

Síntesis de politiofeno vía oxidación química

Thelma Serrano^a e Idalia Gómez^{a*}

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Materiales I, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*E-mail: maria.gomezd@uanl.edu.mx

Recibido 6 de julio de 2012, Aceptado 26 de julio de 2012

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de politiofeno con características conductoras el cual fue sintetizado mediante oxidación química en un solo paso. Los resultados de la caracterización por FTIR confirman la obtención del polímero, mientras que los resultados de UV-Vis y XRD confirman la conductividad de la cadena polimérica. El análisis térmico muestra un comportamiento térmico aceptable hasta aproximadamente los 50 °C antes de la pérdida del dopante y la degradación de la cadena. Las imágenes obtenidas por FE-SEM muestran la obtención de partículas finas con tamaños inferiores a los 100 nm, lo cual influye en las propiedades térmicas del material.

Palabras clave: politiofeno, polímeros conductores, oxidación química.

1. Introducción

En los últimos años, con el fin de acoplar los sistemas fotovoltaicos a un mayor número de electrónicos, el uso de sustratos flexibles ha cobrado fuerza. Una iniciativa ha sido el uso de películas metálicas sobre las que son depositadas las partículas del semiconductor, esto da flexibilidad y se utiliza como colector de electrones, pero al no ser transparente se limita su aplicación [1]. Otra opción es el uso de matrices poliméricas, estas presentan la ventaja de tener una transparencia superior a las películas metálicas pero presentan el problema de una conductividad inferior, lo que dificulta la recolección de la corriente generada, además requiere un cuidadoso tratamiento durante el proceso de deposición del semiconductor debido a su temperatura de degradación [2].

Se han reportado polímeros conductores con buenas propiedades eléctricas, produciéndolos en forma de películas orientadas y fibras flexibles, lo cual ha abierto grandes oportunidades para su utilización en una amplia variedad de productos, tales como sistemas de disipación electrostática, baterías, diodos, transistores, etc. El politiofeno está entre los polímeros orgánicos sintéticos más investigados y en éste, tal como en los semiconductores, la conducción eléctrica depende del dopado, creando bandas parcialmente llenas por medio del cual los electrones libres conducen la electricidad. Las propiedades eléctricas del politiofeno están en función de las condiciones de síntesis (temperatura, morfología y nivel de dopado). La conductividad eléctrica de éste material puede variar desde un comportamiento como aislante (10^{-10} S/cm) hasta como un conductor (10^5 S/cm), dependiendo de la técnica de procesamiento

[3]. Además, el politiofeno presenta otras características deseables ya que puede ser fácilmente sintetizado y procesado, presentando buena estabilidad a temperatura ambiente y un costo relativamente bajo.

En el presente trabajo, se describe la síntesis de politiofeno conductor mediante oxidación química y se realiza su caracterización mediante diversas técnicas analíticas.

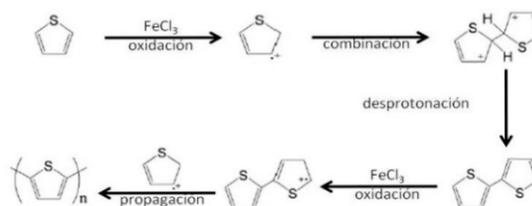


Figura 1. Mecanismo de reacción para la síntesis de politiofeno conductor.

2. Parte experimental

Los materiales y reactivos utilizados durante la síntesis del polímero se obtuvieron todos con pureza superior al 99% por lo que no fue necesaria una purificación o tratamiento previo de los mismos. El tiofeno (C_4H_4S), el $FeCl_3$ anhidro fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, el diclorometano (CH_2Cl_2) y el acetonitrilo (CH_3CN) se adquirieron de Fisher Scientific.

