



Nº3 Septiembre 2010

LOS POLÍMEROS CONDUCTORES DE LA ELECTRICIDAD Y SUS APLICACIONES EN LA NANOTECNOLOGÍA

Víctor M. Ovando-Medina^{1*}
Miguel A. Corona-Rivera¹
Francisco J. Martínez-López¹
Iveth D. Antonio-Carmona²
Jaime E. A. Orozco-Hernández^{1a)}

¹ Departamento de Ingeniería Química, COARA – Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San José de las Trojes, Matehuala, SLP, México 78700. E-mail: ovandomedina@yahoo.com.mx

² Departamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Matehuala, Matehuala, SLP, México 78700.

^{a)} Estudiante del quinto semestre de la carrera de Ingeniería Química en la COARA - UASLP

Resumen

Un polímero es una molécula, natural o sintética, que consiste esencialmente en unidades estructurales idénticas repetidas. Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, ha existido un gran interés en la posibilidad de producir polímeros que actúen como conductores eléctricos. Estos nuevos materiales, a los que se han denominado polímeros conductores, podrían revolucionar la industria eléctrica y electrónica al combinar excelentes propiedades mecánicas y químicas, además de su fácil preparación y bajo costo de fabricación. En este trabajo, se hace una revisión sobre las principales características de los polímeros conductores y su síntesis mediante un método relativamente nuevo llamado polimerización en microemulsión ya que existe un potencial para ser utilizados industrialmente, en medicina, electrónica y en otras aplicaciones biológicas.

Summary

A polymer is a molecule, natural or synthetic, that consists essentially of repeated identical structural units. One of the most attractive properties of the classic organic polymers has been

their ability to act as excellent electric insulators. Nevertheless, a great interest has existed in the possibility of producing polymers that act like electrical conductors. These new materials, denominated conducting polymers, could change the electrical and electronic industry by combining excellent mechanical and chemical properties, besides their easy preparation and low cost of manufacture. In this work, a short review is done about the main characteristics of conducting polymers and their synthesis by microemulsion polymerization due to its importance and a great potential to be used industrially in medicine, electronic and some biological applications.

Palabras clave: Polímeros conductores, nanopartículas, microemulsión, núcleo-coraza.

Keywords: Conducting polymers, nanoparticles, microemulsion, core-shell.

Introducción

Hoy en día sabemos que un polímero es una molécula, natural o sintética, que consiste esencialmente en unidades estructurales idénticas repetidas (griego *poli-* que significa varias y *-meros* que significa unidad). Pero hace ya unos setenta y cinco años los químicos trabajaban intensamente en la Química de Polímeros. Antes del descubrimiento del poliestireno completamente sintético, la producción se basaba en modificaciones de polímeros naturales, como viscosa-rayón o acetato de celulosa. No fue sino hasta 1936 (con la llegada del nylon-66) cuando la Química de polímeros empezó a cambiar el mundo hasta el punto en el que lo ha hecho (Textoscientificos.com, 2005).

Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos, como el poliestireno, polipropileno, polietileno, etc., ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, ha existido un gran interés en la posibilidad de producir polímeros que actúen como conductores eléctricos. Con ello se pretendía combinar en un mismo material las propiedades eléctricas de un semiconductor con las de un polímero. Estos nuevos materiales, a los que se han denominado polímeros conductores, podrían revolucionar la industria eléctrica y electrónica al combinar excelentes propiedades mecánicas (flexibilidad, ligereza y resistencia al impacto) y químicas (resistencia a la corrosión), además de su fácil preparación y bajo costo de fabricación.

