) lavadas en baño de ultrasonidos. GS (g/m^2): \circ :0.20, \bullet :0.40, \triangle :0.84, \blacktriangle :1.07, \square :5.78, \blacksquare :14.8, \diamond :25.7.

Con el fin de cuantificar mejor la pérdida de conductividad en estos materiales compuestos PPi-PES, se pensó que este fenómeno podría responder a una dependencia de tipo exponencial: $\sigma = \sigma_0 \cdot 10^{-kt}$, siendo t el tiempo de almacenamiento. En la figura 5.29 se ha representado $\log(\sigma/\sigma_0)$ frente al tiempo para esta misma serie de muestras B_a lavadas con ultrasonidos. Es interesante señalar que tras 500 días de almacenamiento al aire la disminución de σ es, en la mayoría de los casos, de tan sólo un orden de magnitud. Obsérvese que la pérdida de la σ parece realizarse en dos etapas bien diferenciadas, la primera (≈ 2 primeros meses) en que la pérdida es más acusada y depende claramente del GS, y otra en que la pérdida es más suave e independiente del GS de las muestras.

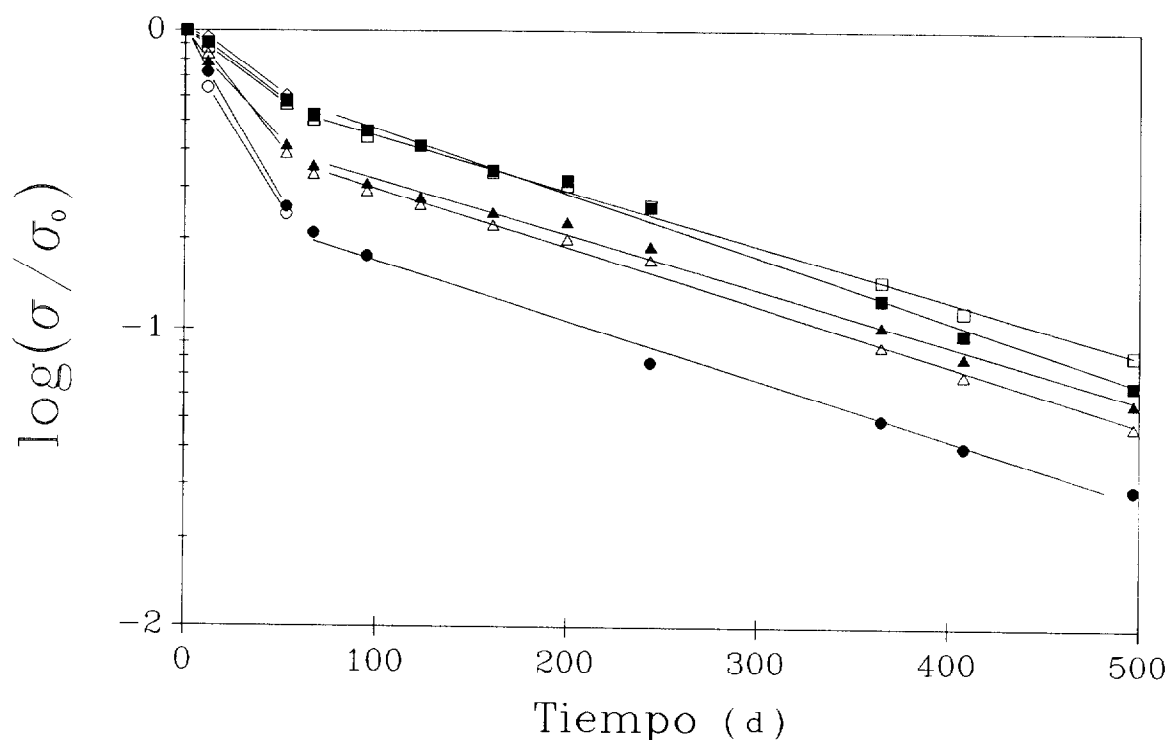


Figura 5.29. Variación temporal del logaritmo de la conductividad normalizada para tiempo cero para muestras PPI-PES B_a ($t_R=6h$, $T_R=5^\circ C$) tratadas con ultrasonidos, con diferentes GS (g/m^2). :0.20, :0.40, :0.84, :1.07, :5.78, :14.8, :25.7.

En la tabla 5.7 se recogen los valores de las pendientes de las rectas definidas en la figura 5.29 para las muestras con distintos GS.

Tabla 5.7. Pendientes calculadas $k \cdot 10^3$ (días⁻¹) para muestras B_a lavadas con ultrasonidos con diferentes GS (g/m^2).

GS	k_1 (t<2meses)	k_2 (t>2meses)
0.20	11.59	----
0.40	11.10	2.15
0.84	7.72	1.86
1.07	7.19	1.85
6.57	4.64	1.83
14.8	4.43	2.10
25.7	4.18	---

Obsérvese que mientras k_2 es independiente de GS, k_1 decrece al aumentar GS. Por debajo de la transición observada en GS ($\approx 2.5 \text{g/m}^2$), k_1 varía bastante ($12 \cdot 7 \cdot 10^{-3} \text{ días}^{-1}$), mientras que para valores de GS por encima de dicha transición k_1 permanece casi constante ($\approx 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ días}^{-1}$).

Debido al procedimiento usado para medir la conductividad eléctrica, la variación inicial de la conductividad que debe acompañar a los primeros cambios introducidos en la muestra al ponerla en presencia de oxígeno y vapor de agua atmosféricos no ha podido observarse. Estas primeras modificaciones físico-químicas que acompañan a la exposición de las muestras PPI-PES en atmósfera ambiente si pudieron seguirse mediante FTIR (ver 5.1.2.2).

