

Universidad Nacional de La Plata

Química / Ciencia e Ingeniería de los Materiales

**ENVEJECIMIENTO DE POLÍMEROS ELECTROACTIVOS DERIVADOS DE LA
POLIANILINA**

W. Marmisollé, M. I. Florit, D. Posadas

wmarmi@inifta.unlp.edu.ar ; mflorit@inifta.unlp.edu.ar ; dposadas@inifta.unlp.edu.ar

Palabras clave: polímeros conductores (polimeros condutores), envejecimiento de polímeros (envehecimento de polimeros), poliarilaminas (poli-aril-aminas)

Introducción

Los polímeros que pueden oxidarse y reducirse reversiblemente, debido a la presencia de portadores de carga móviles, se llaman polímeros electroactivos, y se los clasifica, usualmente, en dos grandes grupos, polímeros rédox y polímeros conductores [1]. La naturaleza de los portadores de carga y de los procesos de transporte es diferente en cada uno. Los primeros son aquellos que poseen centros rédox, que forman parte de la estructura propia del polímero (ej. poli-*o*-aminofenol) o bien son introducidos en una matriz inerte durante la síntesis (ej. Os(II) bipyridilo polivinilpiridilo). Los polímeros conductores, en su estado parcialmente oxidado, adquieren una estructura extendida de enlaces conjugados que los hace buenos conductores eléctricos, en tanto que en su estado reducido son aislantes. Ejemplos de estos materiales son la polianilina, el polipirrol, el politiofeno y, entre otros, algunos de sus derivados. Todos estos polímeros electroactivos tienen numerosas aplicaciones que, precisamente, surgen de las propiedades especiales que presentan. Entre ellas puede mencionarse su utilización en baterías, particularmente recargables; como sensores de distinto tipo, electroquímicos, (potenciométricos, conductimétricos y amperométricos), ópticos y gravimétricos; en el diseño de dispositivos electrocrómicos; como rectificadores electroquímicos, como membranas inteligentes, músculos artificiales, dispositivos electromecánicos, etc. [2].

Un rasgo característico de los polímeros conductores es la ocurrencia de un proceso denominado *envejecimiento*, también llamado *efecto de relajación*, *efecto del primer ciclo*, o *efecto de memoria* [3,4]. Si los polímeros son ciclados entre los límites de potencial que definen la primer cupla rédox hasta alcanzar un voltamperograma estacionario, y luego se detiene el barrido en el límite catódico durante algún tiempo, en el primer ciclo de barrido de potencial luego de la espera se genera un voltamperograma diferente al estacionario. Se produce un aumento de la corriente y del potencial del pico anódico respecto del estacionario, además de una disminución del ancho medio de pico. Estos efectos prácticamente desaparecen en el segundo ciclo, que resulta casi idéntico al estacionario. En la Fig. 1 se muestran los efectos del proceso de envejecimiento observados en una película de poli-*o*-metilanilina. Este proceso se manifiesta debido a que cuando los polímeros conductores se encuentran en el potencial de reducción, la velocidad con la que alcanzan el estado de equilibrio es muy lenta y sigue una dependencia lineal con el logaritmo del tiempo, la cual es característica de los procesos de “envejecimiento térmico”. Estos procesos han atraído la atención de numerosos investigadores, tanto por su generalidad e importancia fundamental en la aplicación tecnológica de los materiales amorfos como por las dificultades que surgen para su interpretación.