A principios de la década de los años 70, un estudiante (Hyung Chick Pyun) de Hideki Shirakawa (en ese entonces investigador asociado en el Instituto Tecnológico de Tokio), se encontraba realizando la síntesis de poliacetileno a partir del gas de acetileno. En lugar de obtener el esperado polvo oscuro y opaco, el estudiante obtuvo una película lustrosa, con apariencia de aluminio y al mismo tiempo flexible, similar al plástico usado en embalaje. Dicho producto presentaba, además, una conductividad inusualmente elevada. Al investigar el origen de estos asombrosos cambios, resultó que todo había sido originado por un error. Durante el proceso de polimerización, el estudiante agregó por lo menos mil veces más catalizador que el requerido en las instrucciones de preparación. Aunque la función del catalizador es favorecer la velocidad de la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero (Shirakawa, 2001). A partir de ese momento, el estudio de los polímeros conductores se convirtió en blanco de atención de Shirakawa, así como de otros grupos de investigadores, entre los que destacaban Alan G. MacDiarmid y Alan J. Heeger. En el verano de 1977 estos tres científicos

dieron a conocer sus descubrimientos en relación con las propiedades conductoras de algunos materiales poliméricos en los que habían centrado sus estudios. Su contribución fue considerada como un gran avance, hasta el punto de que se les concedió el premio Nóbel de química en el año 2000 “Por el descubrimiento y Desarrollo de los Polímeros Conductores”

Los polímeros conductores y la nanotecnología

Los polímeros conductores, conducen la electricidad debido principalmente a la presencia de ciertas cantidades de otros productos químicos (dopado), pero también a la presencia de dobles enlaces conjugados que permiten el paso de un flujo de electrones.

Los polímeros conductores son materiales formados por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos, o conjugados. Cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión, también llamado polarón, y al seguir oxidando se puede arrancar un segundo electrón para formar un dicatión, o bipolarón, que es muy estable. Esta carga positiva puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser continuada formándose más de un catión por cadena. Las familias más comunes de polímeros conductores son derivados de: poliacetileno, polianilina, polipirrol y politiofeno, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1.

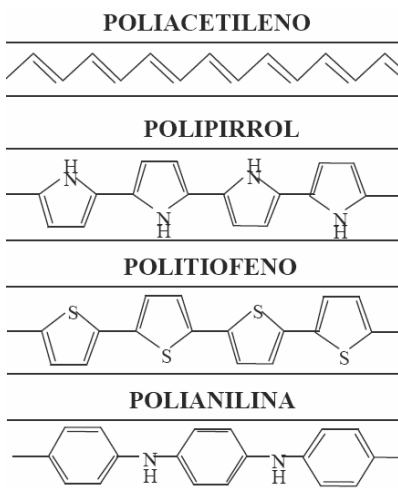


Figura 1. Polímeros conductores más comunes.

La combinación de polímeros y nanopartículas abre el camino a la ingeniería de compósitos flexibles que exhiben propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas ventajosas. Durante las últimas dos décadas se ha observado un incremento importante en el desarrollo de películas delgadas conductoras con transparencia óptica (PTC) debido a sus diversas aplicaciones en tecnologías actuales tales como pantallas de cristal – líquido, celdas fotovoltaicas, espejos de calor y, escudos de interferencia – electromagnética. A la fecha, la preparación de películas delgadas conductoras ha sido ampliamente dependiente de materiales metálicos e inorgánicos. Por ejemplo, se ha reportado la implementación de óxidos conductores transparentes (TCOs) como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), los cuales exhiben altas conductividades eléctricas (1000 a 3300 S/cm) y transparencias ópticas mayores a 90%. Sin embargo, se ha puesto muy poca atención a la aplicación de materiales orgánicos.

En general, los polímeros conductores por si mismos poseen bajas propiedades mecánicas, por ejemplo, son muy frágiles y tienen poca procesabilidad. Estas desventajas pueden ser superadas mediante la formación de mezclas o compósitos con otras matrices poliméricas con buena flexibilidad. Por ejemplo, Cairns y colaboradores en 2003 reportaron la síntesis y caracterización de partículas de polipirrol (PPy) depositadas en látices prácticamente monodispersos de poli(metil metacrilato) (PMMA, un polímero transparente y flexible) y de poli(butil metacrilato) (PBMA, polímero flexible), observando que el uso de látices de PMMA no permite un recubrimiento uniforme de las partículas de PPy debido a que la superficie del PMMA es altamente hidrófila (afín al agua). Mientras que el PBMA, el cual posee un carácter moderadamente hidrófobo (no afín al agua), permite el recubrimiento de las partículas de PPy de manera uniforme.

