



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ANILINA Y PIRROL”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Andrés Arroyo Pieck



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

VOCAL: **Profesor: Héctor García Ortega**

SECRETARIO: **Profesor: Jorge Peón Peralta**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Martha Menes Arzate**

2° SUPLENTE: **Profesor: Margarita Romero Ávila**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNAM, INSTITUTO DE QUÍMICA,
EDIFICIO B, DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jorge Peón Peralta

SUSTENTANTE (S):

Andrés Arroyo Pieck

Agradecimientos:

Al Dr. Manuel Fernando Rubio, que en paz descanse, por permitirme trabajar con él en este proyecto y por toda la ayuda que me brindó en el mismo.

Al Dr. Jorge Peón, por todo el apoyo y tiempo que me ha brindado para poder sacar adelante este proyecto, los cuales han sido invaluable.

A mi jurado revisor, por el tiempo invertido en la revisión de mi tesis.

A mis padres, por todo su esfuerzo para darme una educación, y por el cariño con que siempre me han apoyado para seguir adelante.

A mi familia y amigos, por todos los momentos que han compartido conmigo.

Al Ing. José Isauro y todo su equipo de trabajo, por su apoyo y amistad en estos años.

A la Dra. Monserrat Bizarro y el Dr. José Chávez, por su ayuda y el tiempo que dedicaron para que pudiera sacar adelante la tesis.

Índice

1. Introducción	3
1.1 Objetivo	5
1.2 Hipótesis	5
2. Marco Teórico	
2.1 Descubrimiento y Aplicaciones	7
2.2 Mecanismo de Conducción	9
2.3 Estructura del Polipirrol	14
2.4 Estructura de la Polianilina	16
2.5 Mecanismo de Síntesis de la Polianilina y el Polipirrol	17
2.6 Síntesis en la Interfase	19
2.7 Síntesis de Copolímeros	22
3. Metodología	
3.1 Síntesis de los Polímeros	24
3.2 Espectros UV- visible	27
3.3 Seguimiento de la Absorbancia Óptica durante la Polimerización	28

4. Resultados y Discusión	
4.1 Síntesis del Polímero	29
4.2 Infrarrojo	32
4.3 Análisis Elemental	37
4.4 Conductividad	41
4.5 Microscopía	44
4.6 Espectros UV-visible	46
4.7 Evolución de la Absorbancia Óptica durante la Polimerización	48
5. Conclusiones	59
6. Bibliografía	62
7. Apéndice	66

1. Introducción

El estudio de los polímeros conductores ha sido de gran interés desde su descubrimiento, no sólo por sus propiedades únicas, que les han permitido encontrar muchos usos prácticos, sino también porque estas propiedades pueden ser controladas mediante la manipulación de las condiciones de síntesis de los mismos. Esta última característica es la que ha impulsado una gran cantidad de investigación en torno a su formación y los efectos en los cambios en los medios de síntesis.

Entre los más estudiados se encuentran la polianilina y el polipirrol, debido a la sencillez de su síntesis y a su estabilidad en condiciones ambientales, así como a sus propiedades. Estos polímeros pueden sintetizarse a través de una oxidación química en una interfase líquido/líquido, un método que ya ha sido estudiado para ambos por separado. La síntesis en una interfase de los polímeros forma diferentes estructuras, membranas en el caso del pirrol y fibras en el caso de la anilina, que a su vez difieren del producto obtenido en una fase homogénea, donde ambos forman aglomerados. También es posible formar un copolímero que presente unidades de anilina y pirrol en su estructura, si ambos monómeros se encuentran presentes en el medio de reacción.

El interés por la síntesis en una interfase se debe a la formación de nanoestructuras en la polianilina sintetizada, obteniendo fibras de diámetros muy pequeños sin el uso de plantillas, pero es importante notar que ciertos cambios en el medio de síntesis evitan la formación de las fibrillas, favoreciendo la formación de agregados análogos a los obtenidos por la síntesis en una sola fase. Las membranas del pirrol sintetizadas en la interfase han encontrado poco uso debido a que su formación se da fácilmente por una oxidación electroquímica, sin embargo, es posible que un cambio en el medio de síntesis altere la polimerización del pirrol como sucede en el caso de la polianilina, cambiando la forma en que el polipirrol se aglomera, y promueva la formación de estructuras diferentes. Uno de estos cambios es la formación de copolímeros con la anilina, lo cual puede evitar la aglomeración del polipirrol en la interfase, y conducirnos a la formación de estructuras diferentes que puedan resultar de interés.

En el presente trabajo se lleva a cabo la copolimerización de anilina y pirrol en una interfase de agua y cloroformo, para analizar los cambios en las propiedades de los polímeros obtenidos a partir de diferentes proporciones de los monómeros en este medio de síntesis, buscando encontrar características en los copolímeros formados diferentes a las encontradas en los homopolímeros sintetizados en la interfase y de los copolímeros formados en una sola fase.

1.1 Objetivo

- Sintetizar en una interfase una serie de copolímeros de anilina y pirrol, variando la proporción de los monómeros en el medio de síntesis.
- Analizar las propiedades de estos copolímeros, su conductividad, su proporción de anilina y pirrol, su estructura, su espectro de infrarrojo, su absorción en el rango del ultravioleta-visible.
- Buscar tendencias en la variación estas propiedades, y su relación con los cambios en el medio de síntesis.
- Conocer el alcance de este método en el control de las características de los polímeros sintetizados.

1.2 Hipótesis

La apariencia macroscópica debe ser un reflejo de los cambios en la nanoestructura y la forma en la que polimerizan los productos, por lo que se esperan cambios en la formación de membranas del polipirrol, y de fibrillas en el caso de la anilina, conforme varía la proporción de los monómeros en solución.

Los espectros de infrarrojo presentaran un cambio conforme varíe la proporción de los monómeros, pasando de espectros parecidos al polipirrol a unos parecidos al de la polinailina de manera paulatina.

La proporción de anilina y pirrol en los copolímeros dependerá de la proporción de los mismos en el medio de reacción, por lo que los cambios serán graduales, pero la variación en el producto no será igual que la variación en los medios de reacción, cambios que pueden ser analizados con la ayuda de un análisis elemental de las muestras.

La conductividad de estos copolímeros se analizará con un electrodo de cuatro puntas, y deberá ser mayor en los polímeros donde un monómero predomina, y deberá tener un mínimo en los copolímeros donde los monómeros se encuentran en proporciones similares.

La absorción en el rango del ultravioleta visible variará entre los espectros de manera gradual, pasando del espectro característico del polipirrol al de la polianilina. El aspecto de estos espectros será diferente a la suma de los espectros de los polímeros de anilina y pirrol, lo que indica la formación de un copolímero y no la simple mezcla de polianilina y polipirrol.

2. Marco Teórico

2.1 Descubrimiento y Aplicaciones

Los polímeros conductores empezaron a ser estudiados durante los años setenta, cuando se descubrió que el poliacetileno, un polímero aislante, podía convertirse en un material conductor al oxidarse o reducirse. ⁽¹⁾ Este proceso se ha conocido como “dopaje” (en analogía al proceso utilizado en semiconductores), aunque la comparación no es buena, ya que son procesos diferentes, y en el caso de los polímeros, el dopante puede representar un porcentaje mayor al 60 % en peso del polímero. El cambio de conductividad del poliacetileno al ser dopado con AsF_5 es de aproximadamente siete órdenes de magnitud (de 10^{-5} S/cm a más de 100 S/cm).

Se tomó un rápido interés en tener materiales conductores de bajo peso que pudieran sustituir a los metales en muchas aplicaciones, y aunque no se ha logrado sintetizar un polímero con una alta conductividad y buena estabilidad, los polímeros semiconductores que se pueden sintetizar con facilidad han encontrado muchas aplicaciones debido a sus propiedades, ⁽²⁾ por ejemplo:

1. Son útiles como protectores contra descargas electrostáticas en componentes electrónicos sensibles, o contra la interferencia electromagnética. ^(3, 4, 5)

2. Han sido utilizados para mejorar la resolución de la microscopía electrónica y la formación de patrones con rayos de electrones, al evitar que las superficies no conductoras se carguen eléctricamente. Una ventaja sobre los recubrimientos con metal, es el que los polímeros pueden ser disueltos, lo que hace que el análisis sea no destructivo. ^(6,7)

3. Muchos de estos polímeros pueden ser fácilmente reducidos y oxidados, lo que les ha dado aplicación como electrolitos sólidos en baterías, quitadas del mercado por bajas ventas, pero útiles para aplicaciones donde se requiere flexibilidad y bajo peso. ^(8, 9, 10)

4. Estudios recientes también sugieren su uso como capacitores, capaces de almacenar hasta 50 F/g utilizando sus propiedades redox, y aplicando capas delgadas en un sustrato con mucha área superficial, lo que permite una rápida carga y descarga, comportándose como un capacitor. ⁽¹¹⁾

5. Se están desarrollando aparatos fotovoltaicos con estos polímeros, y aunque su eficiencia es aún menor que la alcanzada por materiales de silicio, son más baratos y se pueden aplicar a grandes superficies, lo que compensa la baja eficiencia. ^(12, 13, 14) También pueden ser utilizados para emitir luz al aplicar un potencial, formando diodos emisores de luz. Modificando el polímero, se han logrado diodos que emiten los colores primarios. ⁽¹⁵⁾

6. Una de las aplicaciones más importantes es en el área biomédica, debido a la biocompatibilidad de algunos de estos polímeros, ya sea para la liberación controlada de medicamentos, ^(16, 17) como músculos artificiales, sensores biomecánicos, o aparatos para conectar venas separadas. ⁽¹⁸⁾

Es por este gran número de aplicaciones que una mejora en las propiedades de los polímeros conductores, así como un control sobre las mismas que nos permita adecuarlos a cada necesidad, sea un área importante para la investigación.

2.2 Mecanismo de Conducción

En el caso de los polímeros, la conducción no se lleva a cabo por el mismo camino que en los metales o los semiconductores. Al principio se pensó que el proceso de oxidación (o reducción) del polímero quitaba electrones de la banda de valencia (o los ponía en la banda de conducción) como sucede en los semiconductores al ser dopados. Sin embargo, se descubrió que el proceso de transporte de carga no siempre se llevaba a cabo por electrones desapareados, sino que involucraba portadores sin espín en muchos casos. ^(19, 20, 21)

Los electrones π de una cadena orgánica pueden ser fácilmente removidos sin romper los enlaces σ responsables de mantener la estructura del polímero. Si el proceso de ionización creara un hueco en la banda de valencia sin modificar la estructura del polímero, dejaría la carga distribuida en toda la cadena, y el transporte de cargas sería similar al de un semiconductor o un metal, sin embargo, en las cadenas orgánicas puede ser más favorable tener una carga localizada asociada con una distorsión (relajación) de la cadena a su alrededor.

A continuación, se muestran las energías asociadas al proceso de ionización de una molécula a un estado excitado, así como la diferencia en las mismas cuando la molécula se encuentra relajada o distorsionada.

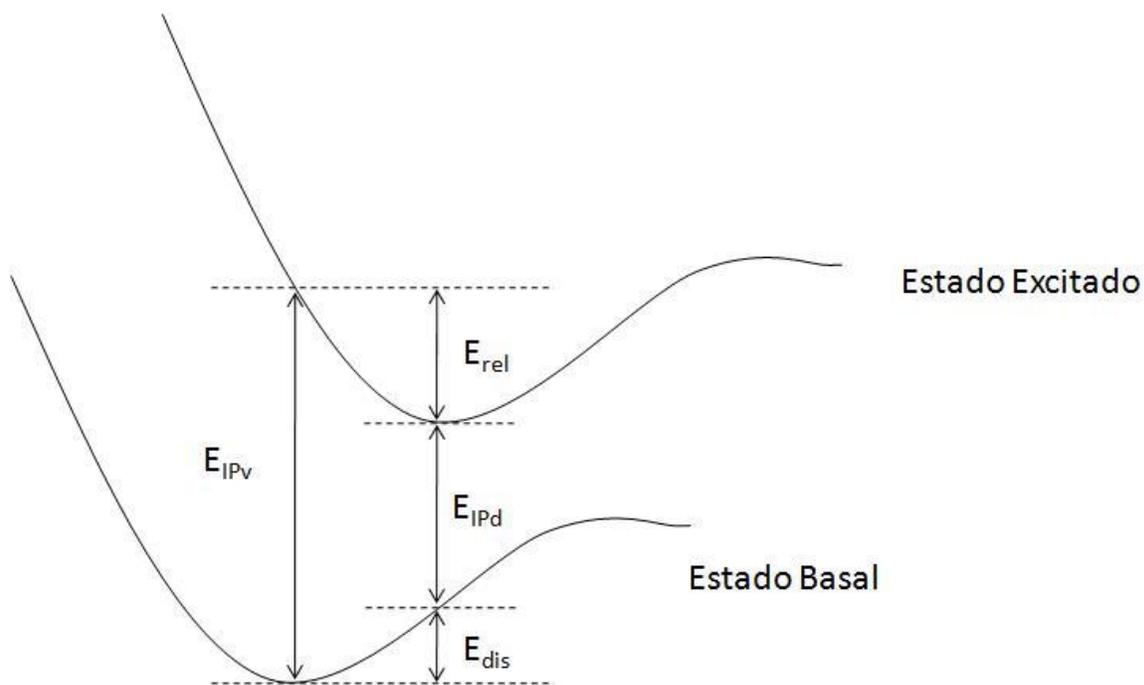


Figura 1: Energías asociadas al proceso de ionización, donde E_{IPv} es la energía de ionización vertical, E_{rel} la energía ganada por la distorsión de la estructura, E_{dis} la energía necesaria para distorsionar la molécula en el estado basal y E_{IPd} la energía para ionizar la molécula distorsionada.

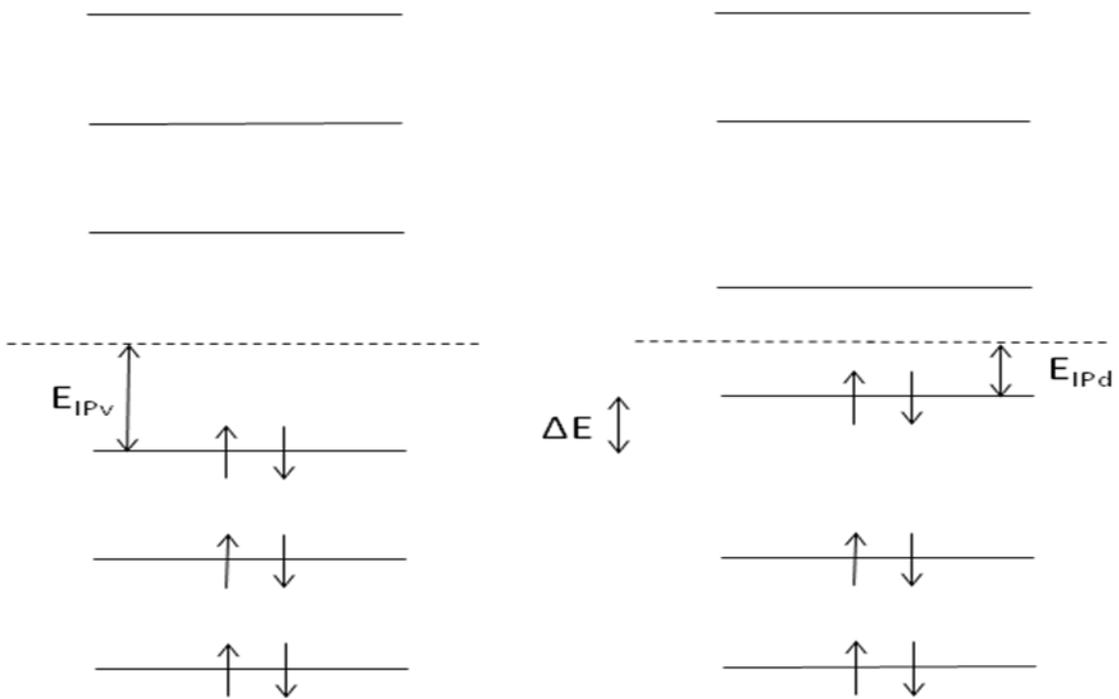


Figura 2: Niveles de energía electrónicos de una molécula en equilibrio en el estado basal (izq.) y distorsionada en el estado basal (der.).

Esta carga localizada en una relajación de la cadena es conocida como polaron ⁽²²⁾ (un radical cargado asociado a una distorsión de la cadena), el cual provoca la formación de estados electrónicos en el gap entre las bandas de valencia y conducción. El electrón desapareado se encuentra en estos nuevos estados, no en las bandas, por lo que no tiene un carácter metálico.

Cuando se ioniza nuevamente la cadena, la formación de un bipolaron ⁽²³⁾ (un par de cargas asociadas a una fuerte distorsión local), el cual está favorecido energéticamente sobre la formación de dos polarones separados en el caso del polipirrol. Las cargas quedan apantalladas por la presencia de los contraiones, por lo que la repulsión coulombica entre las cargas del bipolaron es pequeña. ^(23, 24)

Se han realizado estudios teóricos del cambio en las bandas electrónicas del pirrol como función del nivel de dopaje, ⁽²⁴⁾ los cuales han demostrado la formación de polarones (poco dopaje), bipolarones (dopaje moderado) y bandas de bipolaron (dopaje mayor al 33% en mol).

Análisis de resonancia paramagnética electrónica han confirmado el anterior estudio⁽²⁵⁾. Al dopar el polipirrol, la señal del EPR va creciendo (formación de polarones) hasta alcanzar un máximo (saturación de los polarones), y luego comienza a disminuir (formación de bipolarones a partir de dos polarones), hasta llegar a cero (alto dopaje, sólo bipolarones).