El material obtenido se caracterizó por medio de diferentes técnicas analíticas. Se estudió la presencia de los enlaces característicos del material mediante FTIR utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000. Se estudió la interacción con la radiación electromagnética y la formación de

polarones mediante espectroscopía UV-Vis con un espectrofotómetro Perkin Elmer UV-Vis Lambda 12. Los patrones de difracción para el polímero sintetizado se estudiaron utilizando un difractómetro Siemens D5000 Cu K α ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). El comportamiento térmico del polímero se estudió mediante TG-DTA utilizando un analizador térmico simultáneo Linseis STA PT 1600. Finalmente se estudió la morfología adoptada por el polímero mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio FE-SEM JEOL 6701.

La síntesis del polímero, se realizó mediante una oxidación química utilizando FeCl₃, para lo cual se disolvió el tiofeno (0.02 mol) en CH₂Cl₂ (100 mL) y se enfriaron variando la temperatura de -5 a 0 °C. Se preparó una solución de FeCl₃ (0.1 mol) en 50 mL de CH₃CN, la cual se añadió a la solución previamente preparada que contenía el monómero, lo anterior para provocar la polimerización vía radicales libres, cuyo mecanismo se muestra en la Figura 1. Se mantuvo en enfriamiento y agitación por 12 min. Se utilizó acetona y CH₃CN para precipitar y lavar el material obtenido en varias ocasiones. El material se filtró a vacío tratando de eliminar la mayor cantidad posible de solventes y se dejó secar durante 24 horas a 60 °C. El resultado fue un polvo negro de fina partícula.

3. Resultados y discusión

El material obtenido se caracterizó mediante FTIR utilizando la técnica de ATR, en la cual se colocaron 0.5 g del material obtenido y se procedió a realizar el análisis. La Figura 2 muestra el espectro obtenido, en el cual se observa la banda a 1376 cm⁻¹ pertenecen al estiramientos simétrico C-C de unidades de 2,5-tiofenileno [4-6]. La banda a 1127 cm⁻¹ es atribuible a una flexión C-H en el plano para un tiofeno 2,5-disustituidos [4, 5]. Además la señal aguda alrededor de 785 cm⁻¹ se asocia con una flexión C-H fuera de plano de la unidad de tiofeno 2,5-disustituidos [5, 7-9], lo que sugiere la unión en posición α entre los anillos de tiofeno. Finalmente las señales a 839 y 693 cm⁻¹ pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento y flexión de C-S y C-S-C en politiofeno [5,10]. Las señales que se encontraron a 848, 1130, 1216, y 1343 cm⁻¹ se consideraron características de politiofeno altamente dopado [7].

La figura 3 muestra los el patrón de difracción generado al analizar la muestra por XRD. En ellos se pueden observar dos señales a los 18.7 y 26.7° de 2 θ , lo cual se contrapone a lo esperado en un difractograma característico para materiales amorfos, tal como se esperaba para un polímero. Resultados similares se referencian en literatura [11-13] en los que se observan señales a

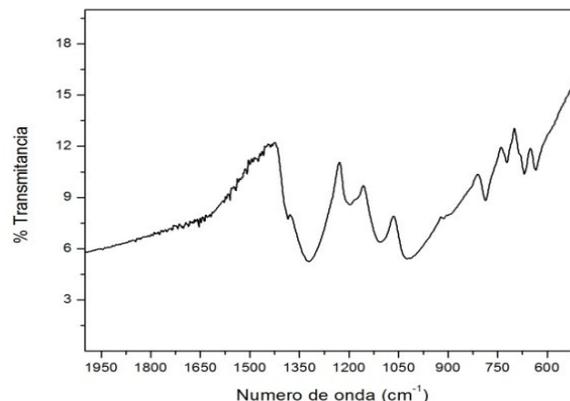


Figura 2. Espectro FTIR para politiofeno sintetizado.

aproximadamente 18° y 26° de 2 θ , y lo que se asocia mediante el ordenamiento estructural generado en la cadena polimérica debido a un alto dopaje. Lo anterior se puede discutir en base a los enlaces dobles generados que inducen rigidez y por lo tanto, un ordenamiento de los átomos que presenta la cadena polimérica.