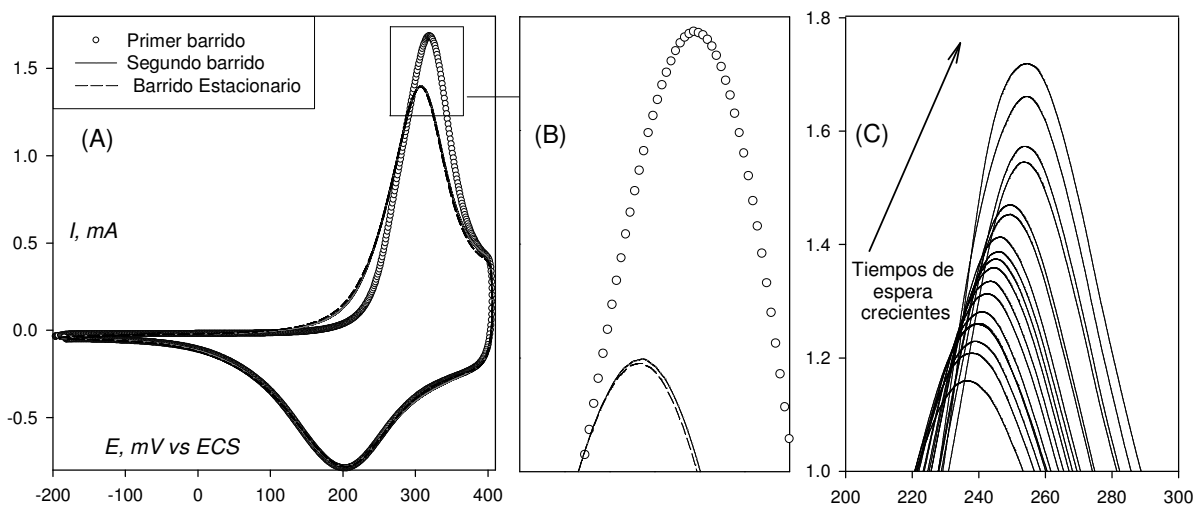


Fig. 1. Efecto del primer ciclo para una película de PMA. Obsérvense las diferencias entre los tres barridos representados en (A) y ampliados en (B). En (C) se muestran sólo los primeros barridos luego de diferentes tiempos de espera en el potencial de reducción.

En este trabajo se analiza la cinética del proceso de envejecimiento para varios polímeros electroactivos derivados de la polianilina por sustitución en *orto*: Polianilina (PANI), Poli-*o*-metilanilina (PMA), Poli-*o*-etilnilina (PEA) y Poli-*o*-metoxianilina (PMOA).

Parte Experimental

Síntesis electroquímica de las películas de polímero

Todos los polímeros que se estudiaron en este trabajo se sintetizaron por vía electroquímica en soluciones de los correspondientes monómeros 0.5 M en H_2SO_4 (Backer, p.a., 97.9%) 3.7 M. Las arilaminas utilizadas fueron de alta pureza (> 97 %, Fluka / Aldrich). La generación de las películas se realizó a temperatura ambiente (18-25°C), utilizando un potenciostato PAR 273. El agua destilada fue de calidad (Milli-Q de Milli-Rho). Los reactivos se utilizaron tales como se recibieron, sin realizar purificaciones posteriores. Para la síntesis se utilizó un método potenciodinámico, con barrido lineal de potencial, entre distintos valores límite en cada caso, con el fin de obtener películas del espesor y estabilidad adecuados (el aumento del límite anódico de potencial, si bien incrementa la velocidad de producción del polímero, genera películas sobreoxidadas). Para la obtención de las películas de polímero se utilizó una celda con un arreglo convencional de tres electrodos y entrada y salida de gases (se burbujeó N_2 durante todos los ensayos), siendo el electrodo de trabajo (sustrato de las películas poliméricas) un alambre de Au de 0.154 cm^2 . Como contraelectrodo se empleó una chapa de Pt y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Todos los potenciales en este trabajo se refieren a este electrodo.

Estudio del envejecimiento de la película de polímero electroactivo

Los electrodos modificados con las películas de cada uno de los polímeros se estudiaron en solución acuosa de H_2SO_4 de dos concentraciones diferentes. En un principio se empleó H_2SO_4 1M; sin embargo, los polímeros con sustituyentes más grandes mostraron un comportamiento irreversible en este medio y debió cambiarse por uno de mayor acidez (3.7M). Se utilizó un barrido lineal de potencial, con una velocidad, $v = 0,100$ V/s, entre los valores límites de potencial que enmarcan la primer cupla rédox de cada uno de los polímeros, hasta alcanzar el voltamperograma estacionario. Luego se detuvo el barrido de potencial en el extremo negativo durante distintos intervalos de tiempo tras lo cual se reinició la perturbación de potencial registrándose el primer ciclo (Fig. 1).