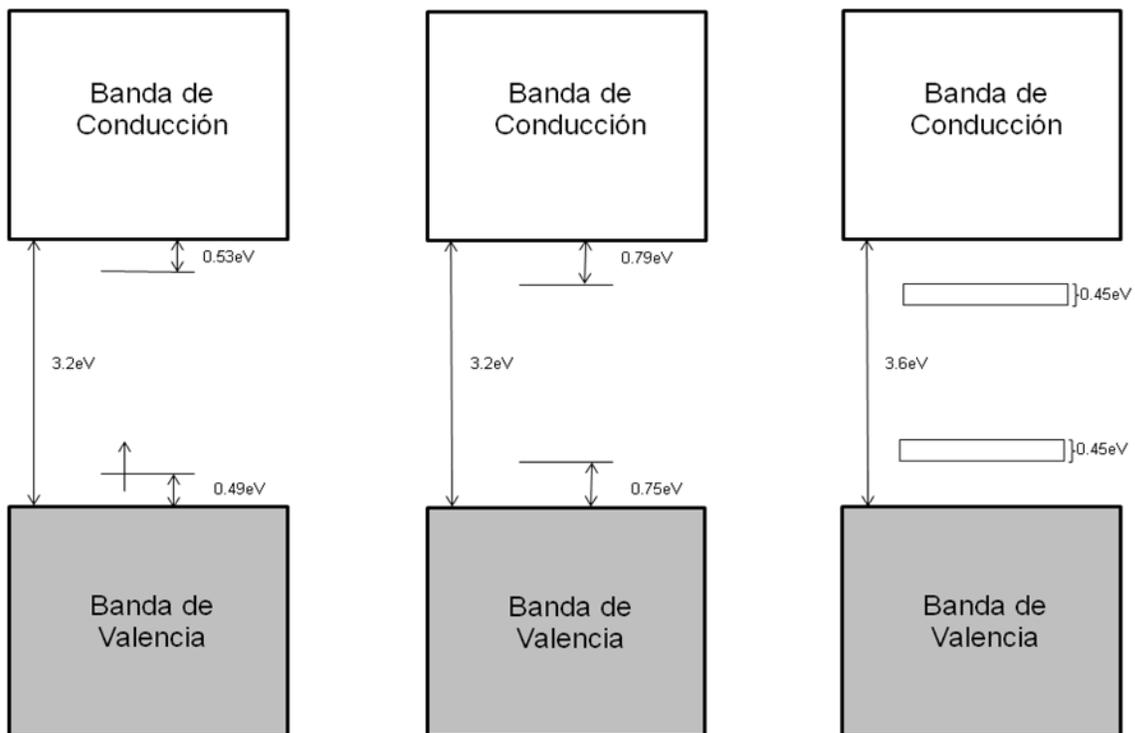


Figura 3: Cambio en los estados electrónicos del pirrol con dopaje bajo (izq.), medio (en medio) y alto (der.)

En la polianilina, debido a que el átomo de nitrógeno está más involucrado en la conjugación del polímero, los bipolarones suelen separarse para formar polarones, formando radicales en los átomos de nitrógeno. Existen bipolarones en la cadena, pero no son responsables por la conductividad de la polianilina.⁽²⁶⁾ En este caso el diagrama de bandas de la polianilina a cualquier nivel de dopaje se vería como el estado electrónico del pirrol en nivel bajo de dopaje, sin llegar a formar bandas de bipolarones.

Los monómeros aromáticos presentan dos formas en la cadena de un polímero: la aromática y la quinoide. Cuando el polímero es oxidado o reducido para formar el polaron, los monómeros se distorsionan hacia la forma quinoide, lo que ayuda a estabilizar las cargas.

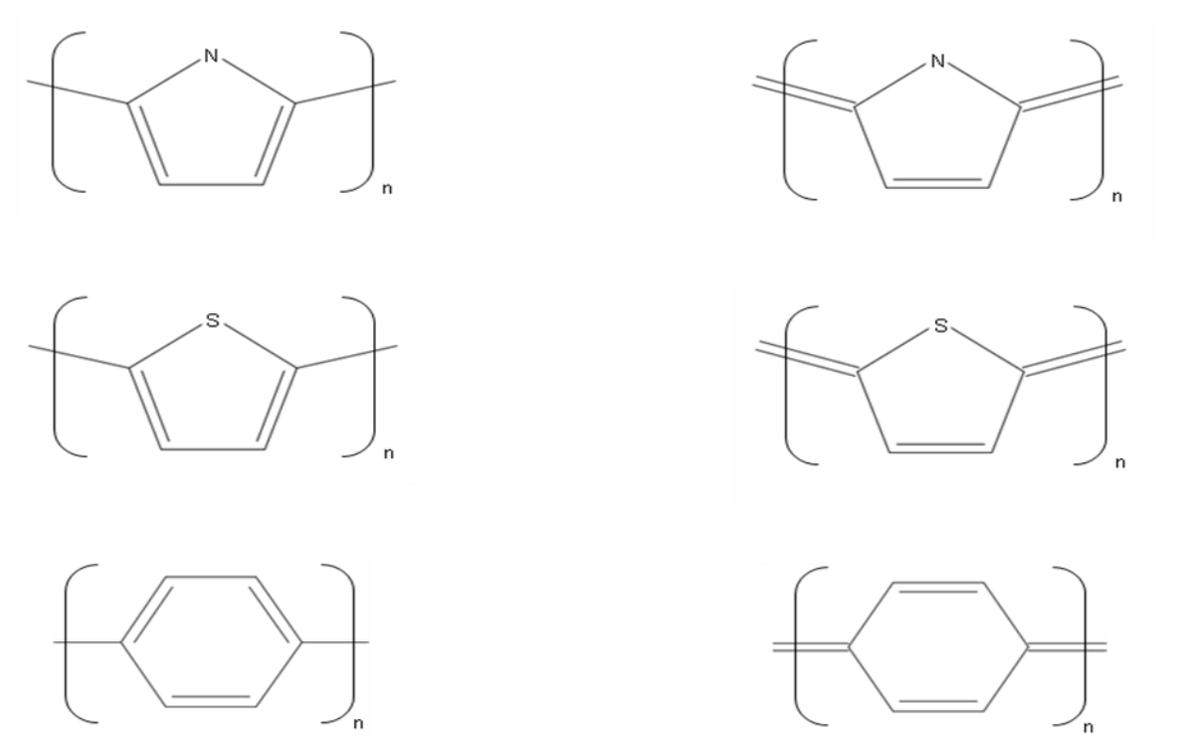


Figura 4: Forma aromática (izq.) y forma quinoide (der.) de polipirrol, politiofeno y poliparafenileno

La función del dopante va más allá de ser simplemente un contraión. El dopante es un elemento importante del polímero, no sólo por su presencia en el producto final, sino por su influencia en el medio de síntesis, afectando en la formación tanto por su acidez como su estructura, las cuales determinan la afinidad por el solvente, así como el tamaño de las estructuras formadas, sobre todo en el medio estudiado, una interfase.

Una vez formado el polímero, el dopante es un factor importante que debe tomarse en cuenta para su solubilidad, ya que pueden afectar su afinidad por solventes polares o no polares, dependiendo de las características de la molécula, su estabilidad, ya que gran parte de la pérdida de propiedades del polímero en el tiempo se debe principalmente a la pérdida termodinámica del dopante, y sus propiedades ópticas, ya que es posible utilizar ácidos orgánicos con propiedades quirales, o cromóforos que modifiquen el espectro de absorción del polímero. ⁽²⁾

2.3 Estructura del Polipirrol

El pirrol forma enlaces α - α ⁽²⁹⁾ preferentemente al polimerizar, con cargas positivas aproximadamente cada tres monómeros, estabilizadas por el dopante.

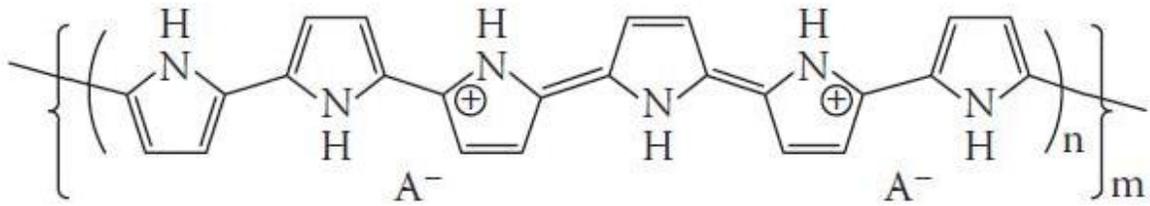


Figura 5: Estructura ideal del polipirrol

Esta cadena ideal se ve modificada por la reacción en posiciones β , ya sea en la cadena principal, o formando cadenas laterales, lo que modifica los ángulos de torsión y disminuye la conjugación de los electrones π . Sustituyendo las posiciones β se ha logrado tener polipirroles sin cadenas laterales, logrando mayor cristalinidad, pero incluso usando sustituyentes pequeños, la conductividad del polímero disminuye por los cambios en la estructura. ⁽²⁾

No se tiene mucha información acerca de la polidispersidad, ni sobre la masa molecular promedio del polipirrol debido a que es insoluble, y el calor destruye al polímero antes de que alcance su punto de fusión. Esto es evidencia que el polipirrol presenta un gran entrecruzamiento entre las cadenas, en cuyo caso no es peso molecular, sino la densidad de este entrecruzamiento, quien dicta las propiedades mecánicas del polímero. La síntesis de polipirroles solubles, ya sea utilizando monómeros sustituidos como reactivos o mediante el uso de dopantes que disminuyen la interacción entre las cadenas del polímero, ha ayudado a realizar estos estudios, donde se ha encontrado que las cadenas de 2,3-dimetilpirrol tienen entre 100 y 1000 unidades de pirrol. ⁽³⁰⁾

2.4 Estructura de la Polianilina

La polianilina es un caso especial, ya que presenta tres estados de oxidación, cada uno de los cuales puede estar en forma básica o la sal de la misma. ⁽³¹⁾

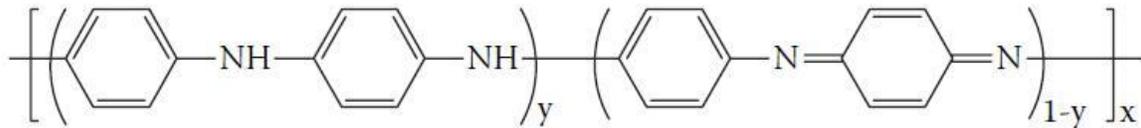


Figura 6: Estructura de las formas básicas de la polianilina, donde $y=1$ da lugar a la leucoemeraldina, $y=0.5$ a la emeraldina y $y=0$ a la pernigranilina.

De estas tres estructuras, sólo la sal de la emeraldina es conductora, la cual se forma dopando a la base de la emeraldina con un ácido, lo que le da uso como sensor de pH. También se puede ver que, a diferencia del polipirrol, el átomo de nitrógeno participa directamente en la polimerización, reaccionando preferentemente cabeza con cola. ⁽³¹⁾

Esta estructura se ve modificada por las reacciones cabeza con cabeza y en posición orto en el anillo, que provoca la formación de cadenas laterales, las cuales disminuyen al mantener el pH de la solución menor a 3, lo que también asegura que la emeraldina formada se encuentre en forma de sal.

Estas desviaciones de las estructuras ideales toman más importancia en la formación de los copolímeros, ya que empiezan a afectar al producto de manera colectiva, y se deben sumar los efectos de los cambios en las estructuras de los polímeros puros con los cambios en las estructuras que se dan al mezclar monómeros, y la forma en que estos forman enlaces entre si.

2.5 Mecanismo de Síntesis de la Polianilina y el Polipirrol

Se han logrado sintetizar una gran variedad de polímeros conductores, pero tres han llamado la atención debido a su alta conductividad y buena estabilidad en condiciones ambientales: el polipirrol, la polianilina y el politiofeno. La polianilina y el polipirrol son sintetizados a partir de sus monómeros, o de sus monómeros sustituidos, por medio de una oxidación. Esta puede llevarse a cabo a través de una oxidación electroquímica o una oxidación química.

Estas dos vías presentan ventajas y desventajas. La vía electroquímica produce películas depositadas sobre los electrodos, las cuales dejan de reaccionar al alcanzar un cierto grosor, limitando la cantidad de producto obtenido. La otra vía da como resultado polvos, y aunque la repetibilidad de las propiedades del producto es más baja que por la vía electroquímica, tiene la ventaja que el proceso puede ser escalado para producir grandes cantidades de polímero.

En ambos casos, las propiedades de los productos son muy sensibles a cambios en los medios de reacción, y aunque el mecanismo de reacción se considera el mismo para las dos rutas, y la composición química del producto no varía, si hay cambios notables en la estructura y en las propiedades de los polímeros obtenidos. Es por esto que un control sobre las condiciones de reacción es deseable, y es uno de los objetivos del presente trabajo.

La polimerización se lleva a cabo por la formación de un enlace entre dos radicales de los monómeros, ⁽²⁷⁾ cuya repulsión es disminuida por el solvente, los contraiones (el dopante utilizado) e incluso por los propios monómeros. La formación de radicales de los monómeros se lleva a cabo por oxidación de los mismos, siendo éste el paso lento de la reacción, ⁽²⁸⁾ la formación del enlace entre los radicales, la desprotonación de los monómeros, y la oxidación posterior para el crecimiento de la cadena son pasos rápidos. Las cadenas van creciendo formando oligómeros y luego polímeros, hasta alcanzar su límite de solubilidad, depositándose sobre el electrodo (en el caso de la vía electroquímica) o precipitando en la solución.

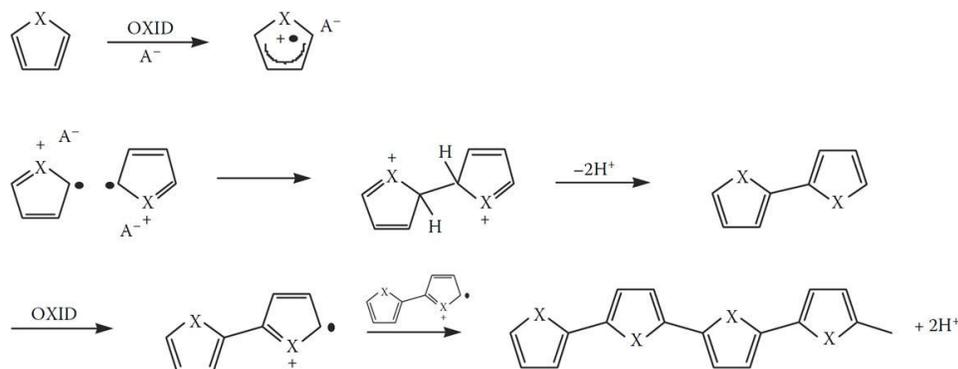


Figura 7: Mecanismo de reacción.

2.6 Síntesis en la Interfase

Las propiedades de ambos polímeros dependen en gran manera de su estructura, por lo que un control sobre la misma es deseable para poder modificar las características de los polímeros durante su síntesis. La formación de nanoestructuras ha sido estudiada debido a que se ha notado una mejora en la conductividad de los polímeros y en las propiedades que se benefician de tener una mayor área superficial (como sería en el caso de las aplicaciones como sensores).

Se pueden lograr nanotubos y nanofibras de polianilina con diámetros menores a 100 nm al realizar la polimerización en los canales de las zeolitas⁽³²⁾ o membranas nanoporosas,⁽³³⁾ agregando surfactantes⁽³⁴⁾ o polielectrolitos⁽³⁵⁾ al medio de reacción. El problema es que estos métodos dependen de plantillas o agentes químicos complejos, que requieren tratamientos posteriores a la síntesis para recuperar la anilina nanoestructurada. Algunos métodos como la polimerización electroquímica, electrospinning⁽³⁶⁾ y estiramiento mecánico⁽³⁷⁾ han logrado nanoestructuras sin plantillas, pero a una escala limitada.

La polimerización en interfase produce fibras de polianilina de alta calidad usando ácidos minerales comunes, con una gran variedad de pares de solventes, ácidos dopantes y concentraciones de los reactivos en un amplio intervalo de temperaturas.⁽³⁸⁾

Se han realizado varios experimentos para ambos polímeros (principalmente para la polianilina) que incluyen la síntesis en la interfase. Se ha analizado el efecto de los cambios en el medio de reacción durante la formación de la polianilina en la interfase, ⁽³⁸⁾ a continuación se muestra un pequeño resumen de los resultados:

1. El solvente utilizado como fase orgánica (benzeno, hexano, tolueno, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, dietil éter, o-diclorobenceno) no parece afectar la forma y el tamaño de las nanofibras.
2. La reacción puede llevarse a cabo sin cambios importantes a temperaturas entre 5-60 °C, pero al llevarse a cabo a -12 °C con 5 M de LiCl, se producen sólo aglomeraciones.
3. La concentración de anilina puede variarse entre 0.032 M y 1.16 M sin cambios significativos.
4. El ácido dopante modifica el diámetro de las nanofibras obtenidas.
5. A menor concentración de ácido, menos nanofibras se observan en el producto. Se prefiere una concentración entre 0.5 M y 2 M para ácidos fuertes. Los ácidos débiles dan sólo partículas aglomeradas, sin importar la concentración.
6. El uso de surfactantes deja sólo una capa de polianilina en la interfase, sin formar fibras.
7. La polianilina recuperada de la fase orgánica no presenta nanoestructura, sólo la recuperada de la fase acuosa presenta la formación de fibras.

También se ha logrado obtener polipirrol nanoestructurado con el uso de plantillas, sin embargo, su síntesis en una interfase solo lleva a la formación de una membrana en la misma, cuyas propiedades dependen del par de solventes utilizados y de la concentración y tipo de oxidante utilizado. Estas láminas alcanzaban un cierto grosor y dejaban de reaccionar, sin embargo, pueden ser retiradas del medio, en cuyo caso la reacción sigue y forma nuevas membranas en la interfase hasta que se acaba el reactivo. Se pueden utilizar como oxidantes el cloruro férrico o el persulfato de amonio; el primero forma una membrana porosa, mientras que el segundo forma láminas más compactas. Se prefiere que la concentración del oxidante sea alta. ⁽³⁹⁾

Imágenes tomadas con microscopio electrónico muestran que las membranas de polipirrol formadas utilizando cloruro férrico son granulares, y se encuentran dopadas con iones cloruro. El tamaño del grano es mayor al aumentar la concentración del monómero, pero el dopaje del polipirrol es independiente de esta concentración. ⁽⁴⁰⁾

La formación de fibras de polianilina en la interfase (en oposición a la formación de aglomerados en una sola fase) se debe a que la reacción se lleva sólo en esa región. Conforme el polímero se forma y migra a la fase acuosa, ya no se encuentra rodeado de reactivos, por lo que el entrecruzamiento y la formación de cadenas laterales son mínimos, y la polianilina queda con una estructura de fibra delgada, sin aglomerarse.

Es de interés el estudio de la copolimerización en la interfase para conocer el efecto que tendrá en las propiedades de los polímeros obtenidos, así como en la búsqueda de lograr copolímeros con una nanoestructura sin el uso de plantillas, ya que es posible que este cambio en el medio de síntesis evite la aglomeración del pirrol en la interfase y no se formen membranas del mismo conforme aumente la anilina en el medio.

2.7 Síntesis de Copolímeros

En la búsqueda de polímeros conductores con mejores propiedades, o ciertas propiedades específicas se ha trabajado mucho con la variación del dopante, que puede modificar las características del polímero. Esto también se ha logrado mediante la polimerización conjunta entre el polímero conductor y un polímero con propiedades útiles. En algunos casos, se obtiene la mezcla de los polímeros, pero también hay casos donde se forma un copolímero, con dos o más monómeros diferentes en la misma cadena.⁽⁸⁾ La formación de los copolímeros frente a la formación de dos polímeros diferentes durante una reacción es un factor importante, ya que las propiedades del producto difieren entre las de una mezcla de polímeros y las de un material diferente a los anteriores.

Se ha observado que los copolímeros obtenidos al polimerizar monómeros de polímeros conductores con monómeros de polímeros no conductores (escogidos por sus propiedades mecánicas) tienen conductividades menores que los polímeros puros, ⁽⁸⁾ por lo que ha sido de interés mezclar sólo monómeros de polímeros conductores buscando perder poco o nada de la conductividad que se obtendría de otra forma.