La figura 4 muestra el espectro de absorción del material sintetizado, en el que se pueden observar la presencia de 3 señales. La primera señal se encuentra situada a los 330 nm, la cual se relaciona a la presencia del anillo de tiofeno cuando se encuentra como parte de una cadena de politiofeno, ya que la absorción del monómero (tiofeno) se presenta a los 273 nm. La segunda absorción que se observa a los 490 nm se relaciona a la generación del polarón asociado al polímero conductor, por lo que dicha señal es un fuerte indicativo de la conductividad que presenta el material generado durante la síntesis. Además, la señal que se observa a los 790 nm se relaciona con la generación de bipolarones dentro de la estructura del sistema conjugado, lo que confirma la conductividad de material.

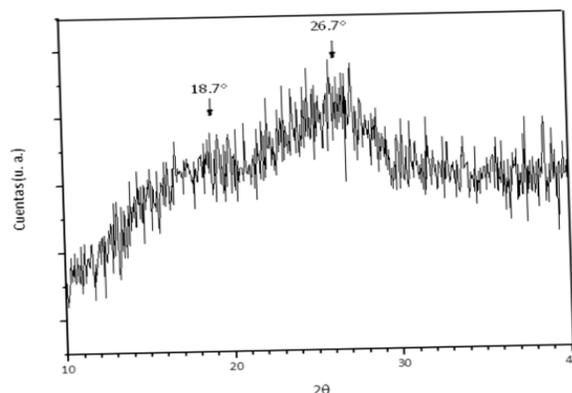


Figura 3. XRD para politiofeno sintetizado.

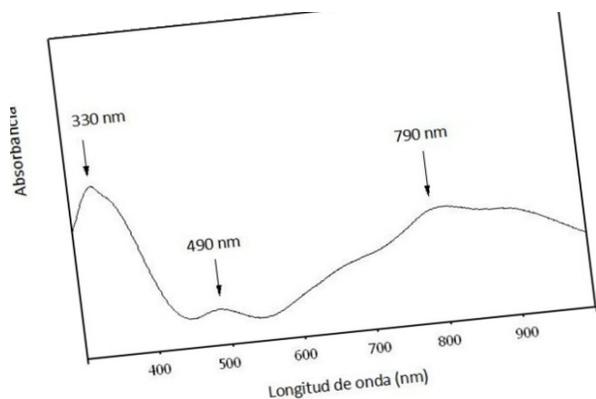


Figura 4. Espectro de absorción para el politiofeno sintetizado.

El análisis térmico realizado sobre las partículas de polímero sintetizadas se muestra en el Figura 5. Se puede observar claramente en el TG tres pérdidas de peso, las cuales se complementan con las señales que se pueden apreciar en el DTA. La primera pérdida de peso del 6.5 % se observa alrededor de los 235 °C y se puede atribuir a la pérdida de solvente que había quedado ocluido dentro de la estructura del polímero. Posteriormente se observa una pérdida de peso del 23.5 %, el cual se presenta alrededor de los 295 °C y que puede atribuirse a la pérdida del dopante (FeCl_3) de la cadena polimérica debido a efectos térmicos. Finalmente, se observa una última pérdida de peso de 33 % la cual se observa a los 359 °C, la cual se puede relacionar con la degradación de la estructura polimérica, y la ruptura por efectos térmicos de las cadenas de politiofeno. Lo anterior se puede relacionar a dos posibles factores, primeramente al bajo peso molecular de las cadenas obtenidas, lo cual le proporciona una menor estabilidad térmica al sistema. Sin embargo, este efecto térmico también puede ser relacionado a la presencia de grupos carboxilato en la cadena polimérica, debido a contaminación por trazas de agua durante el proceso de síntesis del material, lo que reduciría significativamente la temperatura de degradación del polímero.

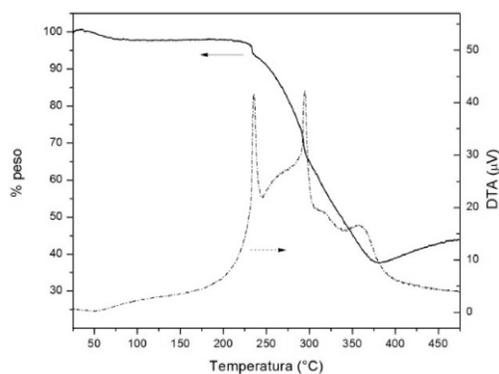


Figura 5. TGA-DTA de politiofeno sintetizado.