Resultados y Discusión

Análisis en términos del Envejecimiento Térmico de Polímeros

Aplicado a polímeros conductores, el concepto de “envejecimiento” comprende el cambio reversible que se observa en alguna propiedad del material como función del tiempo, cuando el sistema, luego de haber recibido una cierta perturbación de potencial (en este caso particular, haber alcanzado una respuesta voltamperométrica estacionaria, en el intervalo de potencial correspondiente a la primer cupla rédox), es mantenido en el potencial de reducción, fuera de la influencia de cualquier variable externa.

A medida que el polímero se oxida se producen cambios en la estructura conformacional de sus cadenas hacia estados con una disposición más lineal, generándose un aumento del volumen específico. Estos cambios conformacionales inducidos por el potencial son los responsables de la utilidad de estos materiales en el diseño de membranas inteligentes y músculos artificiales. El estudio de estos procesos electroquimiomecánicos es de gran importancia en el desarrollo tecnológico de nuevos dispositivos basados en estos polímeros.

Asimismo, la transformación gradual de los grupos amino en imino durante la oxidación genera cambios en la distribución de constantes de acidez del material y, por lo tanto, en su estado de carga, lo que modifica también la proporción de contraiones dentro del polímero. Todos estos cambios están íntimamente relacionados y dan cuenta de la complejidad de la dinámica rédox de estas sustancias.

Los valores de potencial inicial y final de cada ciclo voltamperométrico corresponden a diferentes estados de equilibrio del sistema (desde el punto de vista electroquímico, conformacional, ácido-base, de hinchamiento, etc.). Que el sistema alcance realmente el equilibrio en los extremos de cada ciclo depende de la velocidad a la cual se modifique el

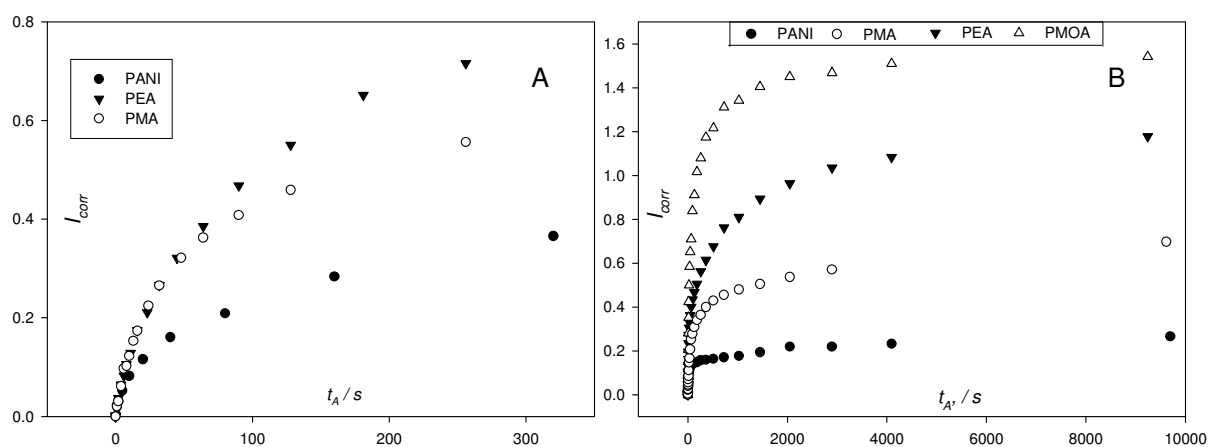


Fig. 2. I_{corr} vs. tiempo de envejecimiento, t_A , para varios polímeros en H_2SO_4 1M (izq) y 3.7 M (der).

