

CAPITULO 4:

LOS POLÍMEROS

CONDUCTORES

4.1. Introducción

Una propiedad que caracteriza a la mayoría de los polímeros es su capacidad aislante. Si embargo, hace 30 años se consiguió sintetizar polímeros que son capaces de conducir la electricidad, adquiriendo esta propiedad que es mayoritariamente exclusiva de los metales. La conductividad se debe principalmente a la adición 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 a través la cadena polimérica.

4.2. Historia

En 1862 H. Letheby, del College of London Hospital, mediante la oxidación anódica de anilina en ácido sulfúrico, obtuvo un material parcialmente conductor que probablemente era polianilina. A esta sustancia se la denominó anilina negra y fue muy utilizada en tintes de todo tipo e imprentas.

En 1958, Ziegler y Natta sintetizaron poliacetileno mediante la polimerización de acetileno en hexano, usando además un catalizador (catalizador Ziegler- Natta). El material resultante era un polvo que tenía una estructura altamente cristalina y regular, y que también era negro.

A principios de los setenta, el descubrimiento que un polímero inorgánico explosivo, el polisulfuronitrato $(SN)_x$, era superconductor a temperaturas extremadamente bajas representó un gran salto en el interés por este tipo de polímeros.

También por esas fechas fue el poliacetileno el que sin duda centró la atención en este campo de investigación. Un investigador llamado Shirakawa quería sintetizar poliacetileno con el método tradicional de Ziegler-Natta, pero, debido a un error, agregó mil veces más catalizador que el requerido. En lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, obtuvo una película con apariencia de aluminio y pegadiza. Así, aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero. A partir de aquí, Shirakawa adaptó el método de Ziegler-Natta para la obtención de películas o films de poliacetileno. No obstante, pese a su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor

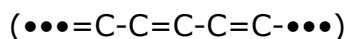
Heeger y MacDiarmid estudiaban en 1975 las posibles propiedades metálicas del (SN)_x, pero después de conocer a Shirakawa se interesaron por el poliacetileno. Gracias a la experiencia anterior que tenía con el (SN)_x, MacDiarmid quiso modificar el poliacetileno con vapor de yodo, cloro o bromo. Después de exponerlo, el poliacetileno mostraba una conductividad eléctrica que representaba un incremento (especialmente en el caso del yodo) de nueve órdenes de magnitud respecto al material original. Este tratamiento con halógenos se denominó dopado, debido a su analogía con el dopado de semiconductores.

La forma dopada de poliacetileno tenía una conductividad de 10⁵ S m⁻¹, un valor mayor que cualquier otro polímero hasta entonces conocido. Como comparación, se puede citar que la conductividad del teflón (aislante) es de 10⁻¹⁶ S m⁻¹, mientras que la de la plata o el cobre (buenos conductores) es de 10⁸ S m⁻¹.

4.3. La estructura de los PC

Los PC se componen de cadenas de unidades repetitivas formadas mayoritariamente por átomos de carbono e hidrógeno, igual que cualquier otro polímero. En las cadenas se suele incorporar algún heteroátomo como nitrógeno, azufre y oxígeno, ninguno de los cuales destaca como buen conductor de la electricidad.

Una característica que reúnen todos los PC y que actúa como condición necesaria para que exista la conductividad eléctrica es su unión por series alternativas de enlaces conjugados



Del mismo modo que en un metal, en un PC los electrones deben tener libertad de movimiento y no estar enlazados a los átomos.

A pesar de que existen ciertas semejanzas entre PC, estas pueden variar según el tipo de monómero, el método de síntesis y el grado de dopaje.

Los compuestos que han recibido más atención por estas características son:

- Poliacetileno
- Poliparafenileno,
- Politiofeno,

- Polipirrol
- Polianilina.

En la figura 11 se observa la estructura química de diferentes polímeros conductores.