En la tabla 3.5 se recogieron los valores de k para muestras de PPI-Cl sintetizadas químicamente con FeCl_3 en distintas condiciones. Se observa que los materiales PPI-PES presentan valores de k mas pequeños, siendo mucho mas estables que cualquiera de los PPI-Cl sintetizados anteriormente. Esto debe estar relacionado con la facilidad relativa para perder el dopante cloruro como HCl frente al contraión PES que no puede salir por formar parte de la matriz polimérica.

En la tabla 5.8 se recogen los valores de las pendientes calculadas de igual forma a partir de los valores de σ publicados por D. Kaye y A.E. Underhill (37) para PPI-X obtenido electroquímicamente, siendo $X = \text{BF}_4$, $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ y $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$ ($\text{mnt} \equiv 1,2\text{-dicianoetileno-1-2-ditioleño}$ o maleonitrilditioleño). Para el PPI- BF_4 se han diferenciado 3 tramos, mientras que para el PPI- $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ y el PPI- $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$ se han diferenciado sólo dos tramos, como en el caso del PPI-PES. En este trabajo (37) se enfatiza en el aumento en la estabilidad de la conductividad con el tiempo de los nuevos PPI- $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ y PPI- $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$, frente al mas convencional PPI- BF_4 . Comparando los valores de las pendientes de las tablas 5.7 y 5.8, se observa que las pendientes de las muestras PPI-PES en el primer tramo, son intermedias entre las halladas para el PPI- BF_4 y para los mas estables PPI- $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ y PPI- $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$. En el segundo tramo las disminución de la conductividad que presentan los materiales PPI-PES es comparable a la del PPI- BF_4 .

Tabla 5.8. Pendientes calculadas $k \cdot 10^3 \text{ (días)}^{-1}$ para diferentes muestras de PPI-X obtenidas electroquímicamente (referencia 37).

PPI- BF_4		PPI- $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$		PPI- $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$	
t (d)	k	t (d)	k	t (d)	k
0-3	37.8	0-12	10.9	0-18	5.06
4-50	3.95	12-180	1.27	18-150	0.80
50-163	1.88				

Considerando las muestras PPi-PES con GS por encima de la transición, el valor de k_1 es inferior al de las muestras PPi-X (tabla 5.8). Sin embargo el intervalo durante el cual actúa el primer mecanismo de desactivación es considerablemente mayor en las muestras PPi-PES. Estos resultados indican que la naturaleza del contraión está modulando el mecanismo de desactivación eléctrica del polímero conductor.

Es un hecho bien establecido que el PPi-X conductor rebaja en varios órdenes de magnitud el valor de su conductividad tras tratarlo en medio básico (ver apartado 3.2.2). Del mismo modo, el tratamiento con NaOH de las muestras PPi-PES disminuye la conductividad unos dos órdenes de magnitud, lo que supone cien veces menos de lo que se rebaja en el PPi-X sintetizado química o electroquímicamente, siendo X un contraión no polimérico (ver 3.2.2 y referencias indicadas). En la tabla 5.9 aparecen los valores de las medidas de σ en una muestra B_a ($GS=0.35g/m^2$, $t_R=30min$, $T_R=0^\circ C$) en el momento de su síntesis y tras tratar en NaOH durante diferentes tiempos. Se dan también los valores de conductividad para estas muestras a los 70 días de su preparación y tratamiento en NaOH. La conductividad de las muestras tratadas con NaOH (valores típicos de $10^{-2}(\Omega \cdot cm)^{-1}$) continua disminuyendo lentamente con el tiempo de almacenamiento al aire.

Tabla 5.9. Conductividad inicial y después de 70 días $(\Omega \cdot cm)^{-1}$, de una muestra B_a ($GS=0.35g/m^2$, $t_R=30min$, $T_R=0^\circ C$) antes y después de sumergir en NaOH 0.1M (0.5h y 20h).

t_{NaOH} (h)	σ (0d)	σ (70d)
0	3.4	1.0
0.5	$6.1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
20	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$

5.2 Sistema PPi-PSS

Los materiales PPi-PES investigados anteriormente presentan conductividad eléctrica superficial, pero no en volumen ya que consisten en láminas de PE que en su superficie soportan el PPi-PES conductor. La cantidad de PPi-PES respecto de toda la película es muy pequeña (espesor de la capa conductora $\approx 1\mu\text{m}$) (ver 5.1.2.2) y casi independiente del espesor de la capa sulfonada. Por ello se pensó en utilizar una matriz sulfonada en volumen que estuviese en disolución en el momento de realizar la polimerización de pirrol, para que todos los grupos sulfonato fuesen accesibles como contraiones y así poder preparar un material compuesto de PPi homogéneo en volumen, PPi-PSS. El polielectrolito elegido ha sido el poliestireno sulfonado preparado a tal fin en nuestro laboratorio (ver 4.2).

El material compuesto PPi-PSS ha sido ya preparado electroquímicamente (14, 23), llegándose a obtener $\sigma \approx 0.005-10(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, dependiendo de las condiciones de preparación. En este trabajo se presenta, por primera vez, la síntesis química de este material.

5.2.1 EXPERIMENTAL: SINTESIS DE PPi-PSS

La preparación química de estos materiales compuestos PPi-PES se realizó utilizando FeCl_3 como agente oxidante. A una disolución acuosa de FeCl_3 y PSSNa a 0°C , se le añadía de forma rápida y con agitación magnética el pirrol en la relación estipulada, observándose la casi inmediata precipitación de un sólido negro de aspecto pulverulento. Tras dejar reaccionar un tiempo de reacción (t_R) determinado, se filtraba rápidamente el precipitado obtenido y se lavaba abundantemente con H_2O . El producto obtenido se secaba a vacío dinámico y 30°C durante 4-5h. En varias de las síntesis se añadió al medio de reacción ácido m-hidroxibenzoico a fin de comprobar el posible efecto en las propiedades del polímero obtenido.