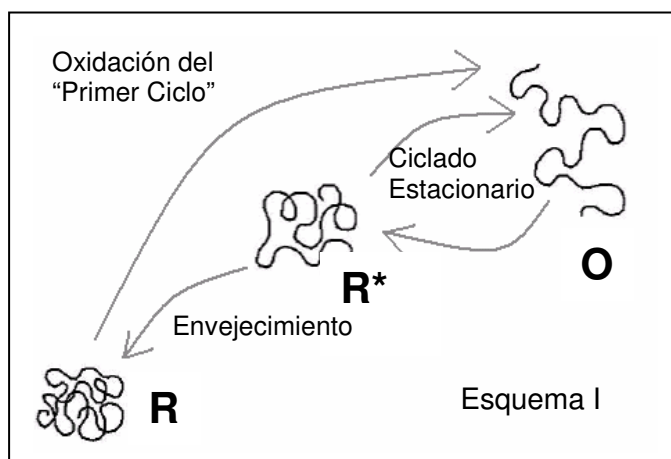
potencial aplicado. Si la variación es más rápida que la velocidad con la cual el sistema es capaz de abandonar un estado y alcanzar el otro, existirá un desfase temporal entre la perturbación y la respuesta que será responsable de que el sistema se encuentre en, al menos, algunos de los puntos en un estado de no-equilibrio. Este estado puede ser el mismo en los mismos puntos de los sucesivos ciclos y se alcanza entonces de un voltamperograma estacionario; sin que esto implique una estabilidad real. Por el contrario, si se deja al sistema el tiempo suficiente para que relaje a un estado de equilibrio verdadero, su comportamiento electroquímico final se ve alterado. Esto significa que algo ha cambiado durante el tiempo de espera, y se dice que el material ha envejecido.

En este trabajo se eligió la corriente del pico anódico, I_p , como variable para examinar el proceso de envejecimiento. Si se detiene el barrido de potencial en el límite catódico, el sistema avanzará hacia el estado de equilibrio y la I_p del siguiente ciclo será diferente de la del voltamperograma estacionario. Para poder comparar el comportamiento de las distintas películas, y como la corriente de pico es aproximadamente lineal con el espesor de la película de polímero, se definió una corriente corregida adimensional

$$I_{corr} = \frac{I_p}{I_{p0}} \quad (1)$$

donde I_p es la corriente de pico a cada tiempo de espera en el potencial de envejecimiento, mientras que I_{p0} se refiere al pico estacionario para cada polímero. La Fig. 2 muestra la variación temporal de I_{corr} para los diferentes polímeros estudiados en este trabajo.

El proceso de la relajación de los polímeros electroactivos puede entenderse de manera simplificada mediante el Esquema I. El voltamperograma estacionario representa la alternancia del polímero entre la forma oxidada, O, y una forma reducida, R*, que no se



encuentra en un estado de equilibrio verdadero con el medio y que relajará a una forma de menor energía, R, si se espera el tiempo suficiente en un valor de potencial adecuado.

Si bien ocurre una reducción adicional del polímero durante la espera, ésta se desarrolla en tiempos mucho menores a los considerados en este trabajo y presumiblemente la principal diferencia entre los estados R y R* es conformacional: R se encuentra más ovillado que R* [5]. Esta diferencia da una idea del desequilibrio estructural que se presenta entre la forma reducida proveniente del estado estacionario y la forma reducida en el equilibrio, alcanzado a tiempo de espera infinito. Para llegar a este estado conformacional, las cadenas deben realizar movimientos a través de la malla polimérica. La facilidad con que unas cadenas pueden desplazarse entre sus vecinas, es decir, su movilidad, depende del grado de compactación que tenga la malla. Experimentalmente, cuanto mayor sea el *grado de desequilibrio* alcanzado, más grande debe ser la variación de I_p con el tiempo y, por lo tanto, mayor resulta el valor final de I_{corr} .