Aunque se han desarrollado algunos compósitos poliméricos conductores, su aplicación en materiales conductores transparentes ha sido escasamente investigada. En algunos casos se han preparado PTCs mediante el vaciado de una solución que contiene los polímeros conductores. Por ejemplo, Cao y colaboradores en 1993, prepararon PTCs de polianilina (PANI) y de mezclas poliméricas conductoras de PANI con polímeros amorfos obtenidos mediante polimerización en masa. Estos autores fueron capaces de controlar la resistencia superficial y la transparencia óptica mediante la variación del espesor de la película y/o la fracción volumen de PANI en la mezcla polimérica. Sin embargo, éste método necesita modificaciones químicas adicionales para obtener un polímero conductor con buena procesabilidad.

Para obtener mejores resultados en la obtención de películas transparente conductoras, es necesario emplear bajas temperaturas de formación. Una desventaja de emplear bajas temperaturas es que el procesado es mucho más lento. Huijs y colaboradores en 2002, prepararon películas de polímero conductoras con una transparencia >90% y conductividades eléctricas en el intervalo anti-estático empleando partículas de PPy de diámetros promedio (D_p) de aproximadamente 700 nm recubiertas mediante un tratamiento con calor. Estas películas presentaron umbral de percolación (cantidad mínima necesaria para construir un camino conductor dentro de la matriz polimérica) a un contenido cercano al 0.25% en peso de polipirrol. Sin embargo, la transparencia se ve deteriorada rápidamente con el incremento del relleno conductor (PPy) mientras que la conductividad es reducida considerablemente por el tratamiento con calor, lo cual está relacionado con el tamaño de las partículas de PPy y con la formación de aglomerados debido a la baja compatibilidad con la matriz empleada para dispersar las partículas.

Para obtener películas altamente transparentes, las partículas conductoras que se dispersarán en la matriz deben tener como máximo un diámetro promedio de 200 nm, esto es, menos de la mitad de la longitud de onda más corta de la luz visible. Además, las partículas conductoras deberán formar redes ultra-delgadas en la matriz en la que son dispersadas. En la síntesis de nanopartículas de polímero es muy difícil reducir el tamaño de partícula empleando técnicas convencionales de polimerización (emulsión, dispersión o suspensión) debido que las partículas son cinética y termodinámicamente inestables, lo cual propicia la coagulación (agregación partícula – partícula). Una técnica alternativa para la obtención *in situ* de partículas conductoras recubiertas compatibles con la matriz en la que serán dispersadas,

con D_p pequeños y mono-dispersas es la obtención de partículas tipo núcleo – coraza mediante polimerización en microemulsión.

Una microemulsión puede definirse como un fluido microestructurado, transparente y en equilibrio termodinámico formado generalmente por dos fluidos inmiscibles (por ejemplo, agua y aceite), agentes tensoactivos (sustancias que disminuyen la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases) y otros aditivos (alcoholes y sales inorgánicas) que mejoran la estabilidad de las microemulsiones. Dependiendo de la proporción de los componentes y la influencia de ciertos parámetros (fuerza iónica, temperatura, naturaleza y proporciones de la fase orgánica y acuosa) las microemulsiones adoptaran diversas microestructuras tales como micelas esféricas, lamelares, hexagonales o estructuras bicontinuas, como se muestra en la Figura 2. En las regiones ricas ya sea de agua o de aceite del dominio monofásico (a escala macroscópica) del diagrama de fases, las microemulsiones consisten de gotas uniformes y esféricas rodeadas por una capa de tensoactivo y dispersas en un medio continuo. El tamaño de gota es de aproximadamente 5 a 10 nm (la longitud de onda de la luz visible está entre 380 y 780 nm), esto explica la transparencia óptica de estos sistemas. Las micelas pueden estar hinchadas con aceite (monómero) y dispersas en agua, conocidas como “microemulsiones normales u o/w”; también pueden estar hinchadas con agua (en donde generalmente se encuentra un monómero soluble en el agua) y dispersas en un medio orgánico, también conocidas como “microemulsiones inversas o w/o”. En las regiones intermedias que contienen cantidades equivalentes de agua y aceite y donde ocurre inversión de fases, la estructura no es del todo globular y la curvatura de la película de tensoactivo es cercana a cero. Esta estructura se describe normalmente como bi-continua desordenada formada por estructuras tubulares de agua interconectadas entre sí por un medio oleico.

