

Efecto del lignosulfonato en la conductividad eléctrica y estabilidad térmica de polianilina

José Luis Espinoza Acosta

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Jose.espinoza@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Rios

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Alejandro.vega@cimav.edu.mx

Armando Zaragoza Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de la incorporación de pequeñas cantidades de lignosulfonato (LS) en las propiedades electroquímicas y la estabilidad térmica de polianilina (PANI). La PANI se sintetizó utilizando polimerización oxidativa en presencia y ausencia de LS. Los materiales compuestos a base de PANI y LS (PLS) fueron caracterizados utilizando espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA) y mediciones de conductividad eléctrica. La presencia del LS fue confirmado por la aparición de una banda $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ la cual indica el estiramiento del azufre doble enlace oxígeno (S=O). Comparado con PANI, los materiales PANI-LS presentaron mayor conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica de PANI-LS incrementó al disminuir la concentración de LS. La mayor conductividad eléctrica fue obtenida en presencia de 15% de LS. Finalmente, los materiales PLS4 y PLS5 presentaron menor degradación térmica comparada con la pura PANI.

Palabras clave: Polianilina, lignosulfonato, dopante renovable, conductividad eléctrica

Abstract

The objective of this work was to study the effect of the incorporation of lignosulfonate (LS) on the electrochemical and thermal properties of polyaniline (PANI). PANI was synthesized *via* oxidative polymerization in presence and absence of LS. The resulting composite PANI-LS were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and electrical conductivity measurements. The presence of LS was confirmed for a band at $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$. Compared to pure PANI, PANI-LS composites showed much higher electrical conductivity. The electrical conductivity of P-LS composites increased as the LS concentration decreased. The highest electrical conductivity (2.59 S cm^{-1}) was obtained in the presence of 1.5 wt% LS. Finally, the incorporation of LS reduced slightly the thermal degradation of PANI.

Key words: Polyaniline, lignosulfonate, renewable dopant, electric conductivity

Introducción

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más estudiados actualmente debido a que es relativamente barato, fácil de sintetizar y presenta gran estabilidad química bajo una amplia variedad de condiciones experimentales (Anand, 1998). La PANI existe en diversas formas que difieren en propiedades físicas y químicas. En su forma protonada (sal de emeraldina), la PANI presenta una conductividad eléctrica en el orden de los semiconductores 100 S cm^{-1} varios ordenes de magnitud más que otros polímeros conductores (Stejskal & Gilbert, 2002). Debido a estas características la polianilina está siendo explorada para el desarrollo de electrodos para baterías de ion-litio (Tien, Xu, & Liu, 2010), electrodos para supercapacitadores (Mi, Zhang, Ye, & Yang, 2008), sensores (Bai, Chen, Li, Lu, & Shi, 2007) y diodos de emisión de luz (Amrithesh, Aravind, Jayalekshmi, & Jayasree, 2008). Sin embargo, la polianilina presenta ciertas desventajas como por ejemplo su limitada procesabilidad, limitada solubilidad y su conductividad se ve reducida en gran medida a temperaturas altas (Shao et al., 2009). Para resolver este problema varias investigaciones se han enfocado en desarrollar metodologías para la síntesis de PANI que permitan aumentar sus propiedades eléctricas y su procesabilidad.

En este sentido, se han reportado materiales compuestos a base de PANI y polímeros naturales tales como la celulosa (Mo, Zhao, Chen, Niu, & Shi, 2009) y polisacáridos como la iota-carragenina (Vega-Rios, Olmedo-Martinez, Farias-Mancilla, Hernandez-Escobar, & Zaragoza-Contreras, 2014).

Por otro lado, la lignina ha sido investigada como alternativa natural y renovable que permita disminuir los problemas que presenta la PANI. Rodríguez et al. investigaron la morfología, el comportamiento electroquímico y las propiedades térmicas de mezclas de PANI con lignina kraft (Rodrigues et al., 2002; Rodrigues et al., 2001). Los resultados de su investigación demostraron que la incorporación de lignina kraft mejoró la estabilidad térmica de la PANI, así como su conductividad eléctrica debido a interacciones de la PANI y la lignina a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos amina de la PANI y los grupos carbonilos presentes en la lignina. Sin embargo, las investigaciones reportadas por Rodríguez et al. se limitaron sólo a conocer los efectos de la adición de lignina kraft en algunas propiedades de la PANI sin llegar a investigar las propiedades electroquímicas de los materiales compuestos a base de PANI y lignina kraft.