Velocidad de Envejecimiento Electroquímico

Dado que el comportamiento temporal de la corriente de pico es similar al que se ha observado para muchas propiedades durante el envejecimiento físico, puede definirse una velocidad de envejecimiento en función de la corriente de manera similar a como se la define en la literatura propia del envejecimiento de materiales amorfos [6-8]

$$r_A^i = \frac{1}{I_{p0}} \frac{\partial I_p}{\partial \log(t_A)} = 2.303 \frac{\partial I_{corr}}{\partial \ln(t_A)} \quad (*) \quad (2)$$

(*) Esta relación, así definida, no corresponde estrictamente a una velocidad, porque no representa la variación de una propiedad con el tiempo sino con su logaritmo. Sin embargo, expresiones de este tipo se encuentran ampliamente difundidas en los trabajos de envejecimiento físico.

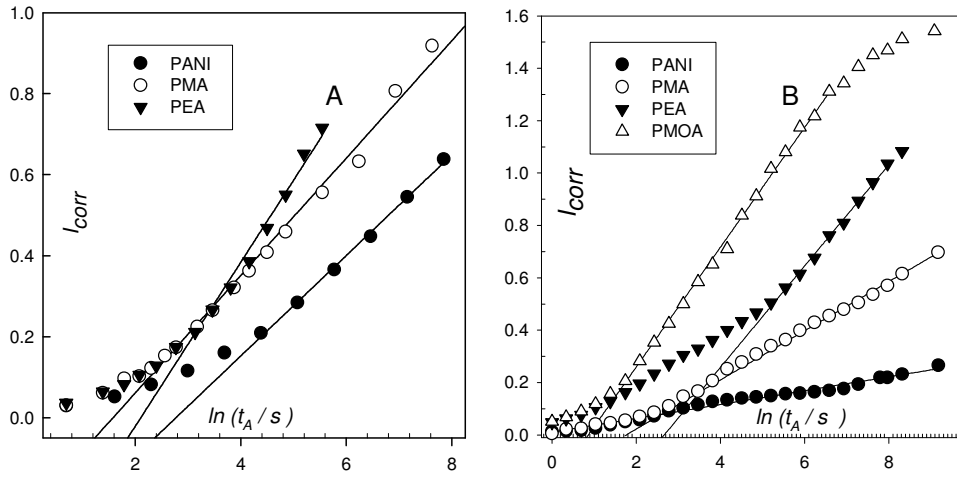


Fig. 3. Determinación de r_A^i para los mismos polímeros de la Fig. 2.

Como sucede con el envejecimiento térmico, existe un intervalo de tiempo en la región central de la escala de medidas, en el cual esta pendiente puede considerarse constante. Entonces, puede caracterizarse la relajación de cada uno de los polímeros por la pendiente de las curvas I_{corr} vs $\ln(t_A)$ en esta región temporal. Estas pendientes fueron determinadas por regresión lineal sobre un intervalo de tiempo seleccionado, variable para cada película (Fig. 3). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla I, de la que surge que la r_A^i está íntimamente relacionada con el *grado de desequilibrio* alcanzado en la forma reducida (que, de alguna manera, es la fuerza impulsora del proceso de relajación), ya que resulta ser mayor para las películas que presentan mayor variación de I_{corr} . En este contexto, una mayor r_A^i puede ser entendida como una mayor velocidad de los movimientos microscópicos que llevan al estado de equilibrio.

Análisis en términos de una Cinética del tipo de Elovich

La velocidad de envejecimiento discutida anteriormente no puede utilizarse para realizar una comparación de las velocidades en toda la escala de tiempo. Se avanzará ahora en la aplicación de una ley cinética del tipo de Elovich o Roginskii-Zeldovich [9-10]

$$\frac{\partial q}{\partial t} = a \exp(-\beta \cdot q) \quad (3)$$

la cual se cumple para algunos procesos de adsorción y donde q es la cantidad de material adsorbido al tiempo t y a y β son dos parámetros cinéticos. Análogamente, puede utilizarse I_{corr} para definir una nueva ley de velocidad para el proceso de relajación:

$$\frac{\partial I_{corr}}{\partial t} = k_o \exp(-\beta I_{corr}) \quad (4)$$

Una ley de este tipo permite interpretar también los instantes iniciales, donde los gráficos logarítmicos dejan de ser lineales (comparar las Fig. 3 B y 4 B). Ahora bien, según este esquema cinético, la velocidad del proceso en cuestión, sea una adsorción, una reacción química o una relajación, no se anula nunca. Esto implica que la cantidad q aumenta en forma indefinida. Por consiguiente, la cinética de Elovich no resulta útil para predecir la finalización del proceso y serán necesarios esquemas más complejos para abarcar también esta situación.

