

POLIMERIZACIÓN POR PLASMAS INDUCTIVOS DE ACETILENO-TRICLORADO

^{1,2}M. Vásquez, ¹G.J. Cruz, ²T. Timoshina, ¹M.G. Olayo, ³J. Morales, ³R. Olayo

¹Departamento de Síntesis y Caracterización, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, CP 11801, México, D.F., e-mail: gcc@nuclear.inin.mx

²Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, Col. Ticomán, CP 07738, México, D.F.

³Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina, CP 09340, México, D.F.

Introducción

En la actualidad existe un gran interés para producir polímeros conjugados semiconductores, como el poliacetileno, que tienen en su estructura enlaces sencillos, dobles y/o triples. La conjugación de enlaces múltiples y sencillos promueve el movimiento de cargas eléctricas en materiales de cadenas largas, amorfos y poco estructurados como son los polímeros [1,2].

El acetileno clorado es un compuesto muy atractivo para formar poliacetilenos, ya que, independientemente de los enlaces conjugados, los cloros de su estructura pueden modificar la distribución electrónica y proporcionar un alto potencial para transportar cargas eléctricas a lo largo de las cadenas poliméricas [3]. En este trabajo se presenta un estudio sobre la síntesis de poliacetileno clorado y su conductividad eléctrica.

Experimentación

El polímero se obtuvo a partir del acetileno-triclorado en un reactor cilíndrico de vidrio con un volumen aproximado de 2 lt como se muestra en la Fig. 1. El plasma se generó por medio de descargas de resplandor con acoplamiento inductivo a presión de 3×10^{-1} Torr, frecuencia de 13.56 MHz, electrodos de plata y cobre y potencia de 200 y 250 W (nombrados en este trabajo como PACI-200 y PACI-250, respectivamente).

El tiempo total para ambas síntesis fue de 3 horas. El polímero se sintetizó sobre las paredes del reactor y se recuperó en forma de película usando agua destilada para hincharlo y separarlo de las paredes del reactor. El polímero es parcialmente soluble en acetona.

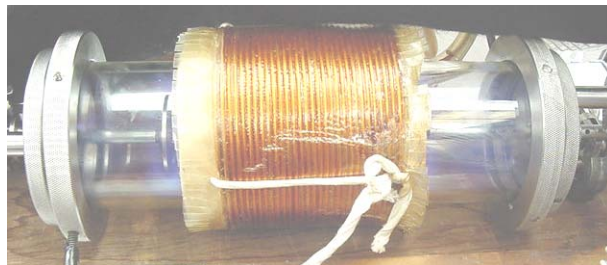


Fig. 1. Reactor usado en la polimerización del acetileno clorado.

Resultados y Discusión

Análisis Elemental

La Tabla 1 muestra la composición elemental en % átomo de los poliacetilenos sintetizados por plasma. El análisis elemental muestra que hay una gran cantidad de cloro que permanece en la estructura de los polímeros. La relación atómica Cl/C para el acetileno triclorado es 1.5, mientras que para el PACI-200 es de 1.84 y para el PACI-250 es de 1.03.

El PACI-200 tiene casi 2 cloros por cada carbono, lo que sugiere 2 posibilidades de crecimiento de las cadenas. Una con mayoría de enlaces sencillos entre carbonos, y otra con enlaces sencillos y dobles combinados y algunos cloros atrapados entre cadenas, que podrían actuar como dopantes. El PACI-200 contiene además una pequeña cantidad de cobre por desprendimiento de los electrodos utilizados durante la polimerización.

Tabla 1. Composición elemental para el PACI.

Potencia	C	Cl	Cu	Cl/C
200 W	34.87	64.46	0.67	1.84
250 W	48.86	50.38	---	1.03

En el caso del PACl-250 existe un carbono por cada cloro. El perder átomos de cloro, en comparación con el contenido de cloro del monómero, es un indicio de que el crecimiento de las cadenas del polímero podría ser por medio de enlaces dobles y sencillos entre los carbonos.