Finalmente se analizó el material sintetizado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, cuya imagen se presenta en la Figura 6. En ella se observa claramente la formación de partículas del polímero las cuales tienen una morfología esférica y se presentan en tamaños inferiores a los 100 nm. Dichas características morfológicas pueden influir en las propiedades mecánicas y térmicas del material cuando quiere ser procesado y utilizado en las diferentes posibles aplicaciones. Lo anterior se puede ver reflejado en el análisis térmico, ya que como se mencionó con anterioridad, la degradación del material se presentó a temperaturas menores a las reportadas, lo cual se puede atribuir a la disminución del tamaño de partícula alcanzado durante la síntesis.

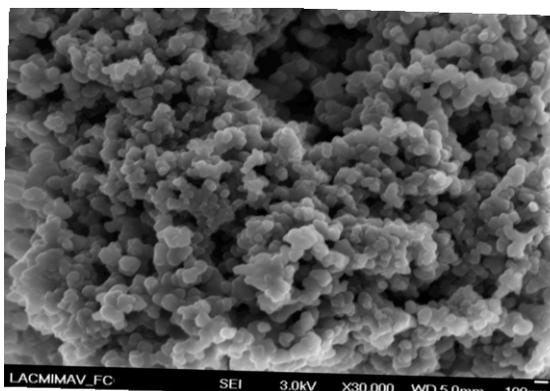


Figura 6. Imagen FE-SEM del material sintetizado.

4. Conclusiones

A partir de los datos experimentales, se puede concluir que la oxidación química in situ reportada en el presente trabajo es efectiva para la generación de politiofeno de acuerdo a lo establecido por medio del espectro FTIR, además se puede afirmar que el material sintetizado presenta características conductoras, tal como lo muestran los análisis de XRD y UV-Vis. El análisis de TGA-DTA muestra la degradación del polímero a partir de los 350 °C, lo cual puede atribuirse a bajo peso molecular de las cadenas de politiofeno resultantes y al tamaño de partícula y la morfología adoptadas por el sistema estudiado.

5. Referencias

1. Ma, X. F.; Li, G.; Xu, H. Z.; Wang, M.; Chen, H. Z. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2700.
2. Carswell, A. D. W.; O'Rear, E. A.; Grady, B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14793.
3. Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, A. J.; Lee, C. W.; Lee, S. H. *Nature* **2006**, *441*, 65.
4. Sakurai, Y.; Jung, H. S.; Shimanouchi, T.; Inoguchi, T.; Morita, S.; Kuboi, R.; Natsukawa, K. *Sens. Actuators, B* **2002**, *83*, 270.
5. Sari, B.; Talu, M.; Yildirim, F.; Balci, E. K. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *205*, 27.
6. Karim, M. R.; Lee, C. J.; Lee, M. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5283.
7. Gao, H. X.; Jiang, T.; Han, B. X.; Wang, Y.; Du, J. M.; Liu, Z. M.; Zhang, J. L. *Polymer* **2004**, *45*, 3017.
8. Park, D. H.; Kim, B. H.; Jang, M. K.; Bae, K. Y.; Lee, S. J.; Joo, J. *Synth. Met.* **2005**, *153*, 341.
9. Akimoto, M.; Furukawa, Y.; Takeuchi, H.; Harada, I.; Soma, Y.; Soma, M. *Synth. Met.* **1986**, *15*, 353.
10. Shi, J. H.; Yang, C. H.; Gao, Q. Y.; Li, Y. F. *Chinese J. Chem. Phys.* **2004**, *17*, 503.
11. Li, X. G.; Li, J.; Meng, Q. K.; Huang, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9718.
12. Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; *et al. Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
13. Sang Soo Jeon, Soo Jung Yang, Kee-Jung Lee, Seung Soon Im. *Polymer* **2010**, *51*, 4069e4076.