Tabla I . Datos de los polímeros estudiados y los resultados de los ajustes realizados.

Polímero	[H ₂ SO ₄]	I_{po} (mA/cm ²)	q (mC/cm ²)†	β	k_o (s ⁻¹)	r_A^i
PANI 2	3.7 M	15.2	19.0	35.7	0.031	0.06
PMA 2	3.7 M	13.0	16.3	10.3	0.015	0.207
PEA 2	3.7 M	13.8	14.8	9.4	0.065	0.444
PMOA 2	3.7 M	15.5	13.7	3.9	0.068	0.527
PANI 1	1 M	8.8	26.0	8.26	0.008	0.286
PMA 1	1 M	12.9	24.6	6.25	0.02	0.334
PEA 1	1 M	17.9	31.8	3.76	0.014	0.769

(†) q es la carga voltamperométrica integrada correspondiente al pico anódico tomada en el medio indicado. Es una medida del espesor de la película.

Para obtener los parámetros de Elovich se ajustaron los datos a la forma integrada de la ecuación anterior

$$I_{corr} = \frac{1}{\beta} \ln\left(1 + \frac{t_A}{t_o}\right) \quad (5)$$

donde $t_o = 1/\beta k_o$. Sólo se utilizaron los puntos de tiempos anteriores al plateau final de la curva I_{corr} vs $\ln(t_A)$. Los resultados del ajuste figuran en la Tabla I. Si los parámetros están bien determinados, un gráfico de I_{corr} en función del $\ln(t_A + t_o)$ debe ser una recta. Esta relación se comprobó con resultados razonablemente buenos en todos los casos (Fig. 4).

Experimentalmente se observa que las propiedades estudiadas varían durante un cierto intervalo de tiempo hasta alcanzar un estado de equilibrio. La aproximación a este estado se logra gracias a la movilidad de los segmentos que constituyen la macromolécula. La malla polimérica evoluciona hacia un estado más ovillado a lo largo de la espera en valores de potencial de reducción del correspondiente polímero; por lo tanto, el movimiento de las cadenas se realiza en un medio cada vez compacto. Las consecuencias de esta

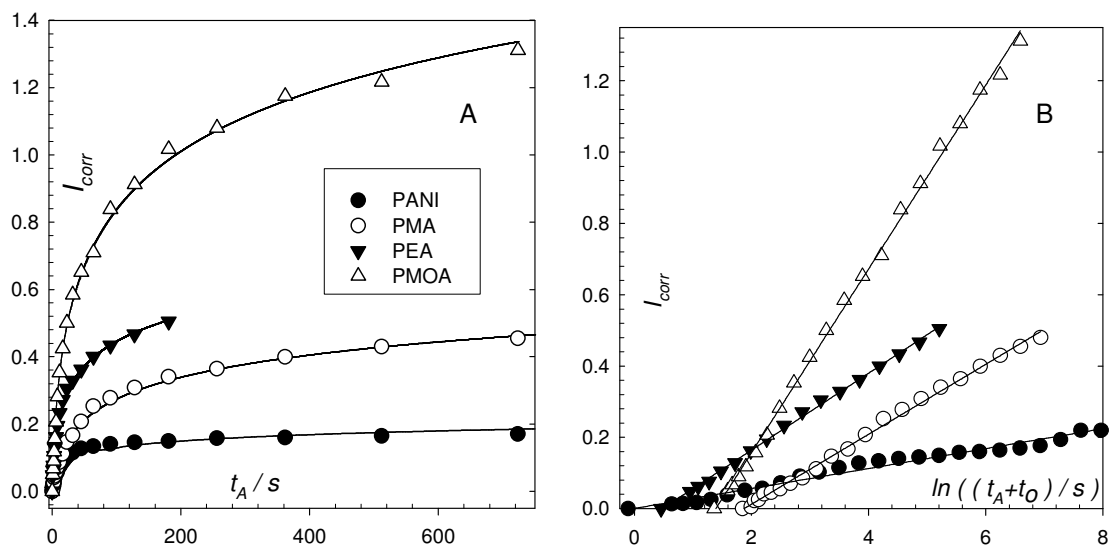


Fig. 4. Ajuste en base a un modelo cinético de Elovich para los polímeros en H₂SO₄ 3.7 M