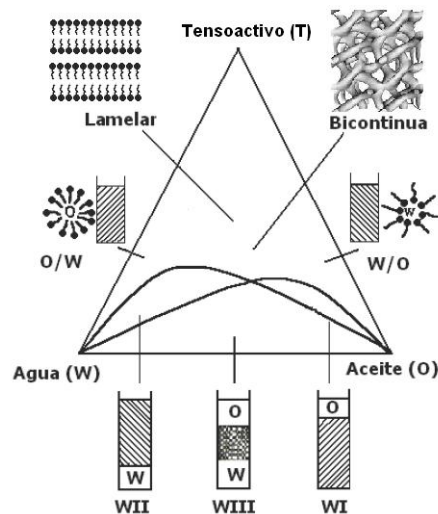


Figura 2. Diversas estructuras que pueden adoptar las microemulsiones.

Las microemulsiones forman numerosos equilibrios. En los sistemas Winsor I (WI), una microemulsión o/w está en equilibrio con un exceso de aceite, mientras que los sistemas Winsor II (WII) consisten de una microemulsión (agua disuelta en aceite) en equilibrio con un exceso de agua. En los sistemas Winsor III (WIII), una fase intermedia de microemulsión coexiste con una fase en exceso de agua y otra de aceite. Las microemulsiones del tipo WI y

WII tienen forma globular, mientras que las fases intermedias en los sistemas VIII son bi-continuas.

El concepto de polimerización en microemulsión apareció alrededor de 1980, como consecuencia de numerosos estudios realizados sobre sistemas de microemulsiones después de la crisis del petróleo en 1974. Desde entonces, este campo de investigación ha venido creciendo rápidamente como lo demuestra el constante incremento en el número de artículos orientados a la polimerización en microemulsión (Capek, 1999 y Pavel, 2004). La polimerización en microemulsión es un proceso alternativo a la polimerización en emulsión, ya que permite no solo la obtención de polímeros con masas molares altas ($10^5 - 10^6$ g/mol) y velocidades de reacción elevadas debido a que los radicales libres crecen en relativo aislamiento sino que además, es posible obtener látices que contienen partículas con diámetros más pequeños que los que se obtienen en la polimerización en emulsión. Algunas de las desventajas de la polimerización en microemulsión en un proceso por lotes son que los látices poseen un contenido de polímero bajo (típicamente de 5 a 10% en peso) y un alto contenido de tensoactivo que se utiliza para formar la microemulsión de partida (típicamente 5 a 15% en peso). Estos inconvenientes han rezagado el escalamiento industrial de este proceso de polimerización. Con la finalidad de hacer la polimerización en microemulsión industrialmente viable se han desarrollado diferentes estrategias para disminuir la cantidad de tensoactivo utilizado y aumentar el contenido de polímero, entre las que figuran las siguientes: Polimerizaciones en sistemas tipo Winsor I, el uso de tensoactivos de alta encapsulación de monómero (tensoactivos que incrementan la región de microemulsión) y, la polimerización en forma semi-continua.

Los polímeros preparados mediante polimerización en microemulsión tienen un enorme potencial para ser utilizados industrialmente, en medicina, electrónica y en otras aplicaciones biológicas. Una forma de mejorar o modificar las propiedades de los materiales poliméricos es sintetizando polímeros microestructurados, entre los que se encuentran los polímeros núcleo-coraza. Los polímeros núcleo-coraza son usualmente sintetizados mediante un proceso de polimerización de dos etapas como se muestra en la Figura 3.