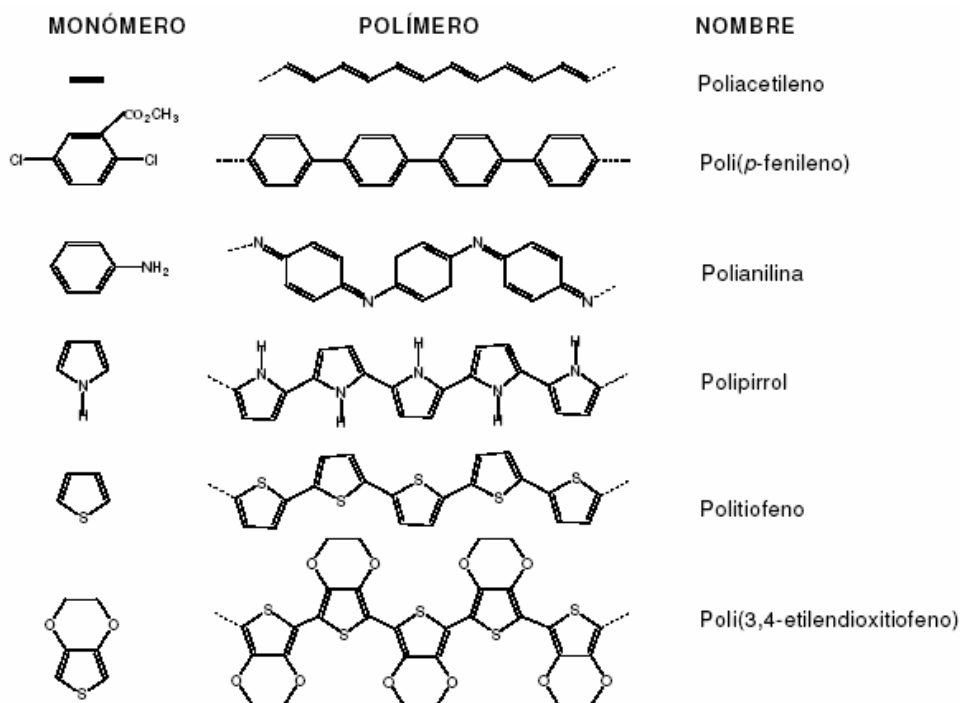


Figura 11. Estructura química de diferentes polímeros conductores

4.4. El dopado

La conductividad de los PC debe tanto a la presencia de los dobles enlaces conjugados como a su dopado.

El movimiento libre de electrones asociado a la deslocalización electrónica debería dar lugar a una cierta conducción. Sin embargo, la deslocalización de los electrones en los polímeros conductores es relativamente pequeña, siendo preciso intensificarla mediante la adición de unos compuestos químicos llamados dopantes (agentes de transferencia de carga que actúan como aceptores o donadores de electrones).

El dopado hace que la diferencia de energía entre el último orbital ocupado de la banda de valencia (HOMO: highest occupied molecular orbital) y el primero vacío de la banda de conducción (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) disminuya notablemente y el material se convierta en conductor.

La transferencia de electrones entre el dopante y el polímero conductor hace que este último abandone el estado neutro para formar especies cargadas a las que se les llama polarón (catión o anión radical) o bipolarón (dicatión o dianión) según el caso.

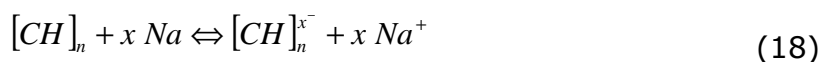
Obviamente, la formación de especies catiónicas o aniónicas dependerá de si el polímero se oxida (pierde electrones) o se reduce (gana electrones) durante el dopado.

El dopante juega un papel importante en la oxidación o reducción del polímero, ya que es el responsable del transporte de la corriente en las cadenas poliméricas, actuando como un puente o conexión entre ellas.