La dificultad creciente deben verse reflejadas en una disminución gradual de la movilidad hasta alcanzar asintóticamente el valor cero. Podría decirse que “cuanto más envejece es más difícil que siga envejeciendo”. Este hecho debe ser tenido en cuenta al plantear la cinética de relajación en términos de ecuaciones propias de la cinética química. Los procesos a los que se ha aplicado esta ley cinética de Elovich tienen también estas características de auto-retardo. En ella se considera que la energía de activación depende en forma lineal con el grado de avance del proceso. Al incorporar la I_{corr} en el término exponencial se ha tenido en cuenta este efecto de auto-retardo propia de los procesos de envejecimiento.

Conclusiones

En este trabajo se discute detalladamente el proceso de envejecimiento o relajación en polímeros conductores. Se plantea un mecanismo cualitativo en el que se reconocen, en la forma reducida del material, dos estados experimentalmente diferenciables entre sí: el estado R^* , de desequilibrio, y el estado R , propio del equilibrio. El análisis del proceso de relajación se aborda desde el punto de vista de los conceptos teóricos del “envejecimiento físico” de materiales amorfos, con el que comparte muchas características. En este marco, se define la “velocidad de envejecimiento en función de la corriente”, r_A^i , la cual está directamente vinculada con el *grado de desequilibrio* alcanzado en el estado estacionario.

El proceso de envejecimiento se analiza también a la luz de los conceptos de la cinética de Elovich. Este análisis resulta más provechoso porque permite interpretar los instantes iniciales del proceso de relajación. Los ajustes realizados resultan satisfactorios en todos los casos analizados, dando cuenta de la aplicabilidad del modelo a los distintos tipos

de polímeros sintetizados en los medios ensayados. Este modelo permite, además, la determinación del parámetro β , vinculado con el auto-retardo, y de la constante de velocidad de pseudo-orden cero, k_0 , los que, en conjunto, conducen a una caracterización cuantitativa más completa del fenómeno de envejecimiento.

Referencias

- [1] Lyons, M. E. G., Ed., *Electroactive Polymer Electrochemistry*; New York: Plenum Press, 1994.
- [2] Chandrasekhar, P., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*; Massachusetts: Kluwer, 1999.
- [3] Genoud, F; Guglielmi, M.; Nechtschein, M; Genies, E.; Salmon, M. "ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole". *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118-121, 1985.
- [4] Florit, M. I. "Effects of temperature changes in the range 293 to 208 K on the in situ impedance of poly-o-toluidine". *J. Electroanal. Chem.*, 408, 257-259, 1996.
- [5] Rodríguez Presa, M. J. ; Posadas, D. ; Florit, M. I. "Voltammetric study of the reduction and relaxation of poly(o-toluidine). Effect of the polymer thickness and the external electrolyte nature and concentration". *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117-124, 2000.
- [6] Royal, J. S., Torkelson, J. M. "Physical aging effects on molecular-scale polymer relaxations monitored with mobility-sensitive fluorescent molecules". *Macromolecules*, 26, 5331-5335, 1993.
- [7] Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. "Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces and in between". *Science*. 309, 456-459, 2005.
- [8] Struik, L. C. E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1978.
- [9] Roginskii, S., Zeldovich, Y. "Die katalytische oxidation von kohlenmonoxid auf mangandioxyd". *Acta Physicochim.*, 1, 554-594, 1934.
- [10] Peers, A. "Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface". *J. Catalysis*, 4, 499-503, 1965.