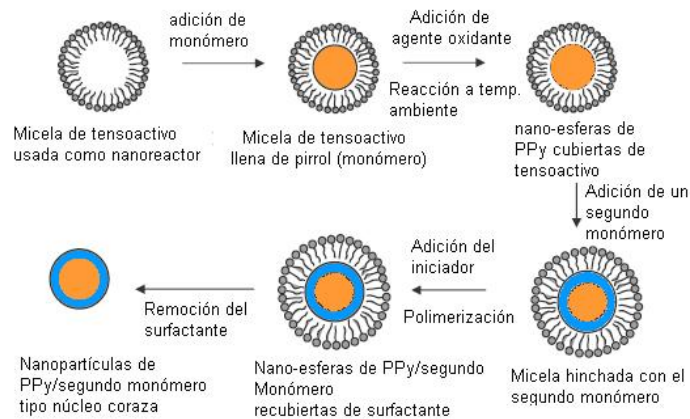


Figura 3. Método de obtención en dos etapas de nanopartículas tipo núcleo-coraza.

En la primera etapa se preparan las semillas de un polímero, usualmente del polímero con comportamiento vítreo (los materiales vítreos se caracterizan por presentar un aspecto sólido

con cierta dureza y rigidez), el cual puede ser un polímero conductor, por ejemplo el polipirrol (PPy) a condiciones ambiente, mediante polimerización en microemulsión. Este proceso produce látices con partículas de diámetros menores a los 50 nm. En seguida se agrega un segundo monómero, el cual recubre a las semillas (núcleo) para formar la coraza, la cual es de un polímero cuyo comportamiento es elástico ("tipo hule") a temperatura ambiente.

Los polímeros núcleo-coraza, los cuales exhiben sinergia en muchas de sus propiedades (la sinergia es el resultado de la acción conjunta de dos o más causas, pero caracterizado por tener un efecto superior al que resulta de la simple suma de las dichas causas), pueden ser utilizados en forma de películas en recubrimientos, adhesivos y materiales de empaque. Es posible que la síntesis *insitu* de partículas núcleo – coraza permita obtener partículas recubiertas de manera homogénea, lo cual favorecería la eficiencia de la dispersión de las partículas en la matriz como se ilustra en la Figura 4 y por lo tanto también mejorar las propiedades conductoras.

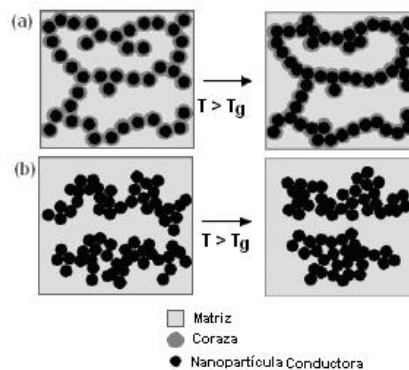


Figura 4. Comparación de la efectividad en la distribución de nanopartículas conductoras recubiertas y sin recubrimiento durante el procesamiento de formación de películas delgadas transparentes.

Como se puede ver, la variedad de microestructuras encontradas en las microemulsiones ofrece una gran versatilidad para elegir el sitio de polimerización. Además de la polimerización en microemulsiones o/w y w/o, se han realizado varios estudios relacionados con la polimerización de monómeros en microemulsiones bi-continuas irregulares. Uno de los principales motivos de estos estudios fue la utilización de la microestructura de dichas microemulsiones como base para producir polímeros sólidos con características similares. Por ejemplo, la incorporación de grandes cantidades de monómeros hidrófobos en la fase continua de microemulsiones w/o permite producir polímeros sólidos con estructura porosa capaz de encapsular la fase dispersa (agua). Lo cual permite la inserción de materiales (partículas coloidales conductoras) en la fase dispersa que de otra manera serían insolubles en el polímero. En el caso de las microemulsiones bi-continuas, tanto el monómero hidrófobo como el hidrófilo han sido considerados. La morfología del producto final depende de la composición de la microemulsión y de la naturaleza de los monómeros. En algunos estudios de polimerización de monómeros hidrófobos se obtuvieron materiales porosos, mientras que la polimerización de monómeros solubles en agua produjo micro-látices transparentes y estables. Entonces, las películas transparentes conductoras (PTC's) pueden prepararse también tomando ventaja de las características de las microemulsiones bi-continuas.