5.2.2 RESULTADOS Y DISCUSION

5.2.2.1 Rendimientos y condiciones de reacción

En la tabla 5.10 aparecen las relaciones molares de los reactivos usados, así como las concentraciones de oxidante y los t_R óptimos utilizados, para obtener PPi-PSS desprovisto de PPi-Cl.

Tabla 5.10. Rendimientos, porcentajes de azufre, hierro encontrados por EDX y conductividades para varias muestras de PPi-PSS preparadas en distintas condiciones.

pi/PSS (*)	Fe ³⁺ /pi (*)	[FeCl ₃] (M)	ac mHB (**)	t_R (min)	Rend. (%)	S (%)	Fe (%)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
3.5	2.3	0.33	---	5	30	83.1	16.9	2.6
3.5	2.3	0.33	si	3	68	86.9	13.1	3.8
3.5	2.3	0.1	---	5	28	78.0	21.0	0.3
3.5	2.3	0.1	si	3	46	79.9	20.1	0.4
7	1	0.33	---	4	56	86.3	13.7	3.4
7	1	0.33	si	2	56	85.4	14.6	4.0

(*) Relaciones molares. (**) (Acido m-hidroxibenzoico)/pirrol=1.

Se hicieron varios experimentos, variando la relación oxidante/pirrol de 2.3 a 1, con el fin de disminuir la competencia del anión Cl⁻ frente al PSS⁻ para incorporarse al PPI como contraión. La relación pirrol/PSSNa utilizada fué 3.5 y se aumentó a 7 cuando se redujo la relación oxidante/pirrol, a fin de aumentar el rendimiento de PPI. Los t_R utilizados son 5-6min en ausencia de ácido m-hidroxibenzoico y algo mas bajos (\approx 3min) en presencia del ácido en el medio de reacción.

Los rendimientos obtenidos referidos a la cantidad de PSS⁻ aparecen también en la tabla 5.10. Oscilan entre 30-50% para PPi-PSS obtenido en ausencia de ácido m-hidroxibenzoico, obteniéndose los rendimientos mas bajos cuando se disminuye la concentración de oxidante y mas altos al aumentar la relación pirrol/PSS. Cuando la síntesis de PPi-PSS se hace en presencia de ácido m-hidroxibenzoico los rendimientos oscilan entre 50-70%. El incremento de t_R para obtener mayores rendimientos viene, sin embargo, acompañado de la coprecipitación de PPi-Cl que no puede separarse del PPi-PSS. Es interesante señalar que la presencia de ácido

m-hidroxibenzoico no solo aumenta la velocidad de precipitación del PPi-PSS, sino que además permite conseguir mayores rendimientos sin que se produzca la coprecipitación de PPi-Cl.

5.2.2.2 Análisis elemental. Nivel de dopado

Se ha hecho el análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de una muestra de PPi-PSS ($[FeCl_3]=0.33M$, $Fe/pirrol=1$, $pirrol/PSS=7$, $t_R=4min$). Los porcentajes encontrados son $C=49.99\%$, $H=4.36\%$, $N=9.05\%$. Desafortunadamente, los datos del análisis referente al azufre no son fiables, como ya sucedió en las muestras PSS. En la tabla 5.11 aparecen las relaciones atómicas C/H y C/N encontradas, así como las relaciones teóricas en PPi-PSS para dos valores (0.33 y 0.25) de la relación N/S (nivel de dopado o grado de oxidación). Entre paréntesis aparece el valor C/H calculado suponiendo hidratación de una molécula de agua por anillo de pirrol.

Tabla 5.11. Relaciones atómicas encontradas en PPi-PSS y los valores teóricos en PPi-PSS para dos niveles de dopado. Entre paréntesis la relación teórica C/H suponiendo una molécula de agua por anillo pirrol.

	S/N	C/H	C/N
PPi-PSS (exp.)	?	0.96	6.44
PPi-PSS	0.33	1.25(0.91)	6.77
PPi-PSS	0.25	1.26(0.96)	6.00

Se observa que la relación C/N en la muestra sintetizada está entre los valores calculados para PPi-PSS con 3-4 anillos de pirrol por grupo sulfónico. Una sulfonación no total del PSS se traduciría en un aumento en la relación C/N para un mismo nivel de dopado. Así que manteniendo una relación pirrol/grupo sulfonato=4, para una sulfonación del 95% la relación C/N se incrementaría a 6,3. Considerando que el PSS obtenido presenta un grado de sulfonación 90-100%, puede afirmarse que el grado de oxidación en el PPi-PSS obtenido es ≈ 0.25 . La similitud entre el valor observado y los calculados para la relación C/H apoya el grado de hidratación propuesto.

5.2.2.3 Morfología y análisis EDX

Las muestras PPi-PSS se obtienen en forma pulverulenta. En la figura 5.30 aparece una micrografía típica de este material. Se ha comprobado que las diferentes condiciones de síntesis no parecen influir sobre la morfología globular de la muestra, cuyo tamaño de partícula es de unos 50nm.