En el caso de la anilina y pirrol, ambos polimerizan en el mismo medio de reacción, y se han logrado formar copolímeros que contienen ambos monómeros. Las conductividades reportadas de los mismos hasta el momento suelen ser menores que las conductividades de los polímeros puros, aunque se han dado casos donde la conductividad puede ser similar o mayor en el copolímero. ⁽⁴²⁾

Debido a esto, es de interés analizar el cambio en las propiedades conforme varía la proporción de los monómeros en la solución, buscando siempre un polímero con mejores propiedades que permitan su aplicación en la tecnología.

3. Metodología

3.1 Síntesis de los polímeros

Se realizó la síntesis de los polímeros en la interfase de agua y cloroformo. La fase orgánica, en este caso, queda en el fondo por su densidad, de tal forma que la fase acuosa evita la evaporación de la misma, lo que hace el método más seguro y evita la pérdida de solvente.

En matraces aforados de 10 mL, se prepararon las soluciones de los monómeros de anilina y pirrol en cloroformo, variando la proporción molar de los mismos de 10% en 10%, según la siguiente tabla:

Frasco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pirrol (mL)	0.694	0.624	0.555	0.486	0.416	0.347	0.278	0.208	0.139	0.069	0.000
Anilina (mL)	0.000	0.091	0.182	0.273	0.365	0.456	0.547	0.638	0.729	0.820	0.911
Relación anilina/pirrol	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	100/0

Tabla 1: Cantidad de cada monómero (en mililitros) agregada a cada frasco de reacción.

Se preparó por separado una solución de HCl, con una concentración mayor a 1 M (pH = 0). A esta solución se le agregó lentamente, y cuidando la temperatura, el cloruro férrico, para tener una concentración 2.5 M (2.5:1 con respecto a los monómeros).

Las soluciones de los monómeros se colocaron en frascos de 20 mL, en donde se agregaron 10 mL de la solución de cloruro férrico por las paredes del recipiente, para que la fase acuosa quede depositada sobre el cloroformo en aproximadamente 10 segundos, cuidando que los líquidos no se mezclen de manera violenta.

Una vez que las fases se ponen en contacto, se tomaron fotografías a los 0, 1, 2, 5 y 10 minutos de cada frasco, para analizar los cambios en el aspecto del medio de reacción mientras se lleva a cabo la reacción.

Se dejan los frascos tapados durante 24 horas para asegurar que la reacción termine. Pasado este tiempo, el contenido de los frascos fue filtrado al vacío, se lavó con agua la muestra obtenida, para quitar el exceso de oxidante, y con metanol, para retirar los monómeros y oligómeros que hayan quedado en la fase sólida. Se pesó el producto.

El polvo seco fue llevado a análisis de conductividad, ATR-FTIR, análisis elemental, y SEM para ser caracterizado.

El SEM (scanning electron microscope) es una microscopía que utiliza haces de electrones y analiza la interacción de los mismos con la muestra, para obtener información acerca de la tipografía de la misma, con detalles de hasta 1 nm de resolución. Se realizó la prueba con un microscopio electrónico de barrido JEOL T20, propiedad del Instituto de Materiales de la UNAM.

El análisis de conductividad se lleva a cabo con un electrodo de cuatro puntas, lo cual requiere superficies planas. El análisis se usa en materiales semiconductores, los cuales no forman con metales contactos que sigan la ley de ohm, causando ruido en las señales e importantes errores. Para la medición, los electrodos de los extremos hacen fluir una corriente eléctrica en el material, mientras que los electrodos centrales miden la diferencia de potencial provocada por el paso de esta corriente, la cual, tomando en cuenta la intensidad de corriente que la provoca, es proporcional a la conductividad del material. En este se utilizó una fuente de corriente Keithley modelo 220, y un multímetro HP34401A.

Para el análisis infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro IR Brucker Tensor 27, con un adaptador para la técnica de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés), propiedad del Instituto de Química de la UNAM. La técnica de ATR para el análisis de espectros infrarrojos se basa en la penetración de la luz en el material cuando el haz de luz viaja a través de un material con un mayor índice de refracción que el de la muestra. El haz de luz atraviesa un cristal con un ángulo que le permita chocar con la muestra (colocada sobre el cristal) y le permita ser reflejado al detector. La muestra puede ser sólida (en cuyo caso se presiona contra el cristal para formar una capa sobre el mismo), líquida (depositando una fina capa sobre el cristal) o gaseosa (no debe existir la presencia de gases que puedan interferir con la señal).

El análisis elemental se basa en la cuantificación de la cantidad de carbono, hidrógeno, y nitrógeno que contienen las muestras analizadas. Para esto la muestra es calcinada con oxígeno puro, y se analiza la cantidad de gases obtenidos de la muestra (CO_2 , H_2O , N_2). Al relacionar estos con el peso original de la muestra original se puede obtener el porcentaje de cada uno de ellos en la misma. Este análisis se llevo a cabo con un analizador elemental External Analytical Inc. CE 440, propiedad del Instituto de Química de la UNAM.

3.2 Espectros UV-visible

De acuerdo a con la insolubilidad del polipirrol y los copolímeros que tiene altos contenidos de pirrol, se analizaron los espectros de la polianilina y de los copolímeros que contenían la menor cantidad de pirrol.

Una muestra de los polímeros obtenidos de los frascos 9 al 11 (proporción anilina/pirrol 80/20, 90/10 y 100/0) en el primer experimento se pusieron en contacto con dimetilformamida y se agitaron vigorosamente. Estas soluciones se filtran para remover las partículas de polímero insoluble, y se analizan en el espectrofotómetro UV-visible Cary – 50, marca Varian, utilizando una celda de 1 cm de paso óptico. Se analizó entre 300 nm y 800 nm, ya que el DMF absorbe por debajo de este rango.

3.3 Seguimiento de la Absorbancia Óptica durante la Polimerización

Se realizó el seguimiento de las reacciones de polimerización para las proporciones de monómeros utilizadas en los frascos 6 al 11 (proporción anilina pirrol 50/50 a 100/0), así como del frasco 1 (puro pirrol), para tener la comparación con el polipirrol puro.

Se prepararon por separado las soluciones de los monómeros en cloroformo y del oxidante en agua con ácido clorhídrico, manteniendo las proporciones utilizadas en el experimento anterior para los frascos 6 al 11, y el frasco 1, pero con una concentración 5 veces menor.

Se colocó la fase orgánica en una celda de vidrio de 1 cm de paso óptico, manteniendo el nivel por debajo del paso de la luz. Con cuidado se agregó la fase acuosa y se introdujo en el espectrofotómetro UV-visible Cary – 50, marca Varian, para tomar los espectros cada minuto. Debido a la alta absorbancia del cloruro férrico en la región del azul y el ultravioleta, los espectros se corrieron entre 500 nm y 800 nm.

4. Resultados y Discusión

4.1 Síntesis del Polímero

Las reacciones se llevaron a cabo en frascos de 20 mL, donde se colocó la fase orgánica, una solución de los monómeros en cloroformo, variando la proporción de los mismos de 10% en 10% desde puro pirrol hasta pura anilina. La fase acuosa, una solución de cloruro férrico 2.5 M con ácido clorhídrico en concentraciones mayores a 1 M.

Las reacciones comenzaron apenas se pusieron en contacto las fases, siendo más rápidas en los primeros frascos donde el pirrol se encontraba en mayor proporción. En éstos, la fase acuosa se oscureció casi al instante, lo que impidió notar cambios en el medio de reacción, sólo se pudo observar un oscurecimiento de la fase orgánica conforme pasaba el tiempo. En los frascos donde la proporción de anilina en el medio era más alta la reacción fue más lenta, y se pudieron observar mejor los cambios.

Estos cambios empezaron a ser notorios a partir del frasco 6 (anilina/pirrol 50/50), donde los monómeros se encontraban en la misma proporción, y se pudo observar la formación del polímero en la interfase, que migraba paulatinamente hacia a la fase acuosa. En frascos 7 al 11 (anilina/pirrol 60/40 a 100/0), donde la anilina predominaba, también se observó la formación y migración hacia la fase acuosa del polímero, hasta que el oscurecimiento de la fase acuosa impedía ver más cambios.

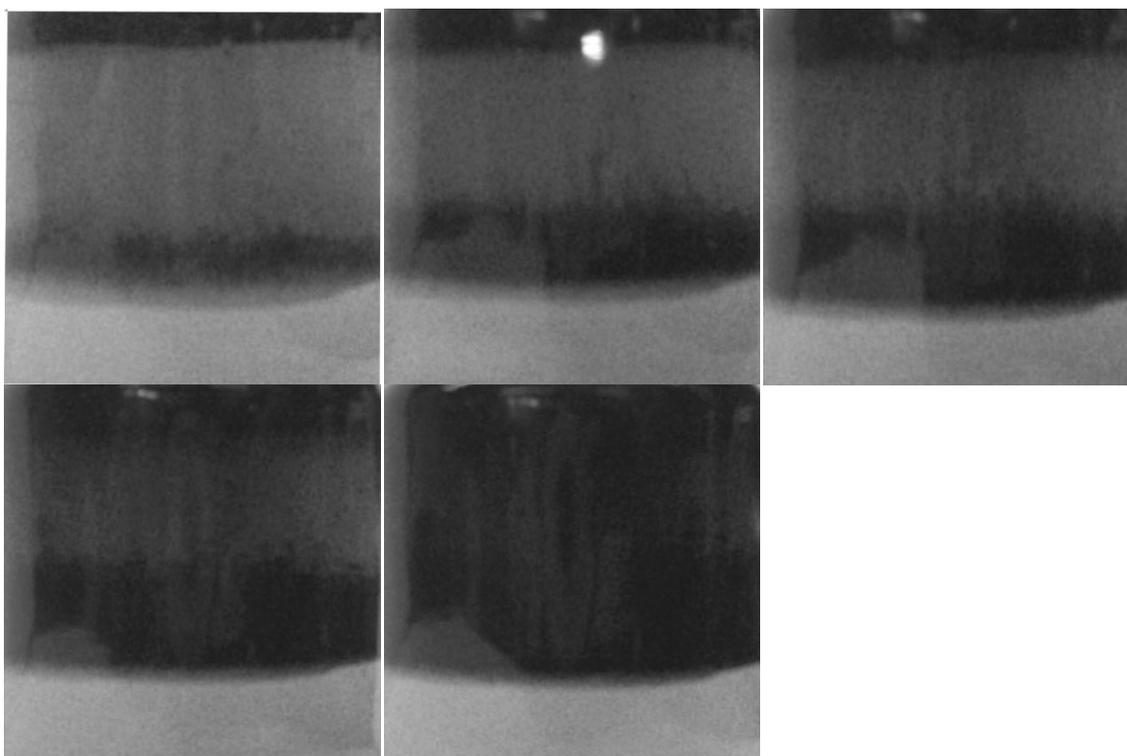


Figura 8: Fotografías del frasco 6 (anilina/pirrol 50/50) a los 0, 1, 2, 5 y 10 minutos de poner en contacto las fases, donde se nota el oscurecimiento paulatino de la fase acuosa.

En los frascos del 1 (puro pirrol) al 5 (anilina/pirrol 40/60) se formaron membranas, mientras que los productos de los otros frascos son polvos recuperados de la fase acuosa, aunque la fase orgánica presentaba cierta coloración. Las membranas de los frascos 4 y 5 (anilina/pirrol 30/70 y 40/60) resultaron muy frágiles y se quebraron en pequeñas laminillas durante su recuperación y filtración, las de los frascos 1,2 y 3 (anilina/pirrol 0/100 a 20/80) son un poco flexibles y no se quiebran tanto. Los polvos obtenidos de los frascos 6 (anilina/pirrol 50/50) al 11 (pura anilina) fueron partículas pequeñas. Todos los polímeros obtenidos son opacos, de color oscuro.

Los frascos 1, 2, 3, 9,10 y 11 (anilina/pirrol 0/100 a 20/80 y 80/20 a 100/0) quedaron con la fase orgánica oscurecida, pero translúcida, de color amarillo-verdoso. Los frascos 4, 5, 6, 7 y 8 (anilina/pirrol 30/70 a 70/30) quedaron completamente oscuros, pero a contraluz se pudo notar que si bien la fase acuosa era opaca, la fase orgánica era un poco más translúcida y tenía una coloración azul.

Estas observaciones demuestran que el pirrol suele polimerizar rápidamente, y la formación del mismo provocaba que la fase acuosa se opacara rápidamente en los frascos donde se encontraba en mayor proporción, mientras que la anilina, cuya velocidad de reacción es menor y requiere un cierto periodo de inducción en algunos casos, permitió observar el oscurecimiento paulatino de la fase acuosa conforme avanzaba la reacción en los demás frascos.

El cambio en el polímero obtenido conforme se variaba la proporción de los monómeros en el medio de reacción, pasando de membranas resistentes, a membranas más frágiles y finalmente a polvos también va de acuerdo con experimentos previos realizados, que indican que pirrol reacciona en la interfase hasta formar una membrana que impide el contacto entre las fases, mientras que la anilina reacciona en la interfase, pero migra hacia la fase acuosa. No se encontraron referencias a la copolimerización en una interfase líquido/líquido con ambos monómeros, solo para la polimerización por separado de los monómeros. En este caso podemos notar como las membranas formadas por el pirrol se volvieron más frágiles al aumentar la anilina en el medio, hasta que se formó preferente polvo, lo que indica cambios en la forma en que se aglomeran los copolímeros. Estos cambios macroscópicos son dependientes de la proporción de anilina y pirrol en el medio e indican cambios en la microestructura y en las propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos. Esto da evidencia que si se puede controlar las propiedades macroscópicas de los polímeros por medio de la copolimerización en una interfase.

4.2 Infrarrojo

Debido a lo opaco de las muestras y la insolubilidad de los copolímeros con altas concentraciones de pirrol, las muestras fueron analizadas utilizando la técnica de ATR (attenuated total reflectance), lo que permite su estudio en estado sólido.

En el espectro del polipirrol, y de los polímeros que contienen altas concentraciones de pirrol, se puede notar la banda alrededor de 1540 cm^{-1} , correspondiente a la vibración C-C de los anillos del pirrol, la banda de 1470 cm^{-1} perteneciente a la vibración C-N de los mismos, las bandas alrededor de 1280 cm^{-1} y 1130 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del anillo de pirrol. La banda de aproximadamente 1140 cm^{-1} se atribuye a la deformación en el plano del anillo del enlace C-H. Alrededor de 970 cm^{-1} y 900 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a las deformaciones fuera del plano de los enlaces C-C y C-H respectivamente. ^{(41),(42),(43)}

En la polinailina las bandas de las vibraciones de deformación de los anillos quinoides y benzoides se encuentran alrededor de 1570 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} respectivamente. La banda de los 1300 cm^{-1} que corresponde a una amina aromática secundaria se pierde un poco en estos espectros, pero podemos notar que alrededor de 1240 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración del polaron C-N⁺, y que en 1140 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración de la estructura -NH⁺=, producto de la protonación de los nitrógenos de la imina. Esta última banda es pequeña en los espectros, y llega a juntarse en otras bandas cercanas. ^{(41),(42),(43)}

El desplazamiento en las bandas que presentan los espectros, así como el ensanchamiento de muchas de ellas, se deben a dos factores. Primero a la conjugación de la cadena, la cual se extiende por largos tramos de la misma, lo que permite la conductividad en estos polímeros, así como el hecho de que el tamaño de estos tramos no es uniforme. ⁽⁸⁾ En segundo lugar, debe tomarse en cuenta la formación de cadenas laterales, entrecruzamiento y defectos en la cadena que se producen por la polimerización, por lo que la absorción puede variar ligeramente entre diferentes zonas del polímero. ⁽⁸⁾

Los espectros de los frascos 2 al 8 (anilina/pirrol 20/80 a 70/30) se parecen mucho al espectro del frasco 1, que es polipirrol puro, lo que indica que aun cuando la anilina se encontraba en proporciones similares, frasco 6 (anilina/pirrol 50/50), o en proporciones un poco mayores, frascos 7 y 8 (anilina/pirrol 60/40 y 70/30), es el pirrol quien dominaba la reacción de polimerización. Esto puede explicarse debido a la mayor velocidad de reacción del pirrol, e indicaría también una cierta selectividad del mismo a la hora de reaccionar en el medio.

A pesar de su similitud, se nota un cambio gradual en los espectros, siendo notorio el cambio en la bandas en la región por encima de los 1500 cm^{-1} del espectro del frasco 3 (anilina/pirrol 20/80) al espectro del frasco 4 (anilina/pirrol 30/70). Las observaciones hechas en el inciso anterior también dan indicación de un cambio entre estos frascos, tanto en la coloración de las soluciones, como en la fragilidad de las membranas formadas. Estos cambios evidencian que se llevó a cabo la polimerización mixta de ambos monómeros en el medio de síntesis.

A continuación se presenta una comparación de los picos más significativos de los frascos 1 al 8 (anilina/pirrol 0/100 a 70/30), los espectros completos se encuentran en los Anexos.

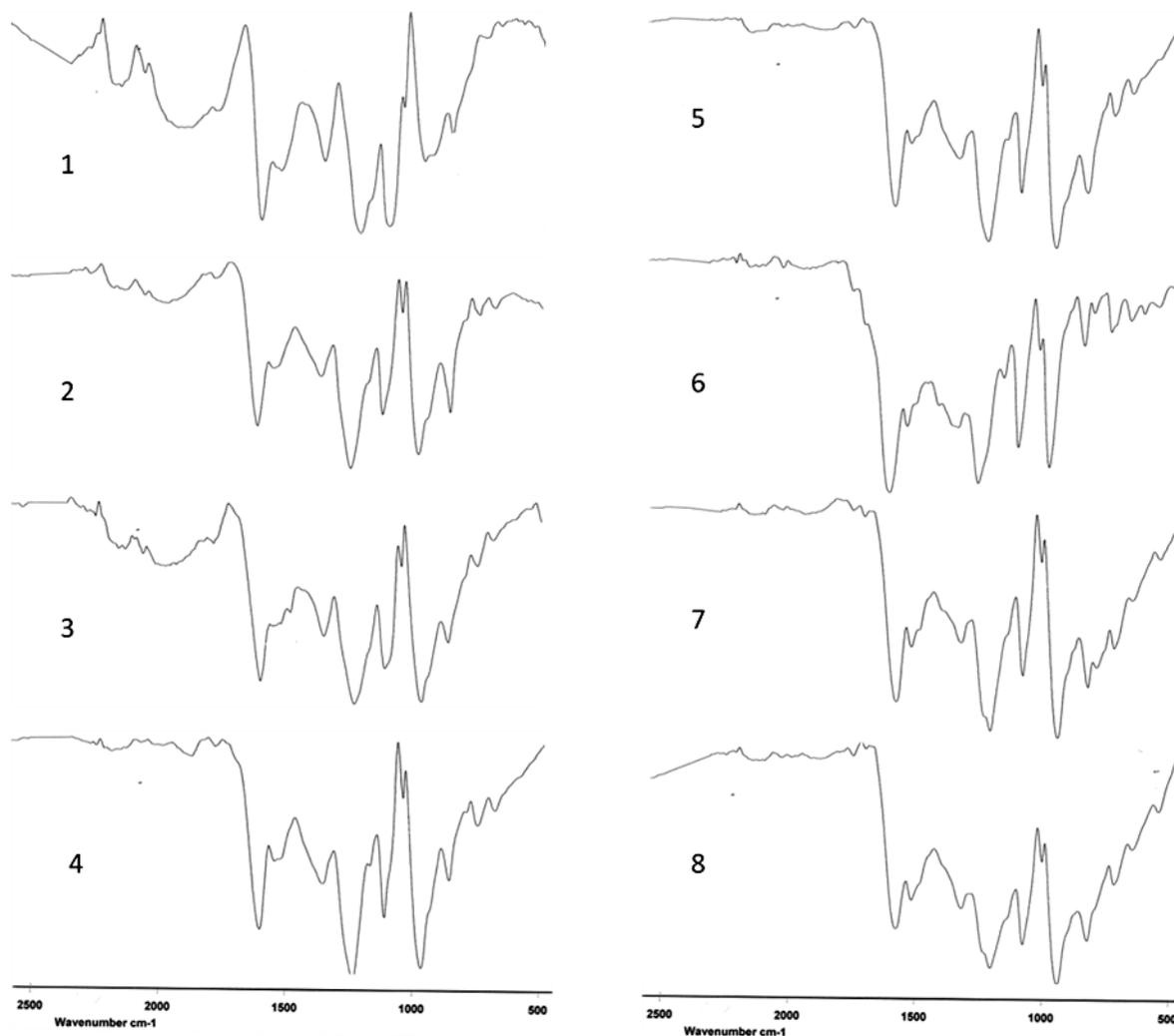


Figura 9: Espectros infrarrojos de los polímeros obtenidos de los frascos 1 al 8 (anilina/pirrol 0/100 a 70/30).