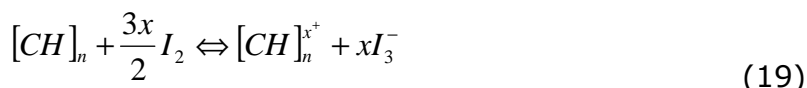
A diferencia de los semiconductores clásicos, las moléculas de polímero no tienen la estructura tan ordenada como un cristal y, por lo tanto, no son capaces de transmitir la carga eléctrica por sí solas de un extremo a otro de las cadenas. Los agentes dopantes actúan como dadores/aceptores de carga, repartiéndola por las cadenas. En consecuencia, la correcta elección del dopante es fundamental, pues interviene de forma decisiva en la conducción eléctrica. El problema del dopante es que generalmente dificulta la procesabilidad del material.

Por ejemplo, para el caso del poliacetileno las reacciones son las siguientes:

Reducción con un metal alcalino (n-dopaje):



Oxidación con un halógeno (p-dopaje):



El polímero dopado es una sal. Aunque no son los iones de yodo o de sodio los que se mueven creando la corriente, sino los electrones de los dobles enlaces conjugados.

Si se aplica un campo eléctrico suficiente, los iones de yodo y de sodio pueden moverse hacia el polímero o bien alejarse. Esto conlleva que la dirección de la reacción de dopaje puede ser controlada y el polímero conductor puede ser fácilmente activado o desactivado.

En la figura 12 se muestra un ejemplo del proceso de dopado en el caso del polipirrol.

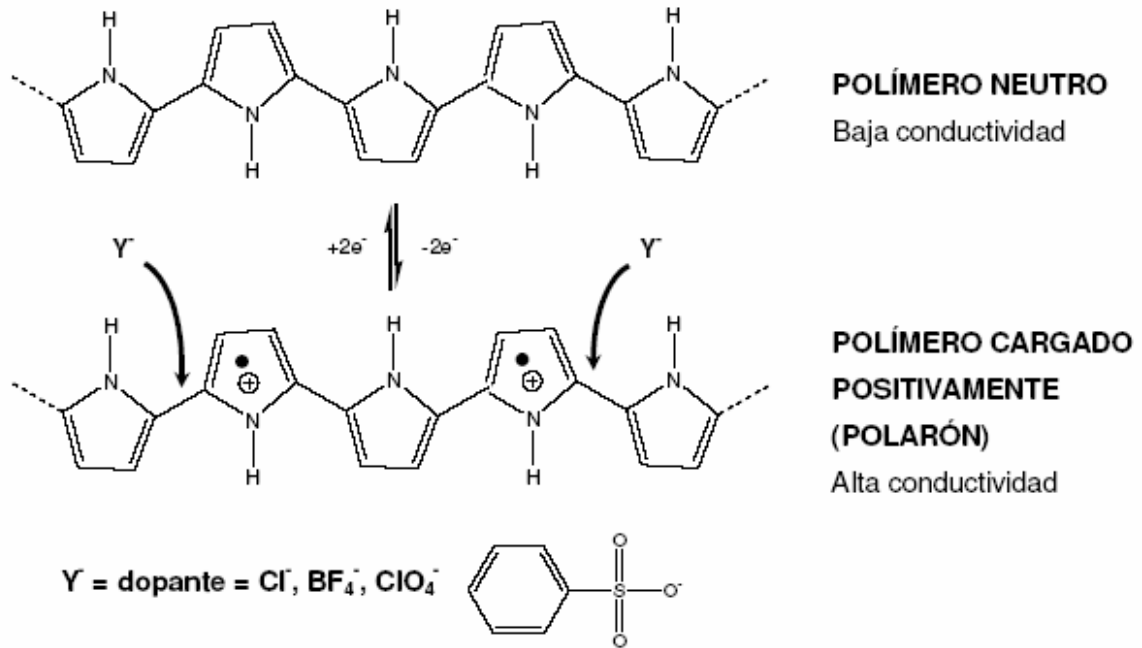


Figura 12. Dopado del polipirrol

4.5. La conductividad eléctrica

La conductividad está definida por la ley de Ohm:

$$E = \Omega I \quad (20)$$

Donde:

- I = Intensidad de la corriente (en Amperios)
- E = Es la caída de potencial (V)
- Ω = La resistencia, medida en Ohmios (Ω). La inversa de la resistencia (Ω^{-1}) se conoce como conductancia.