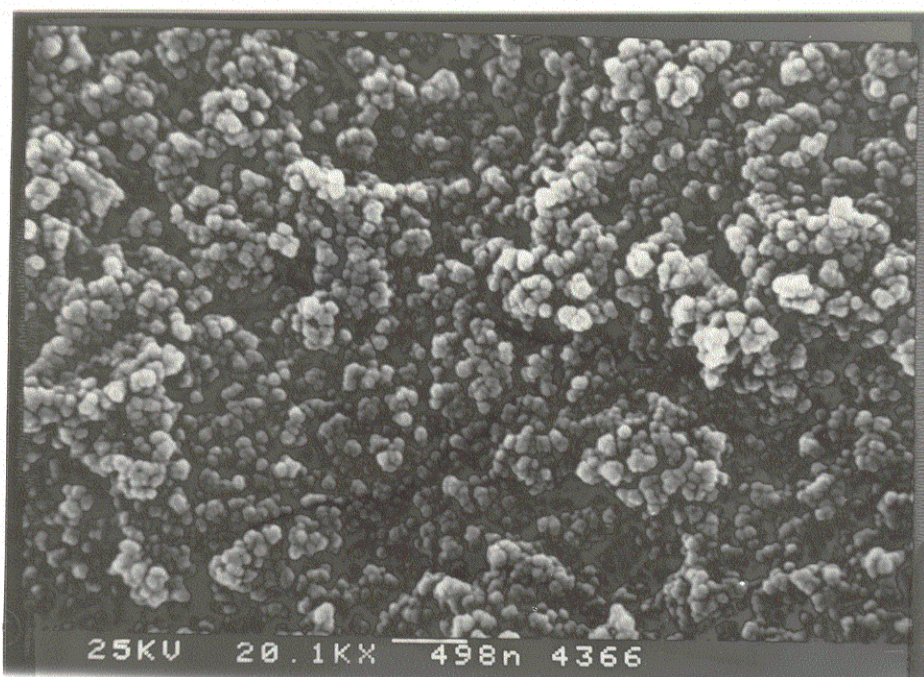


Figura 5.30. Micrografía SEM de PPi-PSS ($[FeCl_3]=0.33M$, $Fe/pirrol=1$, $pirrol/PSS=7$, $t_R=4min$).

La posibilidad de análisis semicuantitativo acoplada al microscopio electrónico ha sido de gran utilidad. Como en el sistema PPi-PES (apartado 5.1.2.1) los elementos que aquí pueden ser detectados son azufre, hierro y cloro ($[S+Fe+Cl]=100\%$). Se ha de tener en cuenta que una proporción de cloro menor de 5% respecto del hierro y azufre presentes no puede ser detectada por esta técnica, debido tanto al solapamiento con la línea de azufre (mas abundante) en el espectro, como a la poca cantidad absoluta que este 5% representa en el total de la muestra (ver 5.1.2.1). La determinación de la existencia o no de cloro en las muestras sintetizadas permitió establecer los valores de t_R para preparar las muestras de PPi-PSS libres de PPi-Cl coprecipitado.

Como se observa en la tabla 5.10 en estas muestras se detecta hierro. Este hierro debe estar asociado a los grupos sulfónico, del mismo modo que se observó en el PPi-PES.

5.2.2.4 Espectros infrarrojos

En la figura 5.31 aparece el espectro de infrarrojos de PPI-PSS realizado sobre una dispersión en KBr (**b**). Aparecen también los espectros en KBr del PSSNa (**a**) y PPI (**c**). Se observa que al igual que sucede en el espectro del PPI, en el del PPI-PSS en la zona desde $4000\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ no se distinguen bandas de absorción, sino un fondo continuo que va disminuyendo poco a poco de mayor a menor frecuencia. Por debajo de 1800cm^{-1} en el espectro del PPI-PSS aparecen las bandas de PPI y las del PSSNa, hay pocas bandas aisladas en **b** que puedan corresponder exclusivamente al PPI o al contraíón. Por ello sobre los espectros de infrarrojos de estos materiales PPI-PSS no se realizaron cálculos cuantitativos.