Los espectros de los polímeros de los frascos 9 y 10 (anilina/pirrol 80/20 y 90/10) se parecen mucho al del frasco 11, que es polianilina pura, lo que indica que en ellos fue la anilina la que dirigió la reacción.

El salto notorio entre el frasco 8 y 9 nos indican que hasta que la proporción de anilina y pirrol es de 80%-20% en el medio de reacción, es la anilina quien queda en mayor proporción en el polímero. Es de notarse que el cambio en los espectros del pirrol (y la fragilidad de las membranas) ocurre cuando la proporción de anilina y pirrol es de 20%-80% en el frasco 3 y pasa a ser de 30%-70% en el frasco 4.

A continuación se presentan los picos más significativos de los frascos 9 al 11 (anilina/pirrol 80/20 a 100/0).

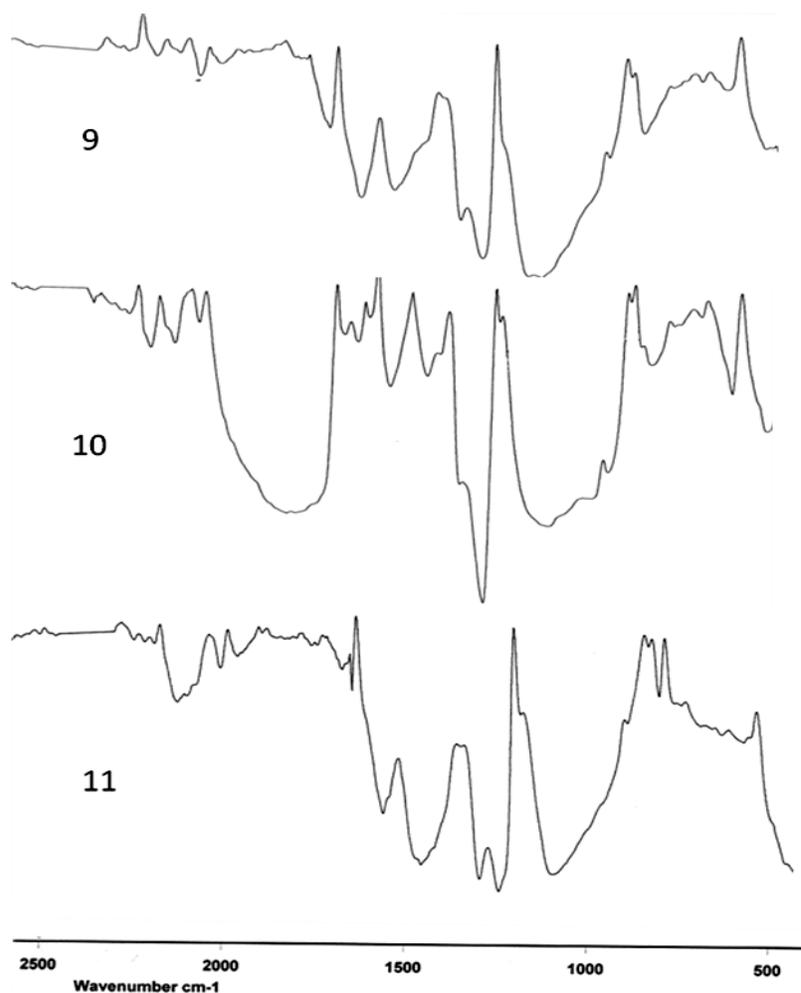


Figura 10: Espectros infrarrojo de los frascos 9 al 11 (anilina/pirrol 80/20 a 100/0).

Aunque no se puede dar una prueba concluyente de que haya una copolimerización basados en los espectros de infrarrojo, estos dan evidencia de que ambos monómeros se encuentran en el producto, y que la variación de sus proporciones varía las propiedades del mismo.

Estos cambios no van de acuerdo a las hipótesis formuladas, pero indican que existen saltos importantes en las propiedades del polímero cuando uno de ellos está en una proporción del 30% del total de monómeros en el medio de reacción.

4.3 Análisis Elemental

Se realizó el análisis elemental como una forma de conocer en qué proporción quedaron los monómeros en el producto, ya que esta no tiene porque ser igual o parecida a la proporción de los monómeros en el medio de reacción, aunque depende de ella. Este análisis es muy importante para analizar los cambios reales en la composición del copolímero, así como para poder ser relacionado con otros estudios (pasados y futuros) sobre estos productos.

La siguiente tabla presenta los resultados del análisis elemental de los polímeros.

Frasco	Elemento	%	Fórmula	Normalizada	Frasco	Elemento	%	Fórmula	Normalizada
1	C	51,95	4,33	4,13	7	C	53,30	4,44	4,55
	H	4,31	4,31	4,11		H	4,53	4,53	4,64
	N	14,69	1,05	1,00		N	13,66	0,98	1,00
	Otros	29,05	0,82	0,78		Otros	28,51	0,80	0,82
2	C	48,69	4,06	4,14	8	C	53,56	4,46	4,80
	H	4,54	4,54	4,63		H	4,38	4,38	4,71
	N	13,73	0,98	1,00		N	13,03	0,93	1,00
	Otros	33,04	0,93	0,95		Otros	29,03	0,82	0,88
3	C	47,28	3,94	4,21	9	C	48,17	4,01	5,48
	H	4,94	4,94	5,28		H	5,59	5,59	7,64
	N	13,09	0,94	1,00		N	10,25	0,73	1,00
	Otros	34,69	0,98	1,05		Otros	35,99	1,01	1,38
4	C	44,74	3,73	4,21	10	C	54,40	4,53	5,94
	H	4,55	4,55	5,14		H	5,67	5,67	7,43
	N	12,39	0,89	1,00		N	10,69	0,76	1,00
	Otros	38,31	1,08	1,22		Otros	29,24	0,82	1,08
5	C	48,25	4,02	4,30	11	C	55,35	4,61	6,06
	H	4,27	4,27	4,57		H	5,53	5,53	7,27
	N	13,09	0,94	1,00		N	10,65	0,76	1,00
	Otros	34,39	0,97	1,04		Otros	28,48	0,80	1,05
6	C	55,02	4,59	4,48					
	H	4,20	4,20	4,11					
	N	14,32	1,02	1,00					
	Otros	26,46	0,75	0,73					

Tabla 2: Resultados del análisis elemental.

En este caso se normalizan los resultados al nitrógeno, del cual existe uno por anillo de pirrol o anilina, para poder comparar la proporción de carbono e hidrógeno en cada polímero. El pirrol tiene 4 carbonos por cada nitrógeno y la anilina 6, por lo que el valor de los copolímeros variarán entre esos números de acuerdo a la cantidad de cada monómero que posean.

El valor de “otros” se debe mayormente al ión cloruro que se encuentra dopando a los polímeros. Como se puede notar, la relación entre este valor y el nitrógeno indicaría la cantidad de anillos que se encuentran dopados. En este caso, el valor que se puso en la fórmula fue asumiendo que toda la masa de “otros” se debía al cloruro, sin embargo, los valores muy cercanos a 1 y superiores nos indican que el porcentaje en peso de otros no se debe sólo a este ión, sino que también se debe a impurezas atrapadas durante la formación del polímero.

El análisis elemental muestra un cambio en la proporción carbono-nitrógeno en los copolímeros. El cambio es paulatino en los primeros frascos, donde predomina el pirrol. En los copolímeros donde los monómeros se encontraban en proporciones similares en la reacción siguen con valores menores a 4.5, lo que indica una mayor proporción de pirrol en el producto. Se nota el cambio fuerte entre los frascos 8 y 9 (anilina/pirrol 80/20 y 90/10), donde la anilina ya se encuentra en una mayor proporción.

Esto muestra una tendencia del pirrol a reaccionar consigo mismo antes que con la anilina, debida a la velocidad de polimerización del mismo en el medio, que es superior a la de la anilina. Esta tendencia se mantiene aún cuando la anilina se encuentra en una proporción igual o mayor al pirrol, lo que indicaría también una selectividad en la reacción.

Otras pruebas mostraron cambios notorios en los copolímeros que no van completamente relacionados con la proporción de pirrol y anilina en el producto final, prueba de esto es la resistencia de las membranas y el cambio de coloración en la solución entre los frascos 3 y 4 (anilina/pirrol 20/80 a 30/70), que muestran sin embargo una proporción prácticamente igual de los monómeros en esta prueba, lo que nos indica que el otro monómero no solo afecta la composición del polímero final, sino que su presencia en el medio de reacción, a pesar de que no reaccione directamente para la polimerización, también modifica las propiedades del producto, lo que es de interés para nuestro estudio.

Estos resultados también nos indican que si hubo un cambio fuerte en la forma de acomodarse del pirrol conforme cambiaba la cantidad de anilina en el medio. Esto se nota porque a pesar de que las muestras de los frascos 1 al 8 (anilina/pirrol 0/100 a 70/30) son mayormente polipirrol con pequeñas cantidades de anilina (confirmado por los espectros de infrarrojo), las membranas formadas por el pirrol perdieron estabilidad (volviéndose más frágiles) hasta que no se formaban (dejando el polímero como polvo). Esto confirma que la presencia de la anilina en el medio afecta la aglomeración del pirrol, aunque la proporción de la misma sea pequeña en el producto final.

Debe notarse la dependencia de esta composición en el producto con la reactividad de los monómeros presentes, sobre todo si se desea variar las propiedades del polímero de manera controlada para un uso específico, recordando dependen, pero no varían igual, que la proporción de monómeros en la solución, lo que confirma la hipótesis formulada.

4.4 Conductividad

La conductividad de la polianilina y el polipirrol es un factor importante, ya que aunque no se ha logrado que esta conductividad compita con la de los metales, el hecho de que se encuentre en el rango de los semiconductores es lo que le ha dado uso a estos materiales en varias aplicaciones, como es la protección contra descargas estáticas, contra interferencia electromagnética, músculos artificiales, entre otras.

Las pruebas de conductividad se realizan con un electrodo de cuatro puntas, por lo que requieren superficies parejas donde los electrodos tengan buen contacto. Es por ello que se deben hacer pastillas con los polímeros, pero esto no se logró con algunos de los copolímeros, ya que las pastillas de los mismos no se formaban, se rompían al separarlos de la pastilladora y quedaban como polvo. La polianilina y los copolímeros con altos contenidos de anilina formaron pastillas con aspecto plástico, un poco flexibles, de un tono azul. El resto de las pastillas quedaron como una aglomeración de polvo, pero no se rompieron al sacarlas de la pastilladora ni al ser manipuladas y pudieron ser analizadas.

A continuación se muestran los resultados de la pruebas de conductividad:

Anilina/pirrol	t (cm)	I (A)	V (V)	R (Ohm cm) ⁻¹	$\sigma = (1/R)$ [S/cm]	Promedio
0/100	0,064	1,00E-03	0,34	9,86E+01	1,01E-02	1,04E-02
	0,064	2,00E-03	0,677	9,82E+01	1,02E-02	
	0,064	3,00E-03	1	9,67E+01	1,03E-02	
	0,064	4,00E-03	1,312	9,51E+01	1,05E-02	
	0,064	5,00E-03	1,621	9,40E+01	1,06E-02	
50/50	0,048	1,00E-06	6,77E-02	1,47E+04	6,79E-05	6,05E-05
	0,048	2,00E-06	1,17E-01	1,27E+04	7,88E-05	
	0,048	3,00E-06	2,65E-01	1,92E+04	5,20E-05	
	0,048	4,00E-06	3,55E-01	1,93E+04	5,18E-05	
	0,048	5,00E-06	4,44E-01	1,93E+04	5,18E-05	
60/40	0,062	1,00E-06	1,22E-03	3,43E+02	2,92E-03	2,88E-03
	0,062	2,00E-06	2,47E-03	3,47E+02	2,88E-03	
	0,062	3,00E-06	3,71E-03	3,47E+02	2,88E-03	
	0,062	4,00E-06	4,95E-03	3,48E+02	2,88E-03	
	0,062	5,00E-06	6,21E-03	3,49E+02	2,87E-03	
70/30	0,043	1,00E-06	4,20E-05	8,19E+00	1,22E-01	1,56E-01
	0,043	2,00E-06	6,90E-05	6,72E+00	1,49E-01	
	0,043	3,00E-06	9,30E-05	6,04E+00	1,66E-01	
	0,043	4,00E-06	1,20E-04	5,85E+00	1,71E-01	
	0,043	5,00E-06	1,49E-04	5,81E+00	1,72E-01	
80/20	0,025	1,00E-03	2,06E-03	2,33E-01	4,29E+00	4,26E+00
	0,025	2,00E-03	4,14E-03	2,34E-01	4,27E+00	
	0,025	3,00E-03	6,22E-03	2,35E-01	4,26E+00	
	0,025	4,00E-03	8,32E-03	2,36E-01	4,25E+00	
	0,025	5,00E-03	1,04E-02	2,36E-01	4,24E+00	
90/10	0,041	1,00E-03	5,38E-04	1,00E-01	1,00E+01	9,72E+00
	0,041	2,00E-03	1,10E-03	1,02E-01	9,77E+00	
	0,041	3,00E-03	1,67E-03	1,03E-01	9,70E+00	
	0,041	4,00E-03	2,23E-03	1,04E-01	9,65E+00	
	0,041	5,00E-03	2,80E-03	1,04E-01	9,62E+00	
	0,041	1,00E-02	5,63E-03	1,05E-01	9,56E+00	
100/0	0,051	1,00E-03	1,96E-03	4,53E-01	2,21E+00	2,20E+00
	0,051	2,00E-03	3,92E-03	4,53E-01	2,21E+00	
	0,051	3,00E-03	5,89E-03	4,54E-01	2,20E+00	
	0,051	4,00E-03	7,86E-03	4,54E-01	2,20E+00	
	0,051	5,00E-03	9,83E-03	4,55E-01	2,20E+00	

Tabla 3: Resultados de las pruebas de conductividad.

Los polímeros muestran tendencias lineales en su respuesta al cambio de intensidad de corriente, por lo que se obtienen valores confiables de conductividad. Para este método de síntesis podemos notar que la polianilina presenta una conductividad mayor que el polipirrol (dos órdenes de magnitud), mientras que los copolímeros con proporciones similares de los monómeros (cercanas a una proporción anilina/pirrol 50/50) presentan bajas conductividades.

Los polímeros con altas concentraciones de anilina se mantuvieron por encima de la unidad de conductividad, lo que indica que una pequeña proporción de pirrol no afecta de manera importante la conductividad de la polianilina.

Esto va de acuerdo a la hipótesis de que la conductividad es mínima cuando los monómeros se encuentran en proporciones similares, y es mayor cuando uno de los monómeros está en mayor proporción.

La mayor conductividad de los copolímeros con una proporción anilina/pirrol 90/10 y 80/20 se debe principalmente a la variación de conductividad en los polímeros de acuerdo a su formación (debe recordarse que estos polímeros no tienen una fórmula ni una composición exacta, por lo que los valores obtenidos son un promedio del valor para el polímero sintetizado, no puede ser extrapolado a cualquier polímero sintetizado en las mismas condiciones, debido a la pobre repetibilidad de los mismos, pero es una medida representativa del valor que deben presentar).

Estos valores son importantes para los usos que se puede dar a estos polímeros, por lo que el cambio en los mismos es determinante en la aplicación de los mismos a la tecnología, y un control sobre ellos (no tanto sobre las unidades, sino sobre los órdenes de magnitud de los mismos) es un importante factor en un estudio sobre sus propiedades.

4.5 Microscopía

Las imágenes de microscopía electrónica indican que la membrana del frasco 1 (polipirrol puro) está formada por granos aglomerados, con diámetros de entre 200 nm y 300 nm. El polvo del frasco 6 (anilina/pirrol 50/50) está formado por granos aglomerados, con diámetros de alrededor de 100 nm. El polvo del frasco 11 (polianilina pura) es una aglomeración de fibras con diámetros menores de 100 nm. Algunas de las fibras tienen menor entrecruzamiento, con diámetros de 20-50 nm.

Esto confirma que se dan cambios en la estructura del polipirrol conforme la anilina aumenta en el medio, y aunque no se formaron estructuras nuevas en los copolímeros, podemos notar que las aglomeraciones de los copolímeros presentan diámetros menores a las aglomeraciones del polipirrol, con lo que comprobamos que este método puede ser usado para variar esta propiedad en los copolímeros con altos contenidos de pirrol.