En los materiales Óhmicos la resistencia es proporcional al largo (ℓ) de la muestra e inversamente proporcional a la sección (A) de la misma:

$$\Omega = \frac{\rho \ell}{A} \quad (21)$$

Donde:

- ρ = resistividad ($\Omega \cdot m$.)

Su inversa $\sigma = \Omega^{-1}$ es la conductividad. La unidad de la conductancia es el Siemens ($S = \Omega^{-1}$). La unidad de la conductividad es S/m.

La conductividad depende de la densidad de portadores de carga (n , número de electrones) y de la rapidez con que se pueden mover en el material (μ , movilidad)

$$\sigma = n \mu e \quad (22)$$

Donde:

- e = Carga del electrón.

En metales y PC la conductividad aumenta a medida que desciende la temperatura.

En cambio para semiconductores y aislantes el comportamiento es el contrario y generalmente la conductividad disminuye a temperaturas bajas.

En la figura 13 y la tabla 2 se compara la conductividad de los PC con otros materiales.

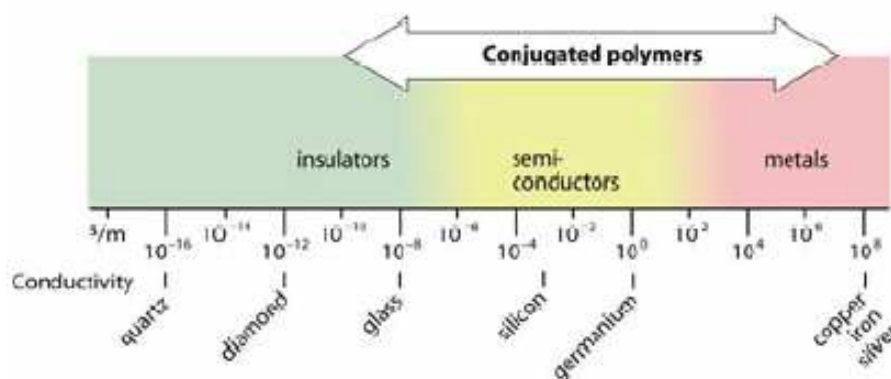


Figura 13. Conductividad de los PC respecto a otros materiales

Tabla 2. Conductividad de algunos materiales conductores

MATERIAL	CONDUCTIVIDAD ($S \cdot cm^{-1}$)
Cu	10^9
Hg	10^4
Poliacetileno	$>10^5$
Poli(p-fenileno)	$>10^4$
Polipirrol	>100
Politiofeno	1-200
Polianilina	>10
Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	300

Seria necesario añadir que no todos los materiales obedecen a la ley de Ohm. Por ejemplo, para tubos en los que se ha hecho el vacío, semiconductores o conductores en una sola dirección, como es el caso de una cadena lineal de polímero, suelen desviarse de esta ley.

4.6. La conductividad en PC

En los materiales metálicos los orbitales de los átomos se solapan con los orbitales equivalentes de sus átomos vecinos en todas direcciones para formar orbitales moleculares. Muchos orbitales moleculares juntos en un rango dado de energías, forman, aparentemente, una banda continua de energías. En un átomo metálico, a diferencia de un átomo de un gas inerte, los orbitales de valencia no están completos. De esta forma, la banda de N orbitales moleculares no estará tampoco completa aunque en un cierto nivel de energía, todos los orbitales moleculares por encima de este nivel estarán vacíos.

La conductividad se debe entonces, o bien a que las bandas de valencia o conducción están parcialmente ocupadas, o bien a que la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO está cerca de ser cero, de tal manera que hasta con un campo eléctrico débil los electrones se redistribuyen fácilmente: aparecen electrones en las zonas de energía más alta y huecos en la más baja.

Si se centra la atención en la estructura de los polímeros, sabemos que químicamente los dobles enlaces conjugados se comportan de una forma considerablemente diferente que los dobles enlaces aislados.