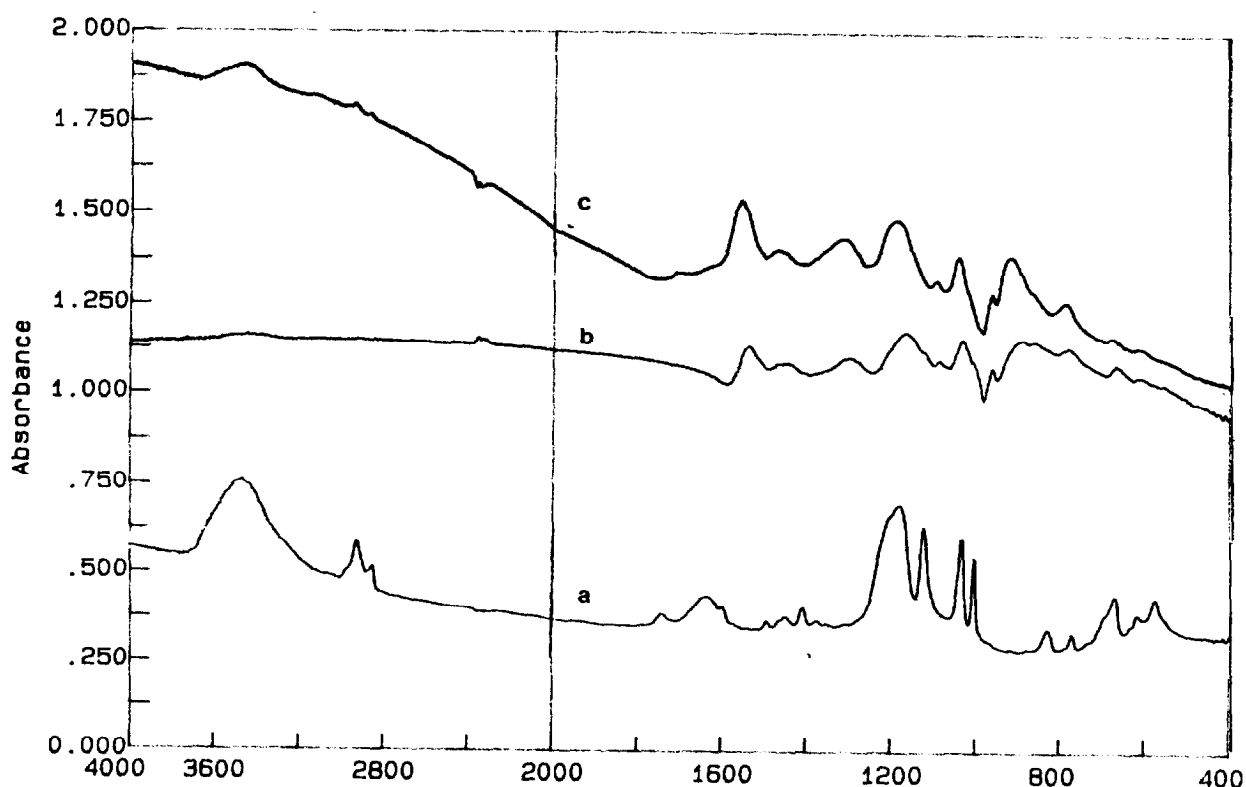


Figura 5.31. Espectros FTIR de PPI-PSS (**b**), PSSNa (**a**) y PPI (**c**).

5.2.2.5 Propiedades eléctricas

a) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En la tabla 5.10 aparecen los valores de σ obtenidos para muestras PPI-PSS sintetizadas en diferentes condiciones. Se observa que se obtienen mayores valores de σ para las muestras obtenidas con las disoluciones de FeCl_3 0.33M. La disminución de la relación oxidante/pirrol junto con el aumento de la relación pirrol/PSS parece no influir demasiado en los valores de σ obtenidos. La adición de ácido m-hidroxibenzoico parece afectar positivamente los valores de σ . Por otra parte ya se ha comentado anteriormente la presencia de hierro en las muestras obtenidas y que éste debe estar asociado a los grupos sulfónico del polímero. Obsérvese que en el caso de los PPI-PSS obtenidos con disoluciones 0.1M de FeCl_3 los porcentajes de hierro encontrados son mayores y que la σ es un orden de magnitud menor. Podría pensarse por tanto, que el exceso de hierro asociado a los grupos sulfónico está impidiendo que estos actúen como contraión. En los casos en que se obtiene PPI-Cl coprecipitado con el PPI-PSS los valores de σ alcanzados son mayores que los presentados en la tabla 5.10, situándose entre $7\text{-}20(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ dependiendo de la cantidad de cloro presente 7-28% ($[\text{S}+\text{Fe}+\text{Cl}]=+100\%$) Esto es lógico si se tiene en cuenta que el valor de σ del PPI-Cl sintetizado en condiciones similares es mas elevado que el alcanzado para el PPI-PSS (ver sección 3.2.2)

Los valores de σ obtenidos pueden considerarse bastante satisfactorios si se comparan con los de la bibliografía para PPI-PSS obtenidos por vía electroquímica ($0.005\text{-}10(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$) (14,23). A efectos de comparación y en colaboración con los Drs. M. J. González Tejera y H. Hernández Fuentes, se llevó a cabo también la síntesis electroquímica de PPI-PSS a partir de PSSNa comercial utilizando una solución 0.017M de PSSNa en H_2O y 0.1M de pirrol. La electropolimerización se realizó potencioestáticamente a 700mV frente al electrodo de calomelanos saturado, durante un tiempo de 4h. Se obtuvo así una película negra con brillo metálico, bastante flexible de PPI-PSS. La conductividad medida en esta película fué de $\approx 10(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ que es el valor máximo de los reportados para PPI-PSS obtenido electroquímicamente.

b) ESTABILIDAD

En la figura 5.32 se representa la variación temporal del logaritmo de la conductividad normalizada a la primera medida (σ/σ_0), frente al tiempo para varias muestras PPI-PSS que aparecen en la tabla 5.10. Se observa que también en estas

muestras la pérdida de la conductividad se produce rápidamente al principio (≈ 50 primeros días) y mas lentamente después.