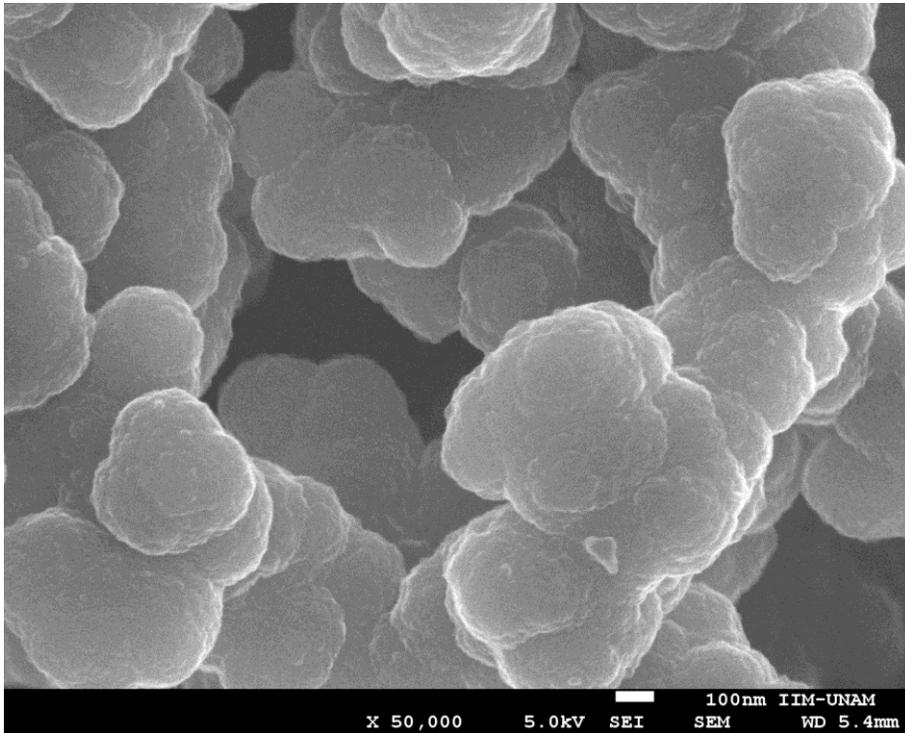


Figura 11: Imagen SEM del polipirrol puro obtenido en el frasco 1.

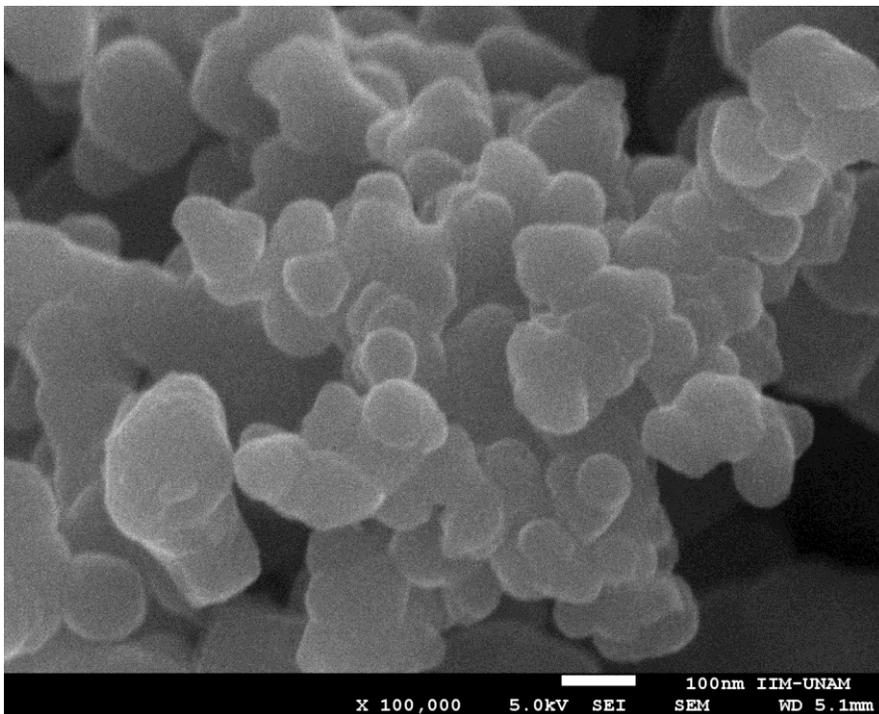


Figura 12: Imagen SEM del copolímero obtenido en el frasco 6 (proporción de anilina/pirrol 50/50).

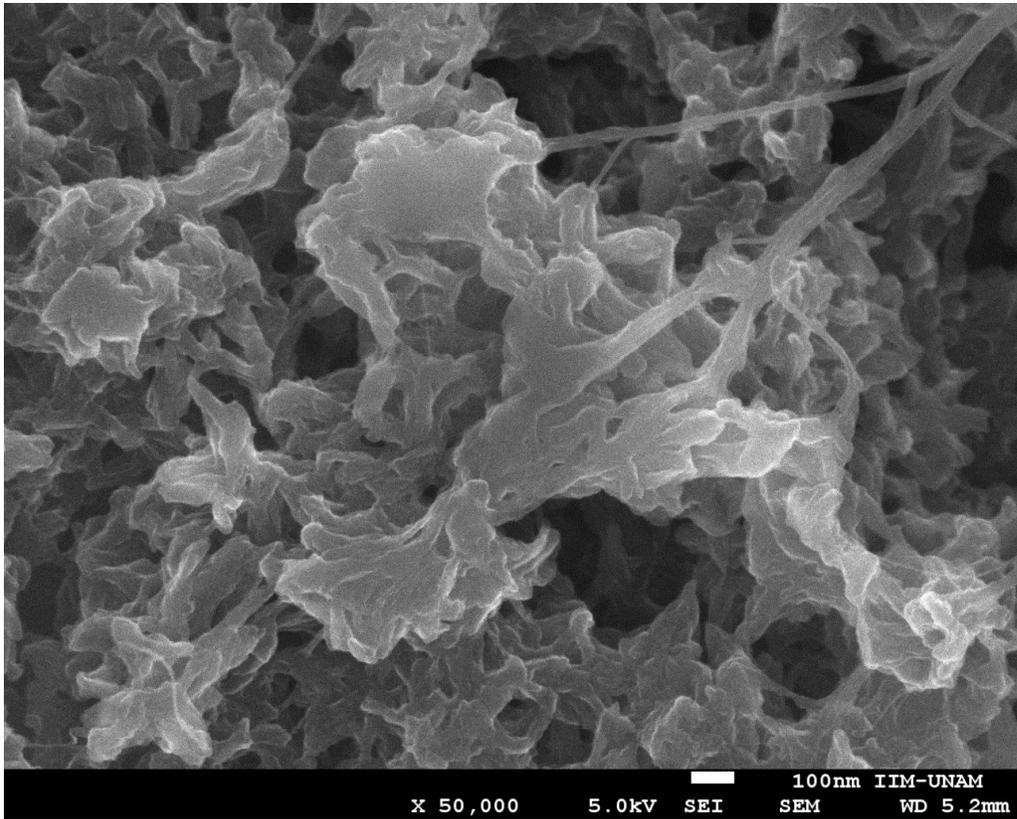


Figura 13: Imagen SEM de la polianilina pura obtenida en el frasco 11.

4.6 Espectros UV-visible

Debido a la solubilidad de la polianilina (y de los copolímeros con altas concentraciones de anilina), se analizaron los espectros de los polímeros obtenidos de los frascos 9, 10 y 11 (anilina/pirrol 80/20, 90/10 y 100/0) de la primera parte del trabajo experimental.

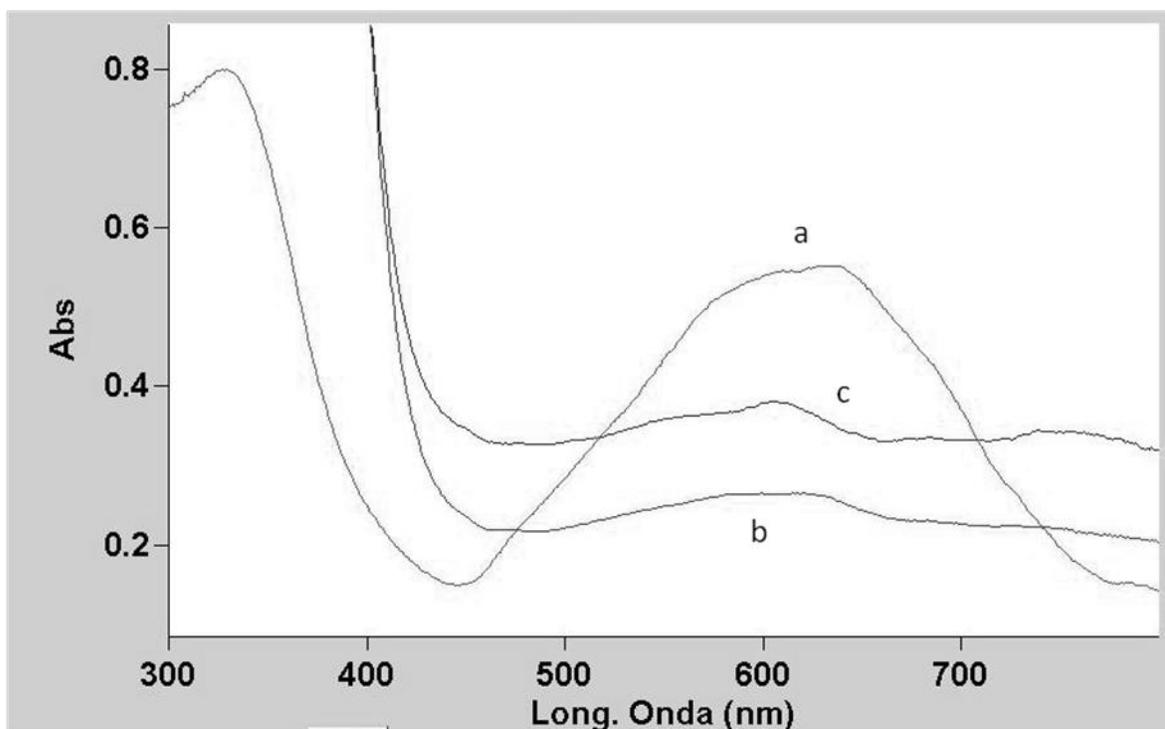


Figura 14: Espectros de los polímeros formados en los frascos (a) 11 (polianilina pura), (b) 10 (anilina/pirrol 90/10) (b) y (c) 9 (anilina/pirrol 80/20). No se encuentran en la misma concentración.

Estos espectros muestran un cambio notorio en el espectro de absorción de la polianilina al tener una pequeña proporción de pirrol en su estructura. Debe tomarse en cuenta que no se encuentran en la misma concentración (debido a que la fracción que se pudo extraer con el DMF de los polímeros no es la misma en todos los casos), la comparación es importante por la forma del espectro.

El espectro de la polianilina presenta mínimos de en la absorción por encima de los 700 nm, y entre 500 nm y 400 nm, los cuales no están presentes en los otros espectros.

Puede identificarse una banda ancha en estos dos espectros que coincide con la máxima absorción de la polianilina, por lo que podemos confirmar que la

polianilina predomina en estos copolímeros. También puede notarse que la absorción en la región del ultravioleta es mayor para los dos copolímeros.

De acuerdo a la forma de estos espectros, es posible notar la formación de copolímeros y no de mezclas de polímeros, por lo que podemos confirmar la formación de los mismos en este medio de reacción.

Estos resultados resultan importantes para las aplicaciones fotovoltaicas de la polianilina, ya sea como parte de una celda solar o de un diodo emisor de luz, donde la modificación del espectro de absorción puede mejorar el desempeño del polímero, o darle otros usos (en el caso de cambios de coloración en la emisión de luz). Es deseable para el caso de las celdas, tener un espectro que absorba de manera pareja en todas las longitudes de onda, para que con poco material (una capa fina) se tenga la mejor absorbanza, siendo ideal que correspondiera con el espectro solar.

4.7 Evolución de la Absorbancia Óptica durante la Polimerización

Este experimento es útil para conocer los cambios que se van dando en el espectro de absorción conforme el polímero se va formando en solución. También nos da una idea de la forma del espectro de los polímeros insolubles, mostrando como es la absorción en los oligómeros conforme crece la cadena polimérica.

Se llevó a cabo una prueba inicial con una proporción igual de monómeros en el medio de reacción: Primero se realizó con una concentración diez veces menor a

la usada en la síntesis en los frascos, con una concentración de los mismos de 0.05 M (0.1 M para el total de monómeros, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$), dando una cinética muy lenta, por lo que se empezaron a tomar los espectros cada dos minutos en vez de cada minuto.

De acuerdo a lo observado, la aparición del polímero tardó más de media hora, por lo que los cambios anteriores debieron deberse a la formación de oligómeros y la migración de los monómeros a la fase acuosa.

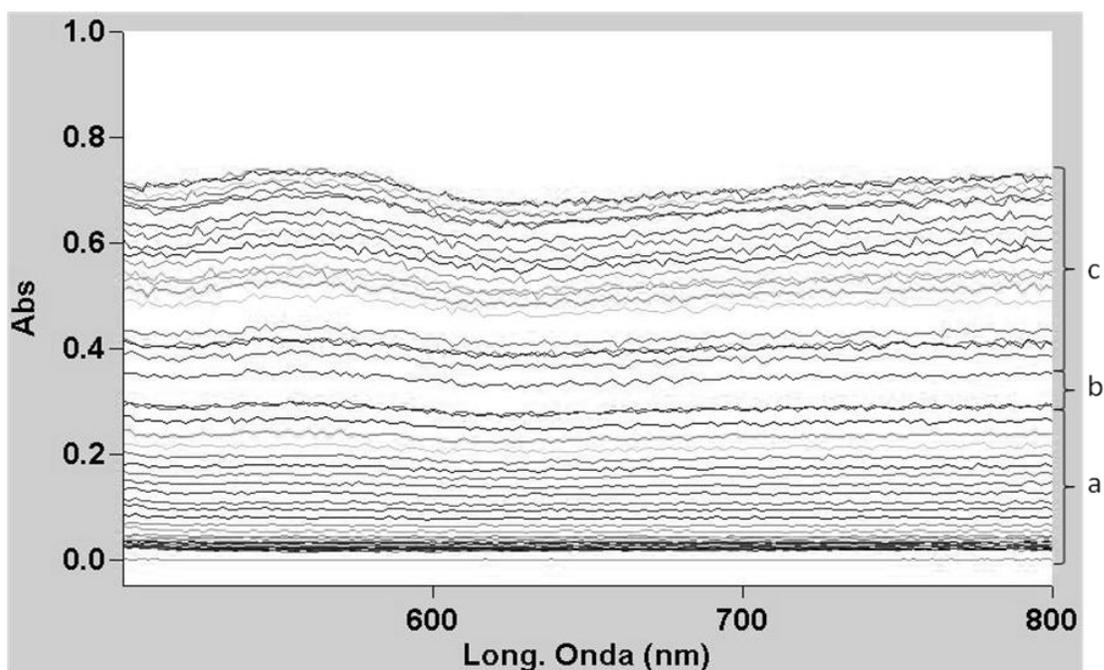


Figura 15: Espectros tomados cada dos minutos durante la reacción de los monómeros en concentración 0.05 M (0.1 M para el total de monómeros), con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. La zona “a” marca la formación de oligómeros, la zona “b” muestra el salto que coincide con la aparición de polímero, la zona “c” muestra el avance de reacción después de la aparición del polímero.

Debido a esto, se consideró realizar la prueba con concentraciones de los monómeros al doble y al triple de la utilizada, es decir, 0.2 M y 0.3 M, sin variar el resto de las condiciones de reacción.

La reacción con una concentración total de monómeros 0.2 M mostró una cinética más rápida, donde la formación del polímero se da en aproximadamente diez minutos, permitiendo ver los cambios paulatinamente. Es importante mencionar la banda de absorción formada alrededor de los 550 nm, ya que es una de las pruebas de que lo que se forma es el copolímero, y no una mezcla de los dos polímeros puros.

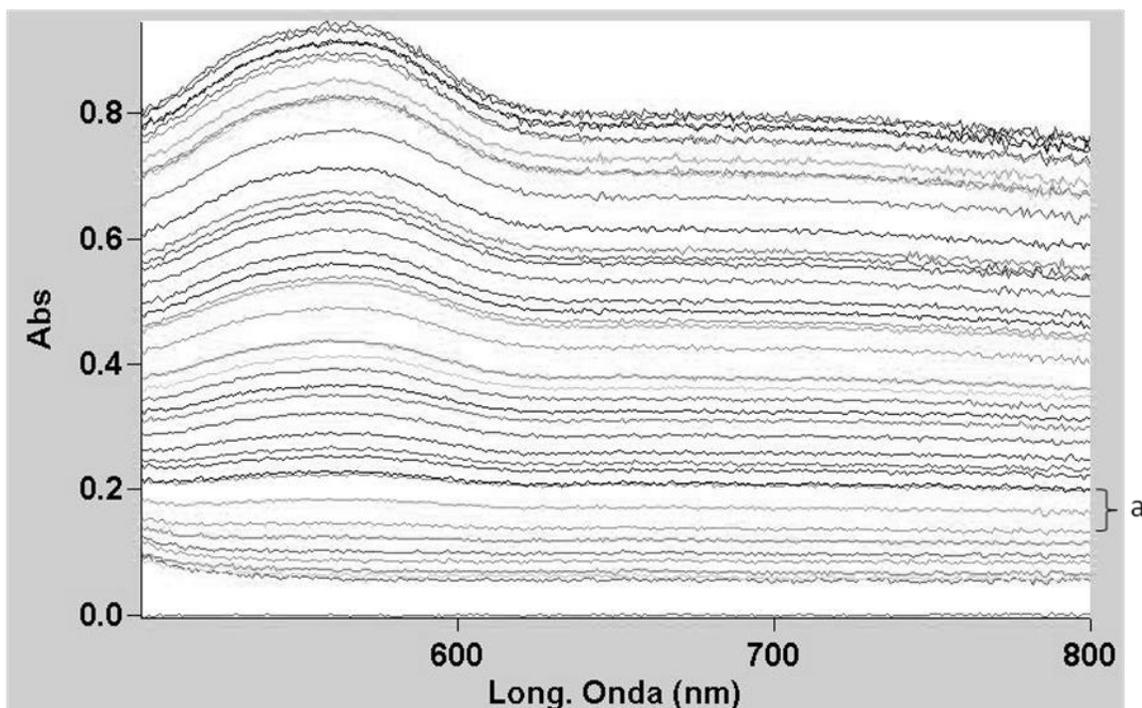


Figura 16: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de los monómeros en concentración 0.1 M (0.2 M para el total de monómeros), con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

La reacción con una concentración total de monómeros de 0.3 M dio una cinética aún más rápida, formando el polímero en alrededor de 3 minutos. Los cambios en esta fueron más rápidos e irregulares, por lo que se decidió utilizar la concentración anterior para realizar los seguimientos de las reacciones.