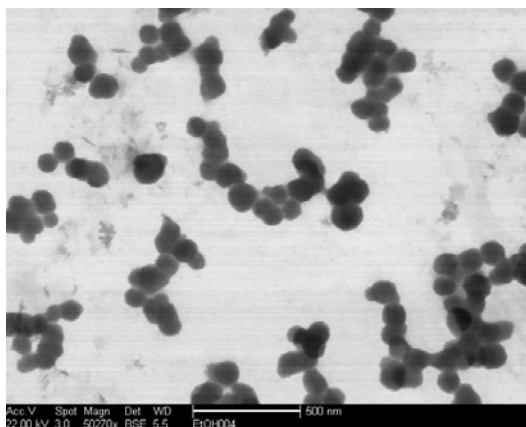


Figura 5. Imágenes de las nanopartículas esféricas de polipirrol obtenidas mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM, por sus siglas en inglés).

Actualmente, nuestro grupo de investigación ha logrado la síntesis de látices de nanopartículas de PPy en microemulsión, logrando obtener tamaños promedios de partículas menores a 50 nm con polímeros que presentan buenas propiedades conductoras (Figura 5). Dichas nanopartículas serán utilizadas como núcleos para la obtención de nanopartículas núcleo – coraza para ser utilizadas en la elaboración de películas para el diseño y fabricación de sensores (Ovando-Medina y colaboradores, 2010).

Conclusiones

Como parte del creciente interés en la nanotecnología, las investigaciones también están tendiendo hacia el diseño de reglas que permitan fabricar materiales que combinen las propiedades deseables de las nano-partículas y de los polímeros. Las primeras investigaciones revelan un número considerable de retos clave para producir nano-compósitos que exhiban un comportamiento deseado. La principal complicación para la fabricación y comercialización a gran escala de los nano-compósitos es la inexistencia de métodos eficaces para controlar la dispersión de las nano-partículas en la matriz polimérica. Típicamente, las nano-partículas tienden a agregarse, lo cual anula cualquier beneficio asociado a la dimensión nanoscópica.

Agradecimientos. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT (México) por el apoyo otorgado a través del proyecto de Ciencia Básica SEP-80843.

Bibliografía:

1. Cairns, D.B., Khan, M.A., Perruchot, C., Riede, A. y Armes, S.P., (2003) "Synthesis and Characterization of Polypyrrole-Coated Poly(Alkyl Methacrylate) Latex Particles", *Chem. Mater.*, 15, págs. 233.
2. Cao, Y., Treacy, G.M., Smith, P. y Heeger, A.J., (1993) "Optical quality transparent conductive polyaniline films", *Synthetic Metals*, 55-57, págs. 3526.
3. Capek, I. (1999) "Radical polymerization of polar unsaturated monomers in direct microemulsion systems" *Adv. Colloid Interface Sci.* 80, págs. 85-149.
4. Huijs, F.M., Vercauteren, F.F. y Hadziioannou, G., (2002) "Resistance and transparent latex film based on acrylic latexes encapsulated with a polypyrrole shell", *Synthetic Metals*, 25, págs. 395.
5. Jang, J. y Oh, J.H., (2005) "Fabrication of a highly transparent conductive thin film from polypyrrole/Poly(metil methacrylate) core/shell nanospheres", *Adv. Funct. Mater.*, 5, págs. 494.
6. Nylon. (2005). <http://www.textoscientificos.com/polimeros/nylon>.
7. Ovando-Medina, V.M., López-López, J.I., Martínez-Gutierrez, H., Ledezma, R., Mendizábal E., Peralta-Rodríguez, R.D. "Síntesis de nanopartículas de polipirrol mediante polimerización en microemulsion", Memorias del XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Manzanillo, Colima, 2009.
8. Pavel, F.M. (2004) "Microemulsion Polymerization" *J. Disp. Sci. Tech.*, 25, págs. 1-16.
9. Shirakawa, H. (2001) "The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers" *Synthetic Metals*, 125, págs. 3-10.