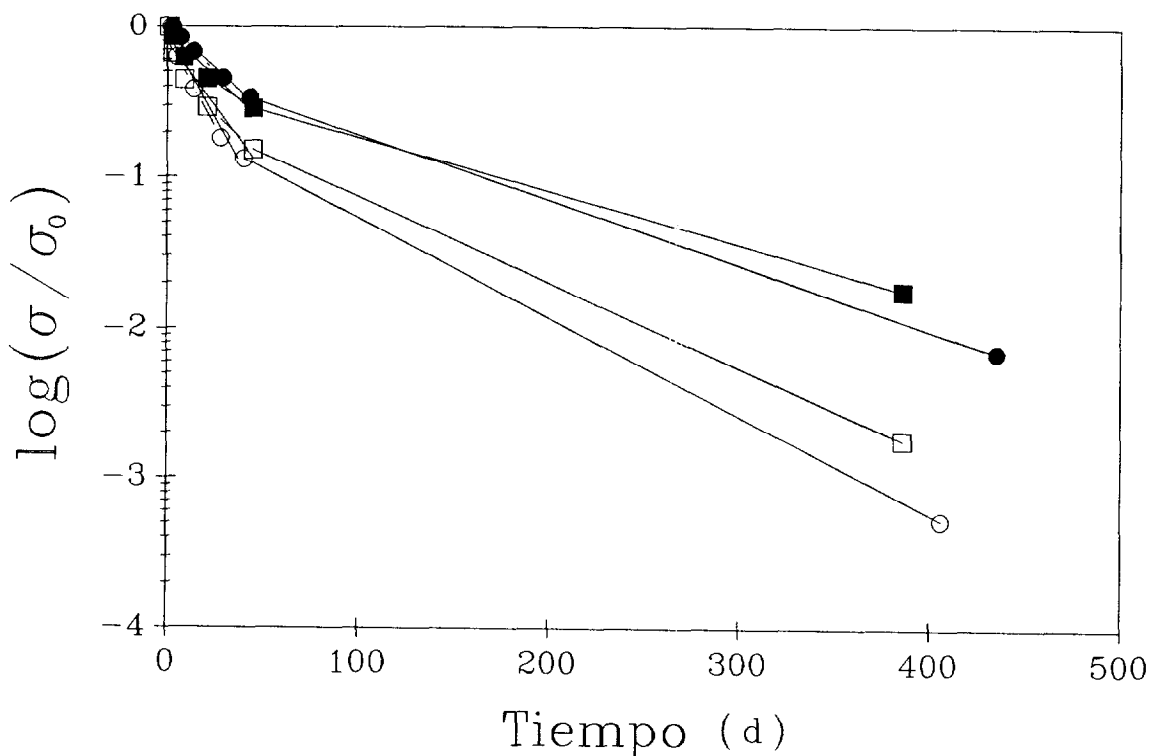


Figura 5.32. Variación temporal del logaritmo de (σ/σ_0) para varias muestras PPI-PSS. (O) $FeCl_3/pi=2.3$ y $pi/PSS=3.5$, (□) $FeCl_3/pi=1$, $Pi/PSS=7$. Los símbolos llenos refieren a muestras sintetizadas en presencia de ácido m-hidroxibenzoico.

Por analogía con el comportamiento observado en las muestras PPI-PES se han calculado los valores de las pendientes k_1 ($t < 50$ días) y k_2 ($t > 50$ días) expresadas en $días^{-1}$ (tabla 5.12).

Tabla 5.12. Pendientes calculadas $k_1 \cdot 10^3$ ($t < 50$ días) y $k_2 \cdot 10^3$ ($t > 50$ días) en $(días)^{-1}$ para muestras PPI-PSS preparadas en distintas condiciones.

	$FeCl_3/pi=2.3, pi/PSS=3.5$		$FeCl_3/pi=1, pi/PSS=7$	
	sin ac m-HB	con ác m-HB	sin ac m-HB	con ác m-HB
k_1	23.0	12.1	18.6	12.3
k_2	6.6	4.3	5.6	3.5

La pérdida de σ en estos materiales PPi-PSS es menor que la observada para el PPi-Cl pero mayor que la que presenta el PPi-PES. La adición de ácido m-hidroxibenzoico al medio de reacción sí que parece mejorar ligeramente la estabilidad de estas muestras. De las diferentes condiciones de síntesis utilizadas la relación $\text{FeCl}_3/\text{pirrol}=1$ y $\text{pirrol}/\text{PSS}=7$ parece favorecer ligeramente la estabilidad de estas muestras, cuyo valor inicial de σ es algo superior al de las muestras sintetizadas usando $\text{FeCl}_3/\text{pirrol}=2.3$ y $\text{pirrol}/\text{PSS}=3.5$ (tabla 5.6). Este resultado, como en el caso del PPi-Cl y del PPi-PES, parece confirmar el hecho de que cuanto mas conductor es el PPi, mas estable es frente al tiempo.

5.3 Comparación de ambos sistemas en cuanto a su preparación

La preparación de los materiales compuestos PPi-PES y PPi-PSS mediante oxidación química de pirrol utilizando FeCl_3 como agente oxidante es muy interesante, ya que es el primer caso descrito en que el PPi obtenido toma como contraión un anión diferente del de la sal oxidante utilizada para su preparación. La distinta velocidad de formación del PPi-PES y PPi-Cl descrita anteriormente (ver sección 5.1.1), fué la que sugirió la preparación de este nuevo material PPi-PSS por vía química. En efecto, en el caso de la síntesis de PPi sobre PES se observó la polimerización de PPi-PES aún antes del ennegrecimiento del medio de reacción, es decir, antes de la formación de PPi-Cl. Además no se observaba precipitación de PPi-Cl hasta $t_R > 30\text{min}$ para reacciones llevadas a cabo a baja temperatura. La preparación de láminas de PPi-PES extentas de PPi-Cl ha sido fácil:

- 1) Para t_R cortos, cuando no se había formado aún PPi-Cl la simple extracción de la lámina del medio de reacción proporcionaba PPi-PES libre de PPi-Cl.
- 2) Para t_R mas largos en que existía deposición de PPi-Cl sobre las láminas de PPi-PES el tratamiento de las mismas con ultrasonidos conducía a la eliminación del PPi-Cl depositado.

Por el contrario la síntesis del PPi-PSS extento de PPi-Cl ha sido mucho mas difícil, ya que el polielectrolito PSS^- , se encuentra en disolución junto con los iones Cl^- de la sal oxidante. Para lograr dicho objetivo ha sido decisivo el hecho de que el grupo sulfónico de la cadena polimérica de PSS se fijase como contraión de forma mas rápida que el Cl^- a la cadena creciente de PPi. Así, seleccionando el tiempo de reacción, se evita un solapamiento en la precipitación de PPi-PSS y PPi-Cl que llevaría a la recogida conjunta de ambos precipitados sin posibilidad de posterior separación. Los tiempos de reacción utilizados (tabla 5.10) deben ser muy pequeños y deben reducirse aún mas en el caso de desarrollarse la reacción en presencia de ácido m-hidroxibenzoico.