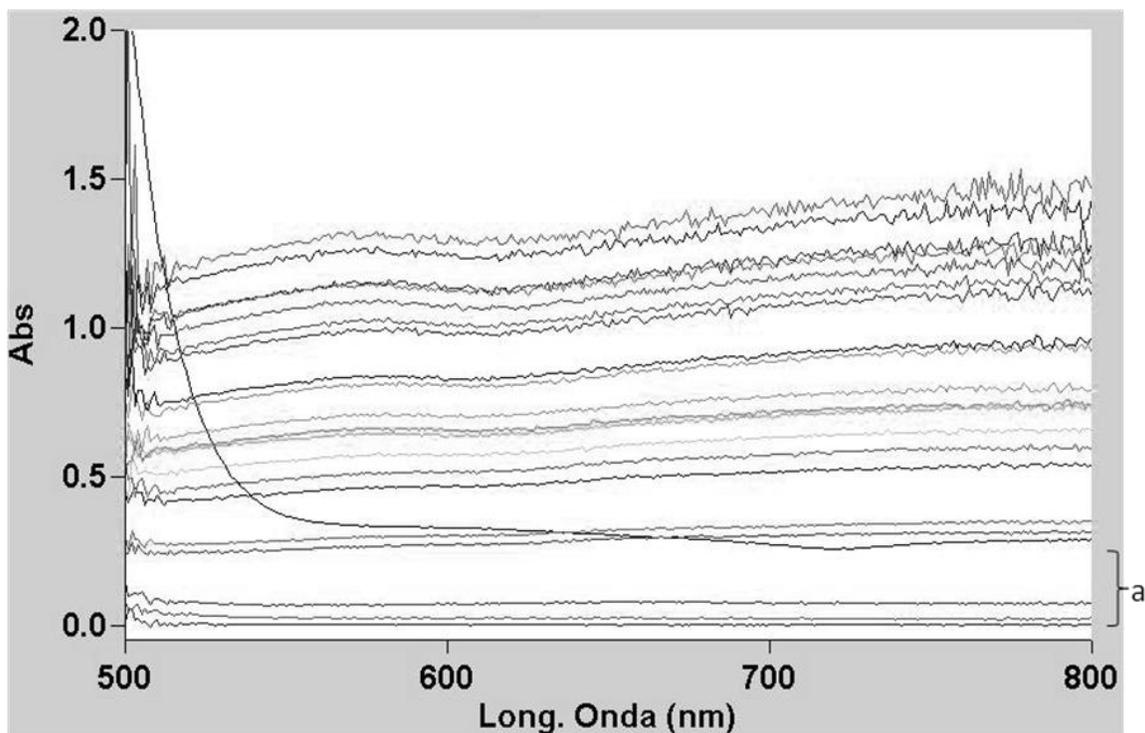


Figura 17: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de los monómeros en concentración 0.15 M (0.3 M para el total de monómeros), con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

Se llevó a cabo el seguimiento de la polimerización de la polianilina y el polipirrol, con una concentración de monómeros de 0.2, con una proporción oxidante monómeros 2.5:1, y $\text{pH} = 0$.

En la primera, la formación del polímero tardó unos 9 minutos, Se puede notar un salto grande en los espectros que coincide con la formación del polímero. Este salto se debe principalmente a que el polímero se encuentra como una partícula en suspensión, por lo que no solo absorbe la luz, sino que la dispersa. A partir de este punto, los espectros se vuelven un poco irregulares debido al movimiento de las partículas suspendidas, lo que variaba la luz dispersada de una manera no lineal. La forma de los espectros es importante, ya que permite la identificación de la polianilina y nos muestra que la misma absorbe muy poco en regiones por debajo de los 600 nm. La identificación es importante, ya que su comparación con los espectros obtenidos de los polímeros sintetizados a partir de la mezcla de monómero, nos permite saber si estos son copolímeros o una simple mezcla de polianilina y polipirrol.

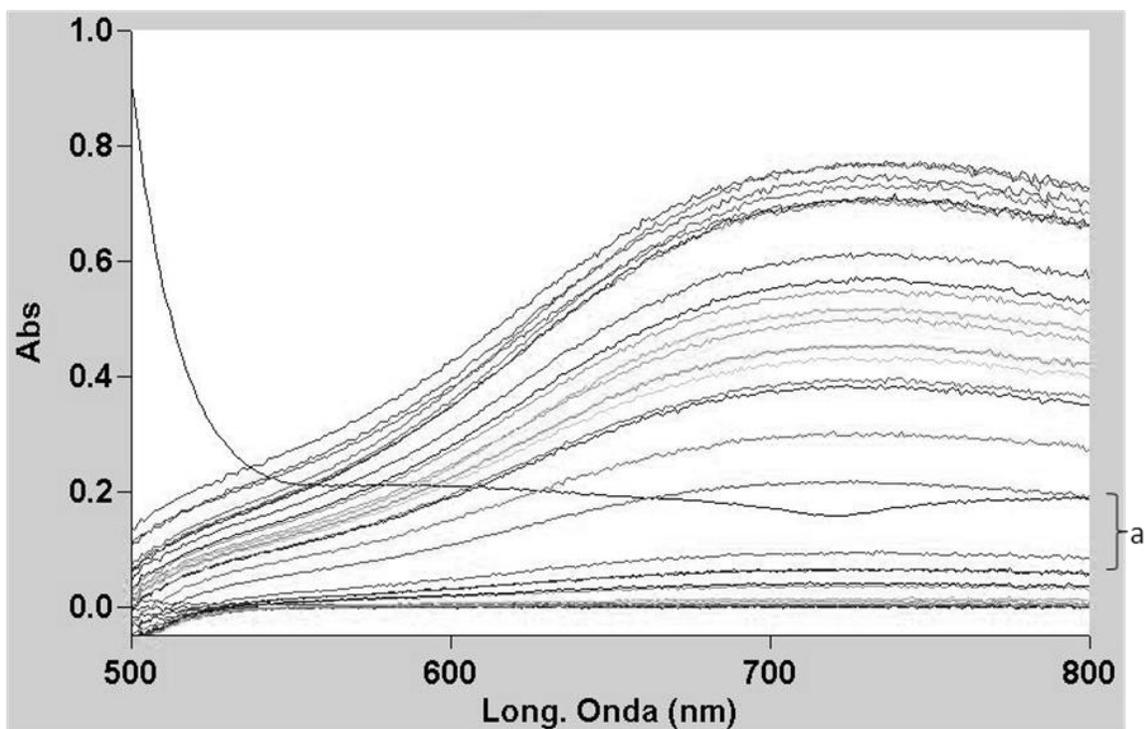


Figura 18: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de la anilina en concentración 0.1 M, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

El polipirrol formó polímeros de una manera rápida, y no se pudo notar el salto en los espectros debido a su formación como en los otros experimentos. Puede notarse también una disminución en la absorción de la luz para longitudes de onda menores, pero no es tan pronunciado como en el caso de la polianilina.

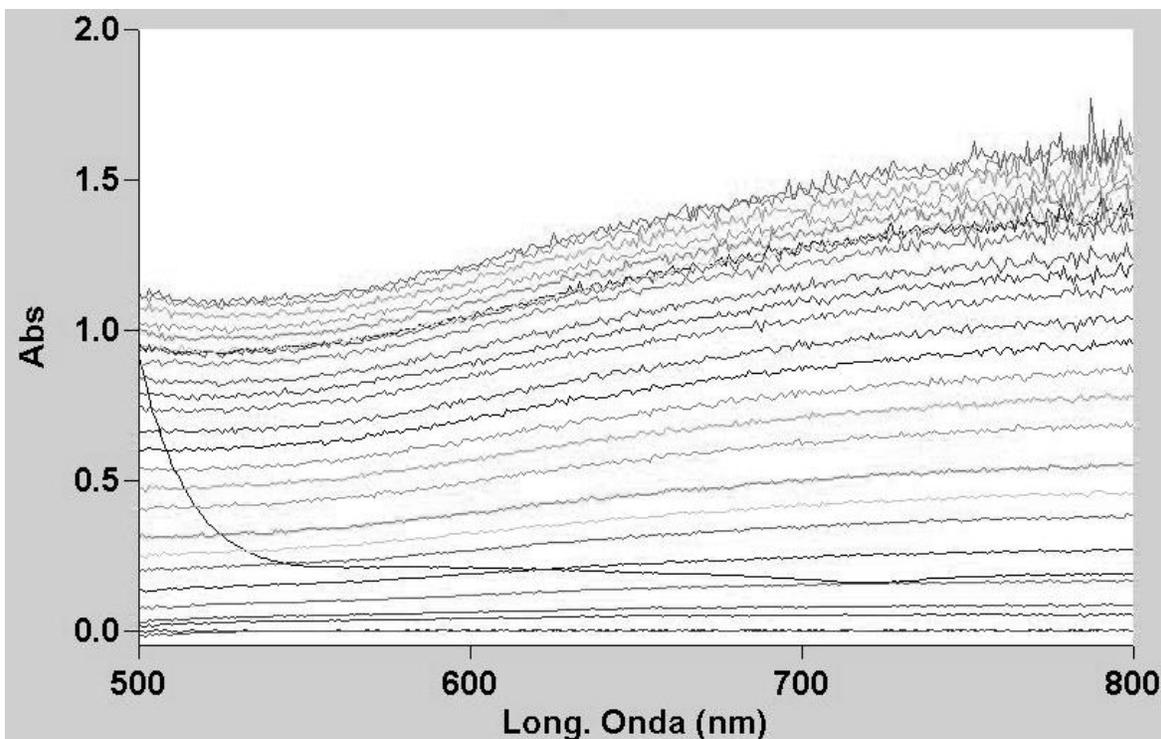


Figura 19: Espectros tomados cada minuto durante la reacción del pirrol en concentración 0.1 M, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y pH = 0.

Se procedió a seguir la cinética para las proporciones de monómeros de los frascos 7 al 10 (proporción de anilina/pirrol 60/40 a 90/10) , ya que se considero que es en esta región donde se podría encontrar un comportamiento útil de acuerdo a los resultados de los análisis anteriores, que indican un predominio del polipirrol en los productos formados con proporciones altas de pirrol en el medio de síntesis.

Estas reacciones siguieron un comportamiento similar al visto en las pruebas donde la anilina y el pirrol se encontraban en la misma proporción. El tiempo que tardaba en aparecer el polímero en la celda era mayor cuando la proporción de anilina era mayor.

Los espectros de los frascos 7 y 8 (proporción de anilina/pirrol 60/40 y 70/30 respectivamente), presentaban la misma banda ancha en el espectro alrededor 550 nm que el espectro donde la proporción era 50/50, siendo menos pronunciada conforme aumentaba la proporción de anilina.

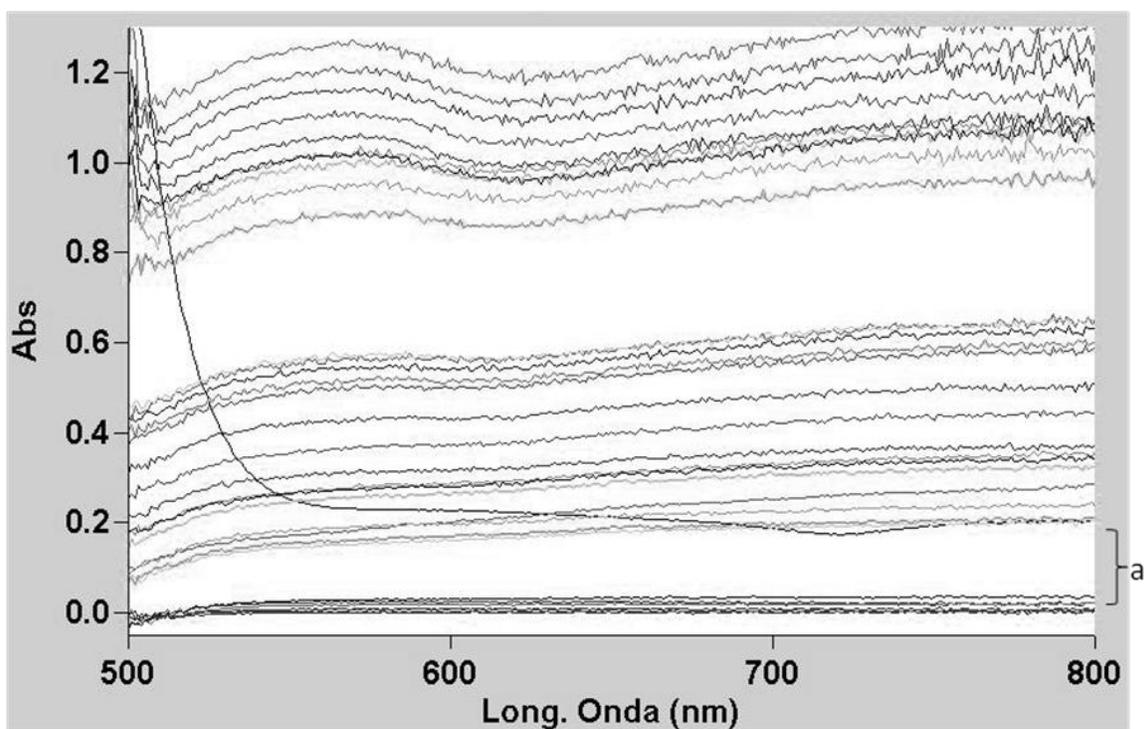


Figura 20: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de los monómeros en proporción 60/40, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

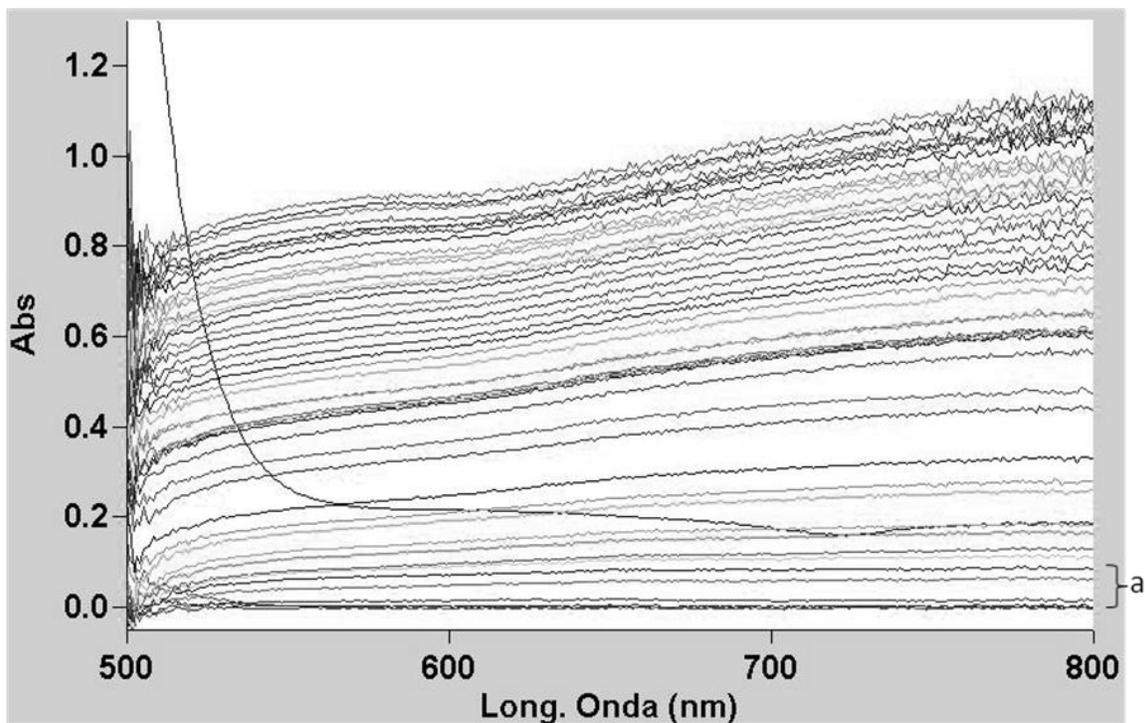


Figura 21: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de los monómeros en proporción 70/30, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

Los resultados de los frascos 9 y 10 (proporción de anilina/pirrol 80/20 y 90/10 respectivamente), son más parecidos a los de la polianilina, pero es notorio el cambio en la absorción de la luz en las longitudes de onda más bajas, siendo mayor para concentraciones mayores de pirrol en la muestra.

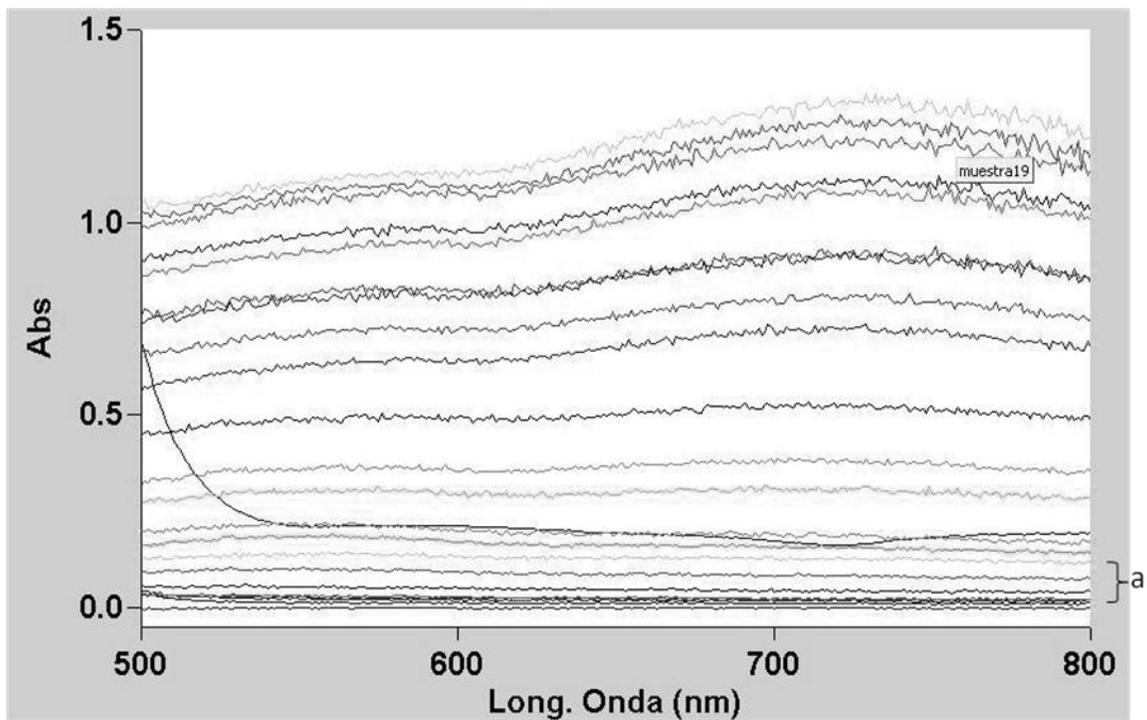


Figura 22: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de los monómeros en proporción 80/20, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

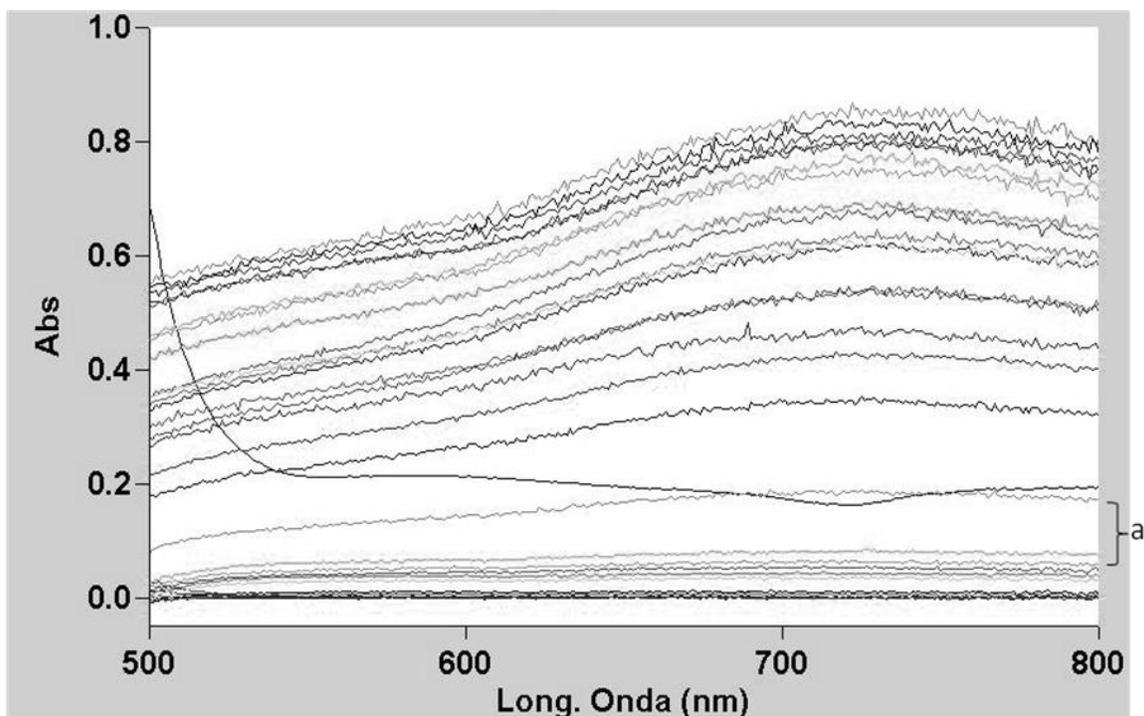


Figura 23: Espectros tomados cada minuto durante la reacción de los monómeros en proporción 90/10, con una proporción oxidante/monómeros 2.5:1 y $\text{pH} < 0$. Se encuentra marcada la zona donde se dio la aparición del polímero (a).