Los lignosulfonato son un subproducto barato que se obtiene en grandes cantidades de la industria de procesamiento de pulpa de celulosa y se compone de unidades de fenilpropano

funcionalizadas conectadas mediante enlaces de alquilo y aril-éter. El LS contiene cantidades considerables de azufre (2-7%) en forma de grupos sulfonatos y son altamente solubles en agua (Shao et al., 2009). Estos grupos sulfonato actúan como dopante de la PANI debido a que estabilizan las cargas de la cadena de la PANI. Además, el LS interacciona con la PANI a través de los grupos imina de la PANI y los grupos hidroxilo presentes en el LS, cambiando ciertas propiedades como por ejemplo la estabilidad térmica.

Por lo antes mencionado esta investigación explora el uso de bajas concentraciones de LS como un dopante de origen natural, renovable y barato para disminuir las desventajas que presenta la PANI.

Desarrollo

Síntesis de PANI and P-LS

La síntesis de polianilina se realizó utilizando polimerización oxidativa según lo reportado por Shao et al. (2009). La relación de anilina, HCl y persulfato de amonio (APS) fue 1:1:1.25. La PANI que contenía LS se preparó de la misma manera ya mencionada, la única diferencia fue la adición de 25 a 1.5% en peso de LS en relación al peso de la anilina. La polimerización comenzó al colocar los materiales sintetizados a una temperatura de 2°C durante 48 h. Terminado el tiempo de polimerización la PANI y PANI-LS se purificaron y se llevaron a sequedad durante 24 h a 30°C. Finalmente se molieron y guardaron en viales de vidrio para su posterior análisis.

Caracterización de PANI and P-LS

La PANI y PANI-LS fueron caracterizados utilizando espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), mediciones de conductividad eléctrica utilizando la prueba de cuatro puntas y voltametría cíclica (VC).

Conductividad eléctrica

Los resultados de la conductividad eléctrica de la PANI y PANI-LS se muestran en la Tabla 1. La conductividad eléctrica de la PANI pura fue de 1.29 S cm⁻¹, este resultado concuerda con los resultados reportados anteriormente. Los materiales obtenidos con concentraciones de LS

menores al 12% presentaron conductividad eléctrica más altas que la obtenida en la PANI pura. Los resultados de conductividad presentaron una tendencia, la conductividad eléctrica aumentó a medida que la concentración del LS disminuyó. Esto puede explicarse de la siguiente manera; cantidades mayores al 20% en peso de LS son un exceso y esto produce un desorden en la cadena de la PANI mientras que bajas concentraciones sirven como dopante y como plantilla para un mejor crecimiento de la cadena de PANI.

Tabla 1. Conductividad eléctrica de PANI y PLS.

	LS (%)	Conductividad (S cm⁻¹)
PANI	0	1.29
PLS4	12	1.33
PLS5	6	1.75
PLS6	3	1.90
PLS7	1.5	2.59

Estabilidad térmica

El estudio de la estabilidad térmica se basa en el análisis de la pérdida de peso de los materiales en función de la temperatura. Los termogramas de la PANI y los materiales compuestos PLS se muestran en la Figura 1. La primera pérdida de peso de aproximadamente 7% se presentó a 100°C la cual fue atribuida a la pérdida de compuestos volátiles presentes en todas las muestras analizadas. La PANI pura presentó una pérdida de alrededor de 20% de su peso a temperatura cercana a los 400°C, mientras que PLS6 y PLS7 presentaron pérdidas de peso por encima del 20% a esta temperatura. Aunque PLS6 y PLS7 presentaron la mayor conductividad eléctrica la incorporación de concentraciones tan bajas de LS no mejora la estabilidad térmica de la PANI. Sin embargo, PLS4 y PLS5 además de presentar conductividad eléctrica mayor que la PANI, presentaron un ligero incremento en su estabilidad térmica, específicamente a temperaturas por encima de 600°C lo cual ofrece ventajas de procesamiento.