5.4 Bibliografia

- 1.- Diaz A.F., Hall B.; **IBM J. Res. Dev.**, 28, 342 (1983).
- 2.- Hikita M., Niwa O., Sugita A., Tamamura T.; **Jap. J. Appl. Phys.**, 24(2), 79 (1985).
- 3.- Staufer D.; **Physics Reports** (Review Section of Physic Letters) 54(1), 1 (1979).
- 4.- Ezquerra T.A., Bayer R.K., Baltá-Calleja F.J.; **J. Mater. Sci.**, 23, 4121 (1988).
- 5.- Ezquerra T.A., Kulescza M., Santa Cruz C.A., Baltá Calleja F.J.; **Adv. Mat.** 2(12), 597 (1990).
- 6.- Ezquerra T.A., Mohammadi M., Kremer F., Vilgis T., Wegner G.; **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 21, 7451 (1988).
- 7.- Ezquerra T.A., Kremer F., Mohammadi M., Rühle J., Wegner G.; **Synth. Met.**, 28, C83 (1989).
- 8.- Schnöller M., Wersing W., Naarman H.; **Makromol. Chem., Makromol. Symp.**, 8, 83 (1987).
- 9.- Bjorklund R.B., Lundström I.; **J. Electron. Mat.**, 13(1), 221 (1984).
- 10.- Gregory R.V., Kimbrell W.C., Khun H.H.; **Synth. Met.**, 28, C823 (1989).
- 11.- Niwa O., Hikita M., Tamamura Y.; **Makromol. Chem. Rapid Commun.**, 6, 375 (1985).
- 12.- Bi X., Pei Q.; **Synth. Met.**, 22, 145 (1987).
- 13.- Mohammadi A., Lundström I., Inganäs O., Salaneck W.R.; **Polymer**, 31, 395 (1990).
- 14.- Tieke B., Gabriel W.; **Polymer**, 31(1), 20 (1990).
- 15.- Pron A., Zagorska M., Fabianowski W., Rainor J.B., Lefrant S.; **Polym. Commun.**, 28, 193 (1987).
- 16.- Bocchi V., Gardini G.P.; **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 148 (1986).

- 17.- Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T., Honda K.; **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1415 (1986).
- 18.- Pron A., Fabianowski W., Budrowski C., Raynor J.B., Kucharski Z., Swalski J., Lefrant S., Fatseas G.; **Synth. Met.**, 18, 49 (1987).
- 19.- Ojio T., Miyata S.; **Polymer J.**, 18(1), 95 (1986).
- 20.- Bjorklund R.B., Liedberg B.; **J. Am. Soc., Chem Commun.**, 2193 (1986).
- 21.- Harris C.S., Odegard R., Skotheim T.A.; **Synth. Met.**, 28, C71 (1989).
- 22.- De Paoli M., Waltman R.J., Diaz A.F., Bargon J.; **J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed.**, 23, 1687 (1985).
- 23.- Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T., Honda K.; **J. Electroanal. Chem.**, 224, 123 (1987).
- 24.- Glatzhofer D.T., Ulanski J., Wegner G.; **Polymer**, 28, 449 (1987).
- 25.- Armes S.P.; **Synth. Met.** 20, 365 (1987).
- 26.- Daroux M.L., Yeager E.B., Kalaji M., Cuong M.H., Bewic A.; **Makromol Chem. Makromol. Symp.**, 8, 127 (1987).
- 27.- Tian B., Zerbi G.; **J. Chem. Phys.**, 92(6), 3886 (1990).
- 28.- Walker J.A., Warren L. F., Witucki E.F.; **Pol. Prepr. ACS**, 28(2), 256 (1987).
- 29.- Bidan G., Gugliemi M.; **Synth. Met.**, 15, 49 (1986).
- 30.- Wernet W., Monkenbush M., Wegner G.; **Makromol. Chem. Rapid Commun.**, 5, 157 (1984).
- 31.- Wernet W., Monkenbush M., Wegner G.; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 118, 193 (1985).
- 32.- Malhotra B., Kumar N., Chandra S.; **Progress Polym. Sci.**, 12, 179 (1986).
- 33.- Skotheim T.A., Florit M.I., Melo A., O'Grady E.; **Phys. Rev. B: Rapid Commun.**, 30(8), 4846 (1984).
- 34.- Myers R.E; **J. Electron. Mater.**, 2, 61 (1986).

35.- Bocchi V., Gardini G.P, Rapi S.; **J. Mat. Sci. Letters**, 6, 1283 (1987).

36.- Machida S., Miyata S., Techagumpuch A.; **Synth. Met.**, 31, 311 (1989).

37.- Kaye B., Underhill A.E.; **Synth. Met.**, 28, C97 (1989).

6 Conclusiones

A continuación se relatan las principales conclusiones a que nos ha conducido este trabajo que presentamos como Tesis Doctoral.

1) De los oxidantes y disolventes utilizados, el FeCl_3 en medio acuoso proporciona polipirrol con mejores propiedades eléctricas (valores de conductividad elevados y mayor estabilidad) y buenos rendimientos. Además se trata de un reactivo fácil de utilizar y de un medio no nocivo.

2) Se confirma la influencia de la temperatura de reacción en los niveles de conductividad eléctrica del polipirrol obtenido mediante la síntesis oxidativa de pirrol. Para unas determinadas condiciones de reacción, un incremento en la temperatura afecta negativamente los valores de conductividad del polímero conductor.