Los experimentos anteriores indicaban poco cambió en las propiedades para estos dos copolímeros con respecto a la polianilina, lo que hace interesante este cambio en las propiedades ópticas. Este cambio puede ser útil en aplicaciones de la polianilina donde los cambios en el espectro de absorción son importantes.

Este análisis nos ayuda a confirmar que los productos formados son copolímeros y no la mezcla de polianilina y polipirrol.

5. Conclusiones

Basados en los resultados, podemos afirmar que se puede formar un copolímero de anilina y pirrol una interfase líquido/líquido, específicamente, agua/ cloroformo en este caso, y no se forma sólo una mezcla de los polímeros. Evidencia de esto son los espectros de UV-visible e infrarrojo (debido a que no son sólo la suma de los espectros de los polímeros puros), así como por la conductividad de las muestras, que confirman la hipótesis de que los copolímeros con proporciones similares de monómeros deben ser menos conductores, debido a que esto impide la formación de largas cadenas conjugadas.

La polianilina sintetizada por este método es más conductora que el polipirrol en el mismo medio de síntesis, contrario a otros casos estudiados, ⁽²⁾ lo que confirma que la formación de estructuras más pequeñas (fibras con diámetros menores a los 50 nm) resulta más beneficioso para el fenómeno de conductividad en los polímeros orgánicos que la formación de aglomeraciones más grandes (membranas y granos de diámetros mayores a los 100nm).

Durante la polimerización, el pirrol presenta una mayor velocidad de reacción y selectividad a la hora de reaccionar, prefiriendo reaccionar consigo mismo antes que con la anilina, lo que conlleva a una diferencia importante en la proporción de los monómeros en el producto de la síntesis. Esto es importante durante la comparación con otros estudios, sobre todo aquellos donde sólo se prepara el copolímero en una sola proporción de monómeros.

La estructura macroscópica de los polímeros obtenidos cambia conforme varía la proporción de los monómeros en el medio de reacción, lo cual también impacta en la apariencia macroscópica del polímero, lo que se observa en la forma en que se obtuvo el producto (membranas o polvos), así como en sus propiedades mecánicas, como se pudo comprobar al intentar formar las pastillas de los polímeros, y en su solubilidad. Esto es importante para el tratamiento y procesamiento que se da a los polímeros antes de su aplicación final.

Se da un salto en las propiedades de los polímeros cuando el monómero que está en menor proporción representa el 30% del total de monómeros en el medio de reacción. Este salto fue menos significativo para el polipirrol, y más notorio para el caso de la polianilina, debido a la velocidad de reacción de los monómeros. Este cambio nos da idea del impacto que tiene el uso de un monómero diferente en el medio de reacción, no sólo por su capacidad de formar un copolímero, sino también por su presencia en el medio de reacción. Esto se nota sobre todo en la estructura del polipirrol (y los copolímeros con altas concentraciones de pirrol), y los cambios entre las mismas, comprobando que un cambio en el medio de síntesis puede producir cambios en la forma en como se aglomera el polipirrol macroscópicamente, y aunque no se encontraron estructuras diferentes a las reportadas, si se nota que con por medio de la copolimerización es posible variar el tamaño de los granos del polipirrol.

Se encontró que cuando el pirrol representa 20% o menos de los monómeros en el medio de reacción para formar la polianilina, no hay cambios significativos en cuanto a su conductividad (que se mantiene en el mismo orden de magnitud), apariencia física (polvos), respuesta ante la formación de pastillas (al ser presionados, formaron laminas de aspecto plástico), o espectro infrarrojo, sin embargo, si hay un cambio notorio en el espectro de absorción de luz UV-visible, cuyo espectro se vuelve más uniforme, absorbiendo de forma similar en el rango visible, sin los mínimos que presenta la polianilina pura. Esto puede resultar útil en aplicaciones ópticas del polímero, ya que se conoce que los polímeros conductores pueden ser usados en diodos emisores de luz o celdas fotovoltaicas, aplicaciones que requieren películas delgadas, y donde podría ser de interés que el polímero absorba en todas la longitudes de onda, aun cuando el paso óptico sea pequeño, sobre todo en aplicaciones donde ya se utiliza la polianilina debido a sus características, y donde un cambio en las propiedades ópticas sin afectar el resto de las propiedades, puede resultar beneficioso.

6. Bibliografía

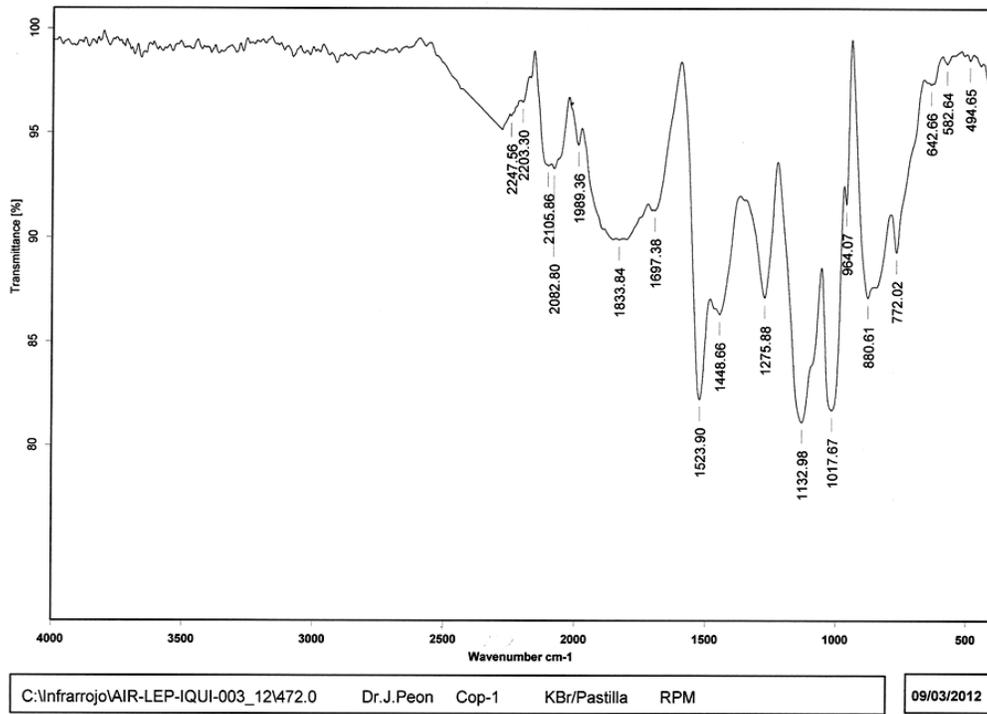
- (1) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; and McDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39, 1098
- (2) Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, tercera edición, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- (3) Trevedi, D.C.; Dhawan, S.K. *Synth. Met.* 1993, 59: 267.
- (4) Dhawan, S.K.; Singh, D.; Venkatachalam, S. *Synth. Met.* 2001, 125: 389.
- (5) Kim, S.H.; Jang, S.H.; Byun, S.W.; Lee, J.Y.; Joo, J.S.; Jeong, S.H.; Park, M.-J. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 87: 1969.
- (6) Angelopoulos, M. *IBM J. Res. Dev.* 2001, 45(1): 57.
- (7) Angelopoulos, M.; Shaw, J.M.; Lecorre, M.A.; Tissier, M. *Microelectron. Eng.* 1991, 13: 515.
- (8) Irvin, J.A.; Irvin, D.J.; Stenger-Smith, J.D.; Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers Processing and Applications, Eds. Skotheim, T. and Reynolds, J.R. (3rd edition), CRC Press, Boca Raton, 2007: 9-1.
- (9) Killian, J.G.; Coffey, B.M.; Gao, F.; Poehler, T.O.; Searson, P.C. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 354: 1555.
- (10) Wang, C.Y.; Mottaghitalab, V.; Too, C.O.; Spinks, G.M.; Wallace, G.G. *J. Power Sources* 2007, 163: 1105.
- (11) Huggins, R.A. Phil.; *Trans. R. Soc. London A* 1996, 354: 1555.
- (12) Wallace, G. G., Too, C. O., Officer, D. O., Dastoor, P. *Chem. Innovation* 2000, 15.

- (13) Mozer, A. J.; Sariciftci, N. S. Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers Processing and Applications, Eds. Skotheim, T. and Reynolds, J.R. (3rd edition), CRC Press, Boca Raton, 2007: 10-1.
- (14) Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Hummelen, J.C.; *Adv. Functional Mater.* 2001, 11(1): 15.
- (15) Christian-Pandya, H.; Vaidyanathan, S.; Galvin, M. Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers Processing and Applications, Eds. Skotheim, T. and Reynolds, J.R. (3rd edition), CRC Press, Boca Raton, 2007: 5-1.
- (16) Lin, Y.; Wallace, G.G. *Journal of Controlled Release* 1994, 30: 137.
- (17) Zhou, Q.-X.; Miller, L. L.; Valentine, J. R.; *J. Electroanal. Chem.* 1989, 261: 147.
- (18) Immerstrand, C., Holmgren-Peterson, K., Magnusson, K.-E., Jager, E., Krogh, Skoglund, M., Selbing, A. and Inganas, O., *MRS Bulletin*, 2002, June: 461.
- (19) Ikehata, S.; Kaufer, J.; Woerner, T.; Pron, A.; Druy, M. A.; Sivak, A.; Heeger, A. J.; McDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45, 423.
- (20) Peo, M.; Roth, S.; Dransfeld, K.; Tieke, B.; Hocker, J.; Gross, H.; Grupp, A.; Sixl, H.; *Solid State Commun.*, 1980, 35, 119.
- (21) Scott, J. C.; Krounbi, M.; Pfluger, P.; Street, G. B.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1983, 28, 2140.; (b) Scott, J. C.; BrCd as, J. L.; Pfluger, P., Yakushi, K.; Street, G. B., *Synth. Met.*, 1984, 9, 165; (c) Scott, J. C.; BrCd as, J. L.; Kaufman, J. H.; Pfluger, P.; Street, G. B.; Yakushi, K.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 118, 163.
- (22). Su W. P.; Schrieffer, J. R.; *Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1980, 77, 5626.

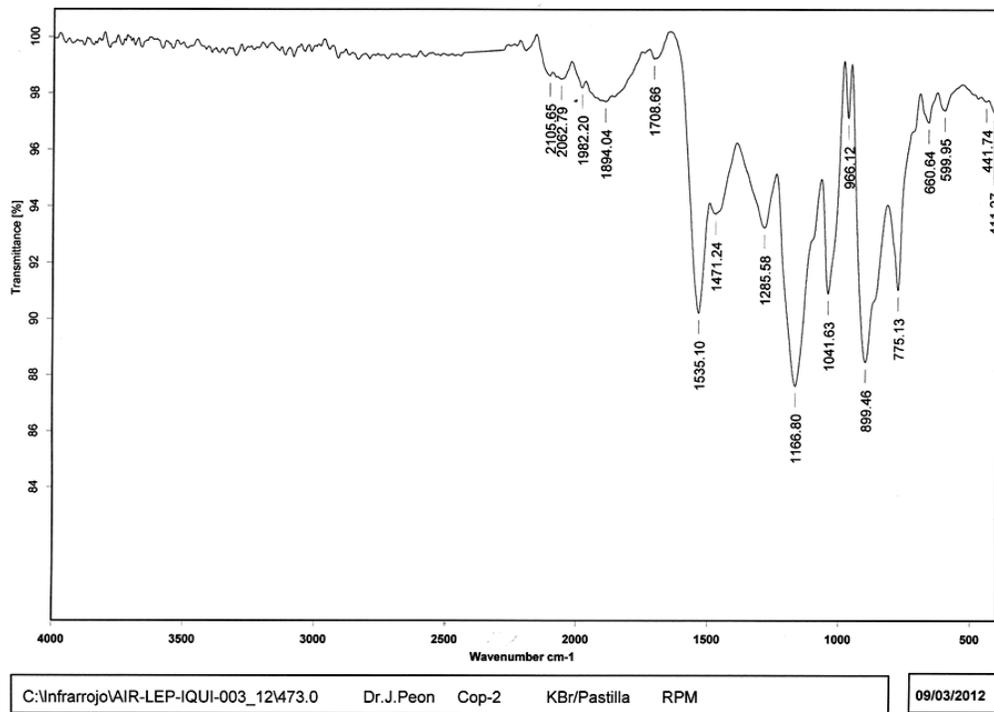
- (23) Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 77, 319;
Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1982, 26, 5843.
- (24) Bredas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1984, 30, 1023.
- (25) Bredas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 309-315
- (26) Bonnell, D.R.; Angelopoulos, M. *Synthetic Metals* 1989, 33: 301.
- (27) Andrieux, C.P.; Audebert, P.; Haipot, P.; Saveant, J.M.; *J. Phys. Chem.* 1991, 95: 10158.
- (28) Scharitker, B.R.; Garcia-Pastariza, E.; Marina, W.; *J. Electroanal. Chem.* 1991, 300: 85.
- (29) Street, G.B.; Clarke, T.C.; Geiss, R.H.; Lee, V.Y.; Nazaal, A.I.; Pfluger, P.; Scott, J.C.; *J. Physique.* 1983, C3: 599.
- (30) Nazzal, A.I.; Street, G.B.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 2: 83.
- (31) Huang, W.S.; Humphrey, B.D.; MacDiarmid, A.G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985, 82: 2385.
- (32) Wu, C. G.; Bein, T.; *Science* 1994, 264, 1757-1759.
- (33) Martin, C. R.; *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 61-68.
- (34) Yu, L.; Lee, J. I.; Shin, K. W.; Park, C. E.; Holze, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 1550-1555.
- (35) Liu, J. M.; Yang, S. C.; *Chem. Commun.* 1991, 1529-1531.
- (36) MacDiarmid, A. G.; Jones, W. E.; Norris, I. D.; Gao, J.; Johnson, A. T.; Pinto, N. J.; Hone, J.; Han, B.; Ko, F. K.; Okuzaki, H.; Llaguno, M.; *Synth. Met.* 2001, 119, 27-30.
- (37) He, H. X.; Li, C. Z.; Tao, N. J.; *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 811-813.

- (38) Huang, J. X.; Verji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 314.
- (39) Lu, Y.; Shi, G.; Li, Y. Liang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, DOI: 10.1002
- (40) Patil, S. S.; Purushottam Jha, Aswal, D. K.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V.; Dilip Joag, S.; More, M. A.; *Polymer Advanced Technologies*, 2010, DOI: 10.1002/pat.1854
- (41) Jaroslav Stejskala, Miroslava Trchová, Irina A. Ananievab, Josef Janca, Jan Prokes, Svetlana Fedorova, Irina Sapurina, *Synthetic Metals*, 146 (2004) 29–36
- (42) Srinivasan Palaniappan, Singu Bal Sydulu, Pabba Srinivas, Wiley *InterScience*, 2009, DOI 10.1002/app.31208
- (43) Hongyu Mia, Xiaogang Zhang, Xiangguo Ye, Sudong Yang, *Journal of Power Sources*, 2008, 176, 403–409

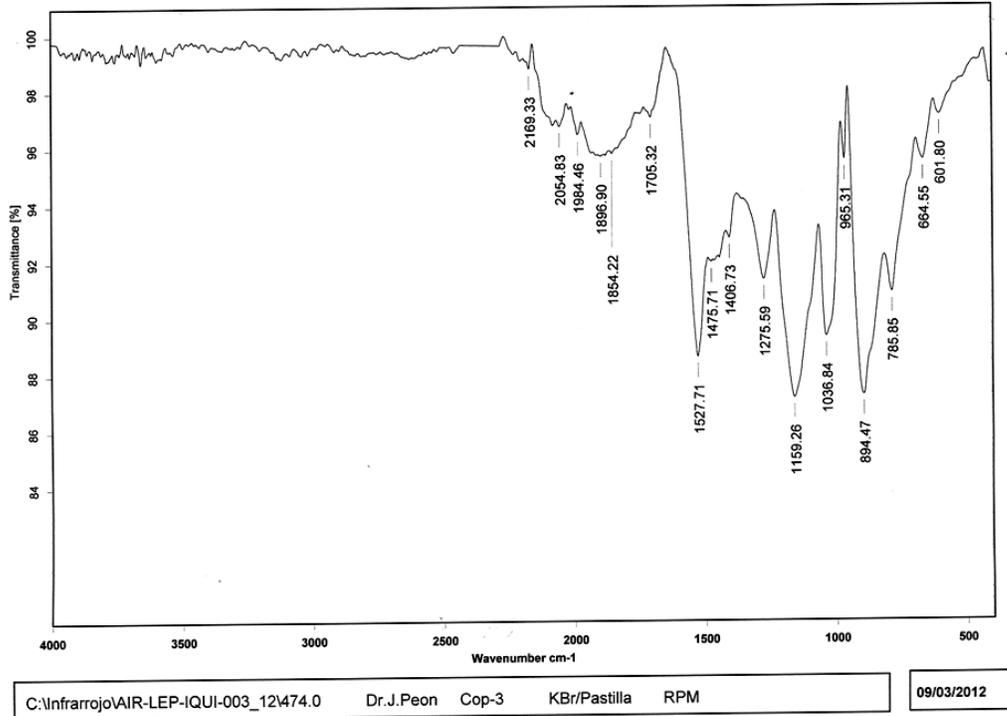
8 Anexos



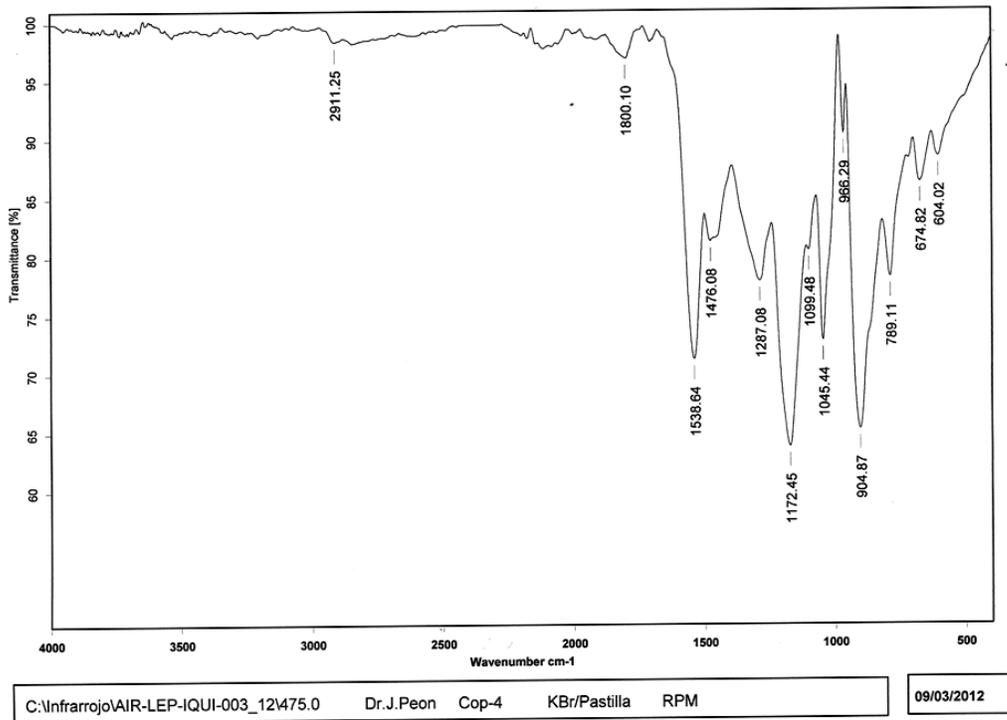
Anexo 1: Espectro infrarrojo del frasco 1 (puro pirrol).