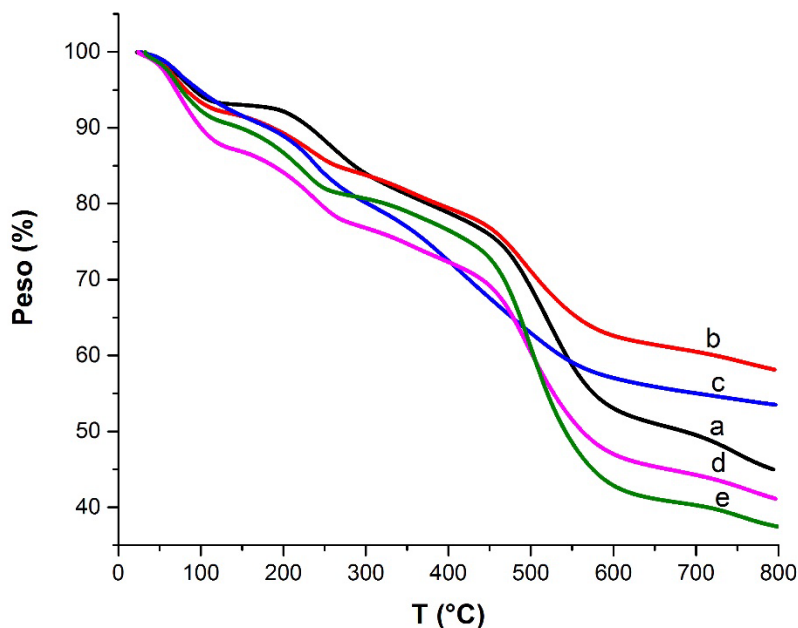


Figura 1. Termograma de Pani y PLS. (a) PANI, (b) PLS4 12%LS, (c) PLS5 6%LS, (d) PLS6 3%LS y (e) PLS7 1.5%LS

Conclusiones

La incorporación de pequeñas cantidades de LS en PANI produce cambios importantes en sus propiedades electroquímicas y su estabilidad térmica. La conductividad eléctrica de la PANI incrementó al doble con la incorporación de 15% de LS. Porcentajes mayores al 15% de LS reducen la conductividad eléctrica de la PANI, sin embargo, mejora significativamente su estabilidad térmica. LS son una fuente renovable y barata, que en muy bajas cantidades puede mejorar las propiedades de polímeros conductores como la PANI.

Referencias

- Amrithesh, M., Aravind, S., Jayalekshmi, S., & Jayasree, R. S. (2008). Enhanced luminescence observed in polyaniline–polymethylmethacrylate composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1–2), 176-179. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.096>
- Anand, J., Palaniappan, S., Sathyanarayana, D. (1998). Conducting polyaniline blends and composites. *Progress in Polymer Science*, 23, 993-1018.
- Bai, H., Chen, Q., Li, C., Lu, C., & Shi, G. (2007). Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing. *Polymer*, 48(14), 4015-4020. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.033>
- Mi, H., Zhang, X., Ye, X., & Yang, S. (2008). Preparation and enhanced capacitance of core–shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 176(1), 403-409. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.070>

- Mo, Z.-l., Zhao, Z.-l., Chen, H., Niu, G.-p., & Shi, H.-f. (2009). Heterogeneous preparation of cellulose– polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. *Carbohydrate Polymers*, 75(4), 660-664. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.010>
- Rodrigues, P. C., Cantão, M. c. P., Janissek, P., Scarpa, P. C. N., Mathias, A. L., Ramos, L. P., & Gomes, M. A. B. (2002). Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. *European Polymer Journal*, 38(11), 2213-2217. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00114-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00114-3)
- Rodrigues, P. C., Muraro, M., Garcia, C. M., Souza, G. P., Abbate, M., Schreiner, W. H., & Gomes, M. A. B. (2001). Polyaniline/lignin blends: thermal analysis and XPS. *European Polymer Journal*, 37(11), 2217-2223. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00104-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00104-5)
- Shao, L., Qiu, J. H., Feng, H. X., Liu, M. Z., Zhang, G. H., An, J. B., . . . Liu, H. L. (2009). Structural investigation of lignosulfonate doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 159(17-18), 1761-1766.
- Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 857-867.
- Tien, B., Xu, M., & Liu, J. (2010). Synthesis and electrochemical characterization of carbon spheres as anode material for lithium-ion battery. *Materials Letters*, 64(13), 1465-1467. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.061>
- Vega-Rios, A., Olmedo-Martinez, J. L., Farias-Mancilla, B., Hernandez-Escobar, C. A., & Zaragoza-Contreras, E. A. (2014). Synthesis and electrical properties of polyaniline/iota-carrageenan biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 110, 78-86.