3) Se ha observado una dependencia de la conductividad eléctrica con el tiempo de reacción. Para unas condiciones de reacción determinadas, los mayores valores de conductividad se obtienen para $t_R = 20-30\text{min}$.

4) Se ha investigado la influencia de la adición de diferentes compuestos orgánicos al medio oxidante de reacción y se ha comprobado que entre todos ellos, el ácido m-hidroxibenzoico es el único que mejora notablemente los valores de conductividad obtenidos y la estabilidad de las muestras.

5) En la sulfonación de películas de polietileno comercial se ha observado que el grado de sulfonación superficial alcanzado tras un tiempo de sulfonación dado, depende en gran medida de las condiciones experimentales de sulfonación y es independiente del espesor de la película, por lo que el grado de sulfonación de las muestras lo hemos referido a la unidad de superficie de película expuesta a la sulfonación.

6) Se ha observado una clara discontinuidad en el grado de sulfonación determinado en películas de polietileno, en torno a valores de $GS=2.5g/m^2$. Esta discontinuidad está provocada por una interacción cooperativa de los grupos sulfónico cuando se ha alcanzado la sulfonación de toda la superficie de la película.

7) Se han determinado por primera vez los coeficientes de absorción infrarroja de los grupos sulfónico en películas de polietileno sulfonado con valores de $GS (0-2g/m^2)$ inferiores al de la transición. Los espectros de muestras con grado de sulfonación por encima de la discontinuidad en GS , presentan bandas cuya absorbancia es mucho mayor que la calculada usando los coeficientes de absorción determinados para muestras con $GS < 2g/m^2$.

8) La información obtenida mediante XPS sobre la composición atómica superficial de las películas de polietileno sulfonado, indica que la relación atómica S/C crece rápidamente por debajo de la discontinuidad en GS . Por encima de dicha discontinuidad la relación S/C se mantiene constante, con un valor correspondiente a poco más de ocho grupos sulfónico por cada cien átomos de carbono.

9) La preparación de poliestireno con grado de sulfonación variable y controlado no se ha logrado satisfactoriamente, ni por vía química, ni mediante la sulfonación directa de poliestireno en disolución. Los poliestirenos sulfonados obtenidos por ambas vías corresponden esencialmente a poliestireno casi totalmente sulfonado.

10) La polimerización en presencia de las películas de polietileno sulfonado conduce a un crecimiento estrictamente superficial del polímero conductor. Los niveles de conductividad de las muestras PPI-PES reflejan el nivel de ocupación de los grupos sulfónico en la superficie de polietileno sulfonado. El espesor de la capa sulfonada, que aumenta con el grado de sulfonación de la muestra, no afecta los valores de la conductividad eléctrica.

11) La concentración superficial de polímero conductor determinada mediante espectroscopía FTIR es relativamente importante a partir de los valores más bajos de grado de sulfonación investigados. Dicha concentración superficial varía entre 1 y $2g/m^2$ para muestras con GS hasta $\approx 2g/m^2$, lo que significaría un espesor de 0.3-0.6 μm para la capa conductora, suponiendo que la densidad del PPI conductor es de $1.5g/cm^3$.

12) El grado de oxidación o nivel de dopado de PPI en las muestras PPI-PES, determinado mediante FTIR para $GS \rightarrow 0g/m^2$ y mediante XPS para valores altos de GS , corresponde a unos 4 anillos de pirrol por cada grupo sulfónico. También un

nivel de dopado próximo a 4 es el que puede derivarse del análisis elemental de muestras PPI-PSS.

13) Las curvas características (campo eléctrico, densidad de corriente) obtenidas en muestras PPI-PES con diferente grado de sulfonación revelan un carácter esencialmente óhmico.

14) Se ha logrado por primera vez la síntesis química del material conductor PPI-PSS, cuyos contraiones son exclusivamente los grupos sulfonato del polielectrolito (poliestireno sulfonado), controlando los tiempos de reacción para evitar la coprecipitación del polipirrol dopado con aniones de la sal oxidante presente en el medio de reacción.

15) Las microfotografías revelan el carácter globular y homogéneo del sistema PPI-PSS, cuyo tamaño de partícula es de unos 50nm.

16) Se ha encontrado que la estabilidad eléctrica del sistema PPI-PES es mayor que la observada en el PPI-PSS y a su vez mayor que la de PPI dopado con los aniones corrientemente usados (Cl^- , BF_4^-). En el caso del sistema PPI-PES se distinguen claramente dos regiones temporales, donde la velocidad de pérdida de la conductividad normalizada (σ/σ_0) es diferente. En la primera región dicha velocidad es además dependiente del grado de sulfonación de la película.

ABREVIATURAS

PPi	Polipirrol.
Pe	Polielectrolito.
PE	Polietileno.
PS	Poliestireno.
PES	Polietileno sulfonado.
PSS	Poliestireno sulfonado.
ác. m-HB	Acido m-hidroxibenzoico.
PPi-X	PPi dopado con X.
PPi-Pe	PPi dopado con un polielectrolito (Pe: PES y PSS).
B, C, D	Muestras PPi-PES obtenidas con diferentes procedimientos.
a,u	Subíndices de las muestras B, C, D obtenidas con agitación magnética (a) y baño de ultrasonidos (b).
t_R	Tiempo de reacción.
T_R	Temperatura de reacción.
GS	Grado de sulfonación (en láminas PES).
t_s	Tiempo de sulfonación.
σ	Conductividad eléctrica.
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier.
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con microanálisis.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de emisión de rayos X.
BE	Energía de ligadura.