La teoría de Hückel y otras teorías semejantes predicen que los electrones p están deslocalizados a lo largo de toda la cadena del polímero. Debido a esta deslocalización la diferencia de energía prácticamente desaparece para una cadena suficientemente larga.

Una de las razones que apoya este pronóstico es el carácter de los orbitales moleculares p , incluyendo los orbitales p de todos los átomos de carbono a lo largo de la cadena de los dobles enlaces conjugados. Si se mira la distribución de la densidad del electrón, a la cual contribuyen todos los orbitales moleculares completos, se supone que los electrones están separados de una manera uniforme a lo largo de la cadena. En otras palabras, todos los enlaces se suponen que son iguales.

La diferencia entre un semiconductor y no un conductor es debido a que los enlaces no son todos iguales: existe una alternancia entre enlaces simple y doble. Si un electrón es extraído de la banda de valencia de un polímero semiconductor, como el poliacetileno o el polipirrol, la vacante creada o hueco no está deslocalizado completamente, como se esperaría con la teoría de bandas clásica. Si un electrón se extrae localmente de un átomo de carbono, se forma un catión radical. Este catión radical se le llama polarón y está localizado, manteniendo una movilidad menor que la de los electrones. Sin embargo, si se aumenta la concentración del halógeno esta movilidad puede llegar a ser considerable. De este modo, la molécula que se use como dopante y su concentración tendrán una fuerte influencia en su concentración.

Así queda en el doble enlace ha perdido un electrón capaz de desplazarse a lo largo de la cadena e ir propagando el doble enlace.

El problema que le aparece al electrón en su viaje a través de las cadenas poliméricas es que deberá saltar de una cadena a la otra, hecho que hace necesario hacer que las cadenas estén alineadas lo máximo entre sí. De este modo la cristalinidad del sistema tendrá aquí una vital importancia.

En la figura 14 se muestra una representación esquemática del proceso de conducción eléctrica a través de una cadena de polímero conductor.

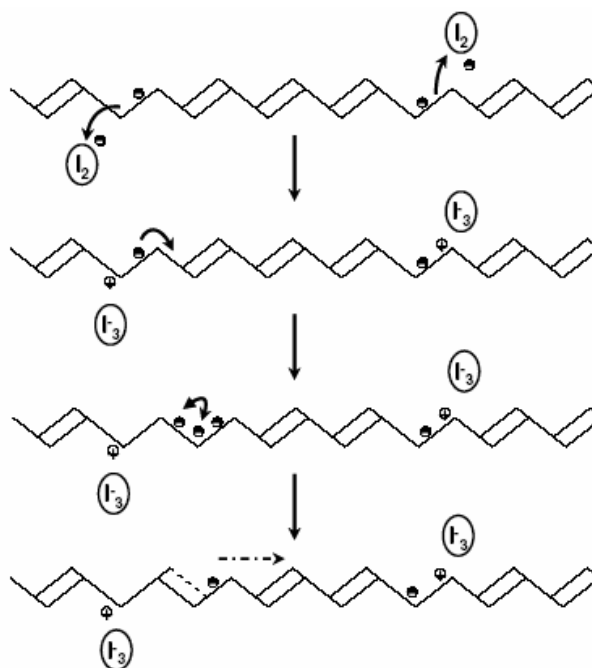


Figura 14. Conducción eléctrica a través del PC poliacetileno

4.7. Caracterización de PC

Igual que los demás polímeros, los polímeros conductores pueden ser caracterizados por una gran variedad de técnicas analíticas, como puede ser voltametría cíclica; caracterización óptica; resonancia nuclear magnética; cromatografía por gel; Análisis de Raman; Calorimetría y análisis termogravimétrico.

4.8. El poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

El PEDOT es un polímero conductor que se destaca por sus buenas propiedades eléctricas y electroactivas, así como por su alta estabilidad temporal, factor que lo hace técnicamente interesante para aplicaciones en recubrimientos.