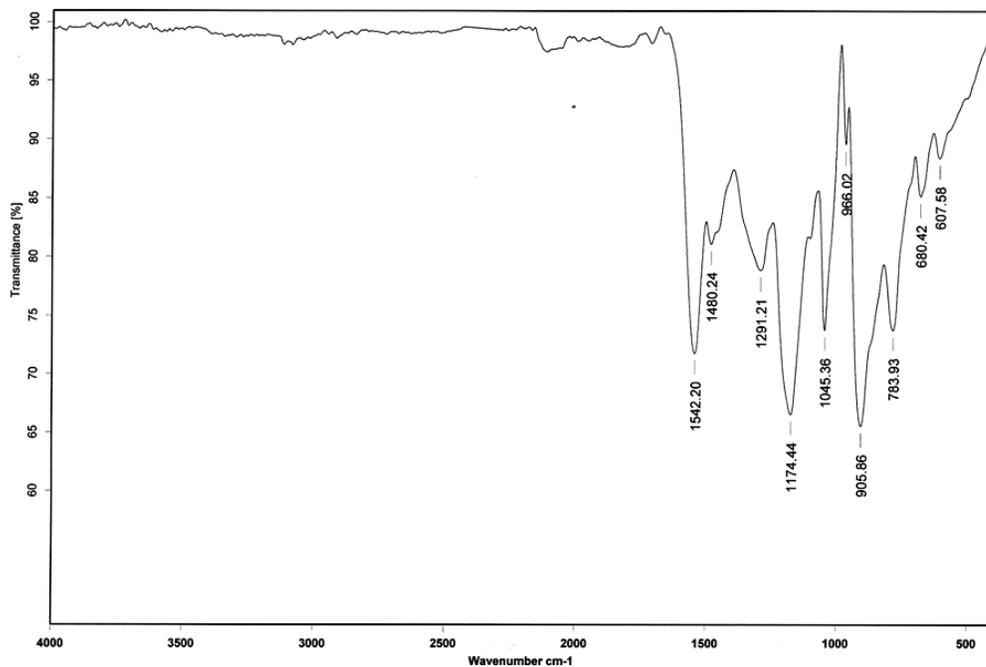
Anexo 2: Espectro infrarrojo del frasco 2 (proporción anilina/pirrol 10/90).



Anexo 3: Espectro infrarrojo del frasco 3 (proporción anilina/pirrol 20/80).

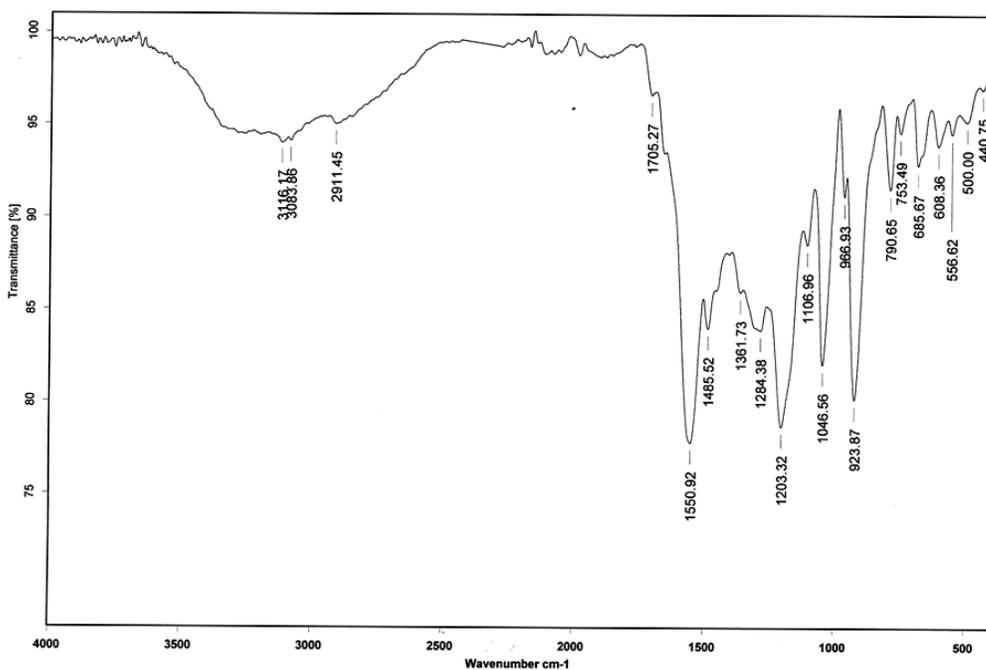


Anexo 4: Espectro infrarrojo del frasco 4 (proporción anilina/pirrol 30/70).



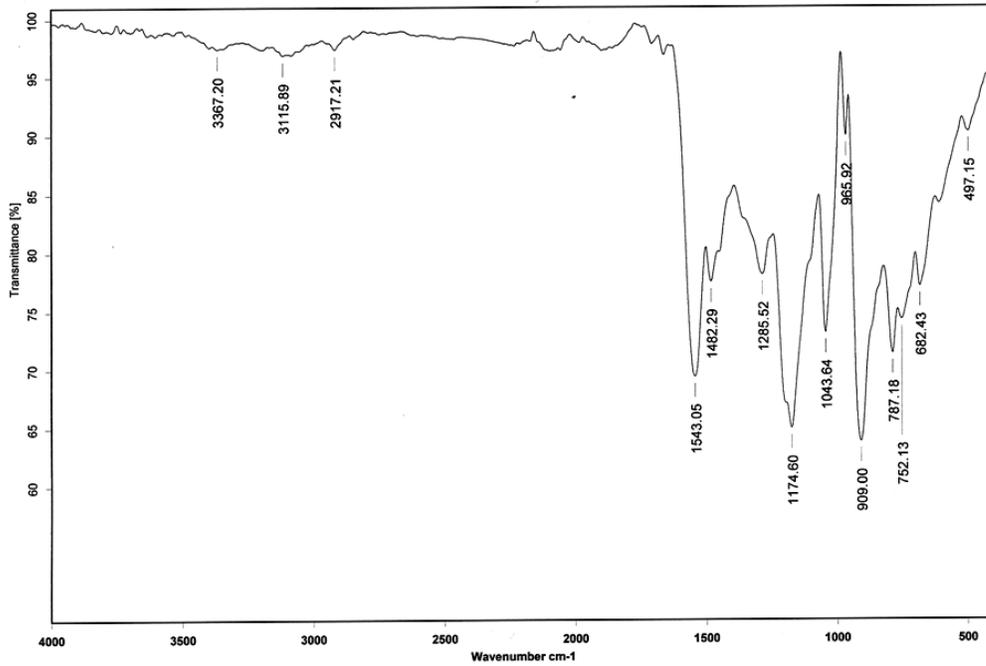
C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-003_121476.0 Dr.J.Peon Cop-5 KBr/Pastilla RPM 09/03/2012

Anexo 5: Espectro infrarrojo del frasco 5 (proporción anilina/pirrol 40/60).



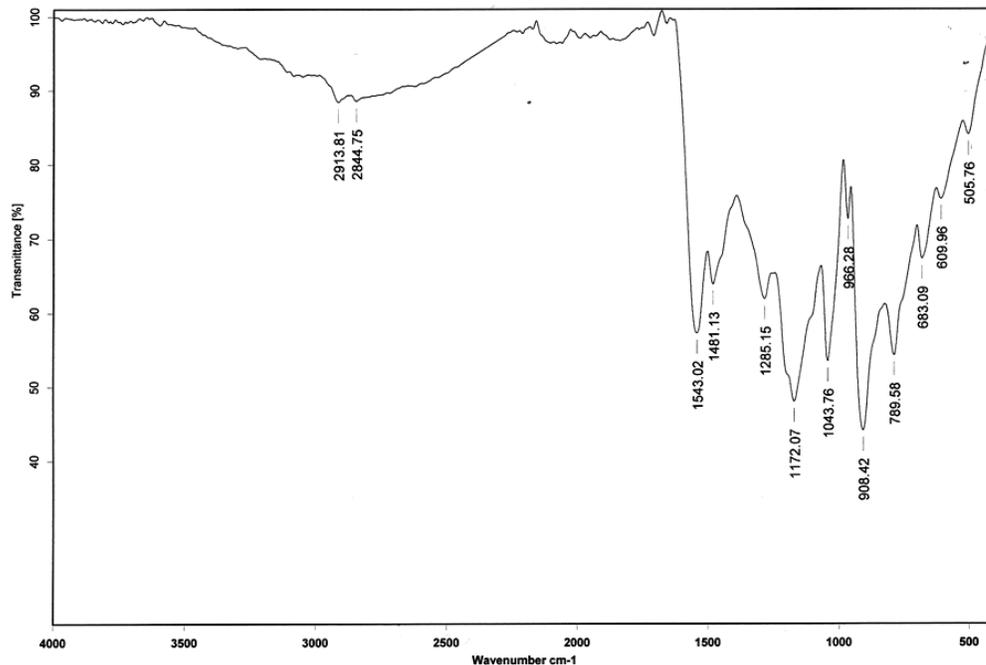
C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-003_121477.0 Dr.J.Peon Cop-6 KBr/Pastilla RPM 09/03/2012

Anexo 6: Espectro infrarrojo del frasco 6 (proporción anilina/pirrol 50/50).



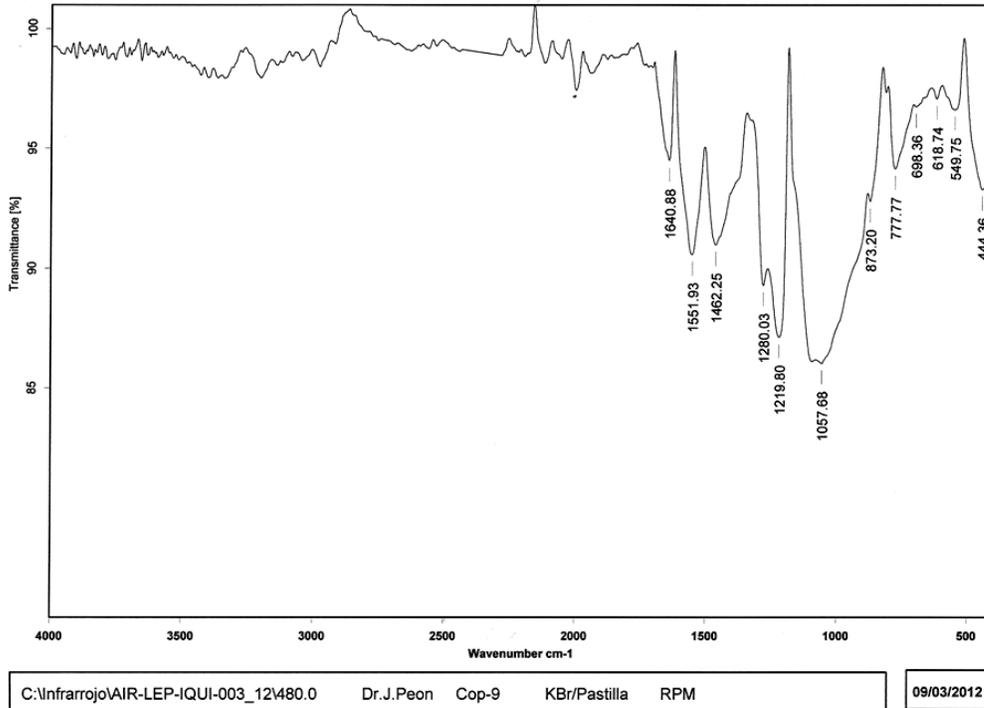
C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-003_12\478.0 Dr.J.Peon Cop-7 KBr/Pastilla RPM 09/03/2012

Anexo 7: Espectro infrarrojo del frasco 7 (proporción anilina/pirrol 60/40).

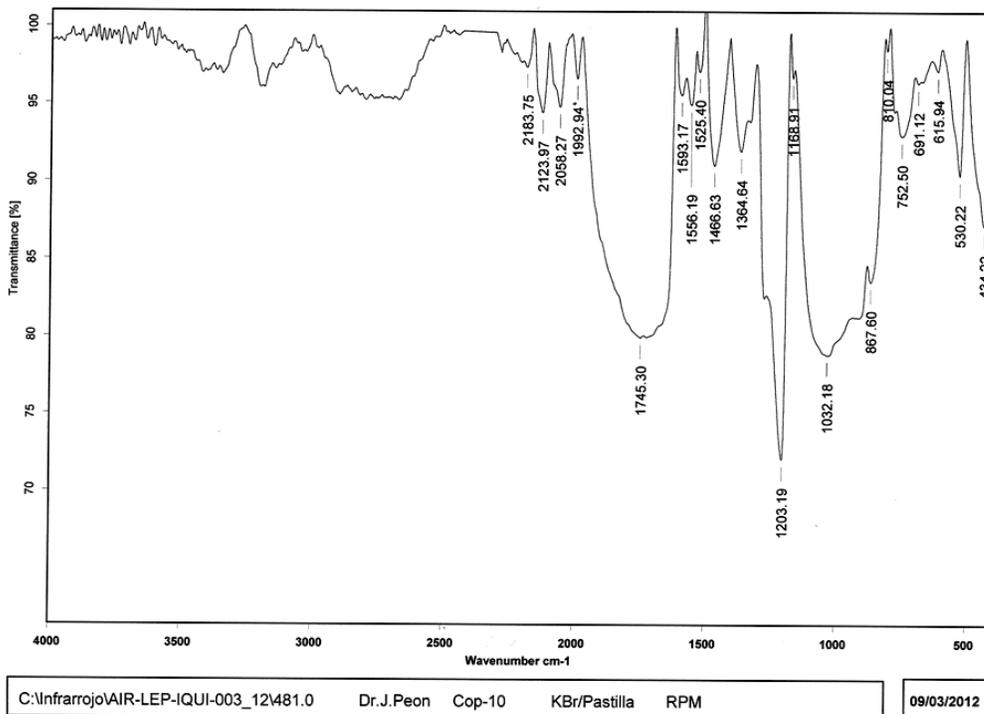


C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-003_12\479.0 Dr.J.Peon Cop-8 KBr/Pastilla RPM 09/03/2012

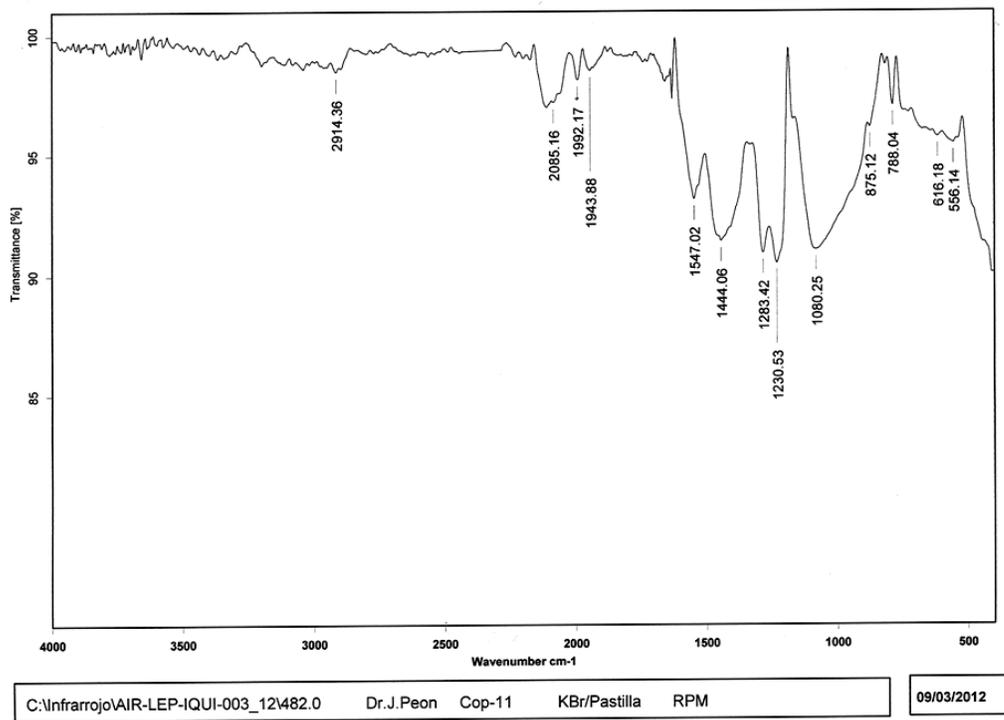
Anexo 8: Espectro infrarrojo del frasco 8 (proporción anilina/pirrol 70/30).



Anexo 9: Espectro infrarrojo del frasco 9 (proporción anilina/pirrol 80/20).



Anexo 10: Espectro infrarrojo del frasco 10 (proporción anilina/pirrol 90/10).



Anexo 11: Espectro infrarrojo del frasco 11 (pura anilina)