El PEDOT, del mismo que otros poliheterociclos con grupos éter y poliéter presentan una serie de propiedades importantes que los diferencian del resto:

- Mayor facilidad de dopado
- Mayor estabilidad en estado conductor
- Carácter hidrofílico
- Propiedades de complejos iónico-metálicos

- Adecuado para dispositivos electrocrómicos debido a su máximo de absorción a 600-640 nm

Son polímeros de cadena corta y muy regioirregulares. Tienen una conductividad no especialmente alta (10^{-3} a 10^{-2} S/cm). Observando este polímero, la unión de las posiciones 3 y 4 con el grupo etilendioxi, permite la producción de polímeros estables con una gran conductividad (200-300 S/cm). Véase figura 15.

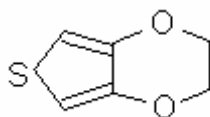


Figura 15. Molécula de 3,4-etilendioxitiofeno

Se ha demostrado que la electropolimerización en donde el PEDOT se combina con otros sistemas aromáticos conduce a nuevos polímeros conjugados con propiedades ópticas particularmente atractivas para dispositivos electrocrómicos, donde este polímero promete un interesante campo de aplicaciones.

4.9. El Poli(N-metilpirrol)

El uso del N-metilpirrol como monómero se debe a la búsqueda de polímeros conductores de alta electroactividad, como los demás de la familia de los derivados del pirrol. Sin embargo se conoce que este polímero presenta valores de estabilidad temporal inferiores al caso del PEDOT. El polímero electrogenerado presenta una cadena lineal (figura 17) con unidad repetitiva mostrada en la figura 16.

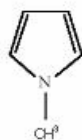


Figura 16. N-metilpirrol

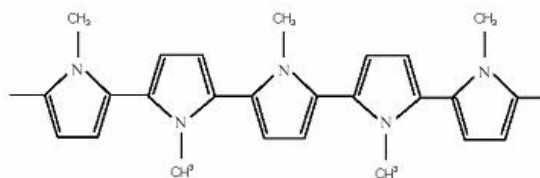


Figura 17. Poli(N-metilpirrol)

4.10. Multicapas de PEDOT y Poli(N-metilpirrol)

La buena estabilidad que caracteriza al PEDOT, juntamente con las buenas propiedades conductoras del poli(N-metilpirrol) hizo pensar en la viabilidad de unificar ambas características en un solo film. Para ello, se pensó en la electropolimerización de una capa de PEDOT, seguida de una capa de poli(N-metilpirrol) y por último otra capa de PEDOT. De esta forma, se pensó en que las buenas propiedades conductoras del poli(N-metilpirrol) quedarían bien protegidas de la degradación ambiental por una capa a cada lado de PEDOT, mucho más resistente.

Parte del proyecto que acaece, persigue confirmar este buen comportamiento observando la evolución de la conductividad a lo largo del tiempo.

El concepto de superposición polimérica no es nuevo, ha sido estudiado durante épocas en la industria plástica. No obstante, el interés en este tipo de materiales aumenta actualmente por la demanda de plásticos de ingeniería, especialmente en el campo de los elastómeros y fibras. El desarrollo de nuevos polímeros para descubrir nuevas o mejores propiedades es muy costoso, así que las propiedades óptimas pueden ser conseguidas con la simple mezcla o superposición de dos o más polímeros o copolímeros conocidos.

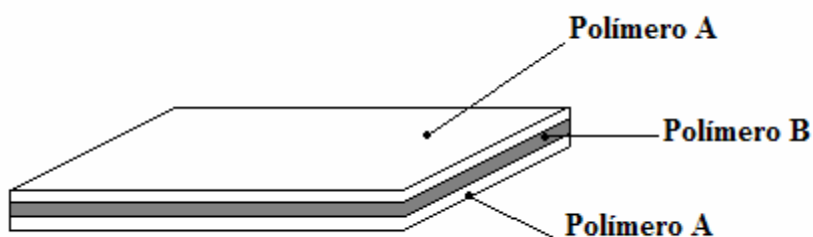


Figura 18. Tricapa de 3 polímeros diferentes. En el caso del proyecto presente A sería film de PEDOT que protegería en sándwich a un film de poli(N-metilpirrol)