FT-IR

Los polímeros se analizaron en un espectrómetro FT-IR 2000 de Perkin-Elmer. En la Fig. 2 se muestran los espectros IR tomados de las películas de PACl. En la posición 3675 cm^{-1} se encuentra la vibración de los enlaces O-H. Los picos en 3011 , 1376 , 1185 cm^{-1} pertenecen a la vibración de los enlaces C-H. En la posición 1652 cm^{-1} se encuentra la banda de los dobles enlaces C=C. La vibración del enlace C-C se encuentra en 1056 cm^{-1} . Los picos en las posiciones 762 y 635 cm^{-1} indican las vibraciones de los enlaces C-Cl.

Es importante subrayar la existencia de enlaces C=C y C-C en diferentes proporciones. Los dobles enlaces C=C provienen del monómero y la existencia de los enlaces sencillos indican que el plasma tiene la suficiente energía para romper algunos dobles enlaces y hacer que las cadenas poliméricas crezcan a través de la formación del enlace C-C, liberando átomos de cloro durante la síntesis. Esto es importante ya que la conjugación de los enlaces dobles y sencillos de carbono promueve la conductividad eléctrica en el polímero.

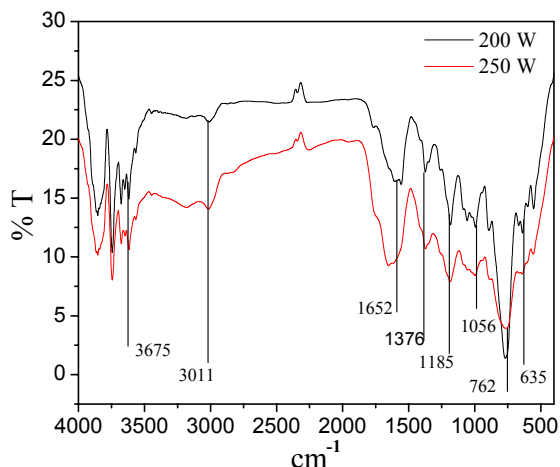
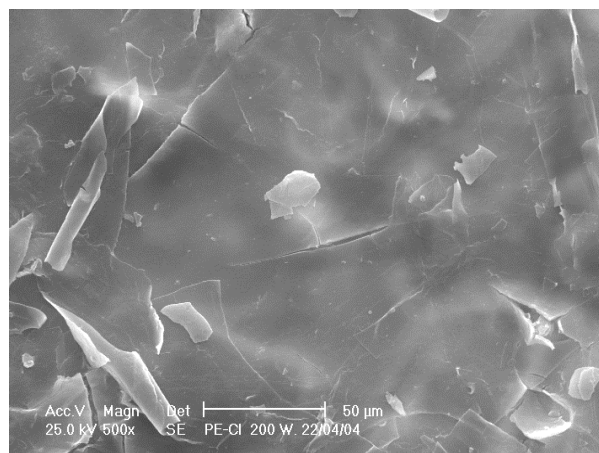


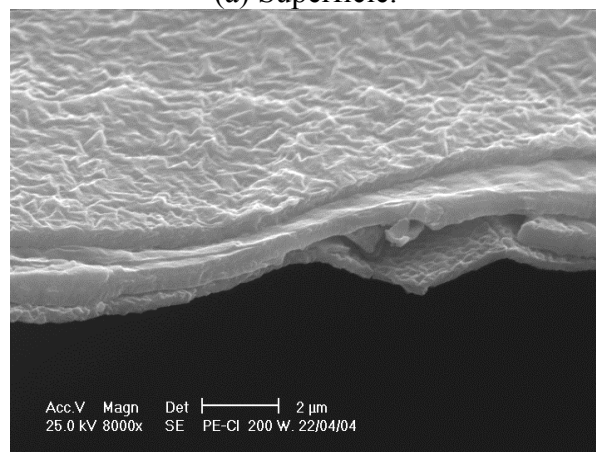
Fig. 2. FT-IR del PACl-200 y PACl-250.

Morfología

En la Fig. 3 se muestra la morfología del PACl sintetizado a 200 W. La micrografía muestra una superficie lisa con pequeños cúmulos de polímeros adheridos a ella. La Fig. 3 (b) fue tomada de perfil y muestra un crecimiento de película en forma de capas muy delgadas que se ensamblan una sobre otra para formar capas más gruesas que, a este nivel de amplificación, tienen una apariencia rugosa. El espesor total de la película es de aproximadamente $1.5\text{ }\mu\text{m}$ con participación de por lo menos tres capas de polímero.



(a) Superficie.

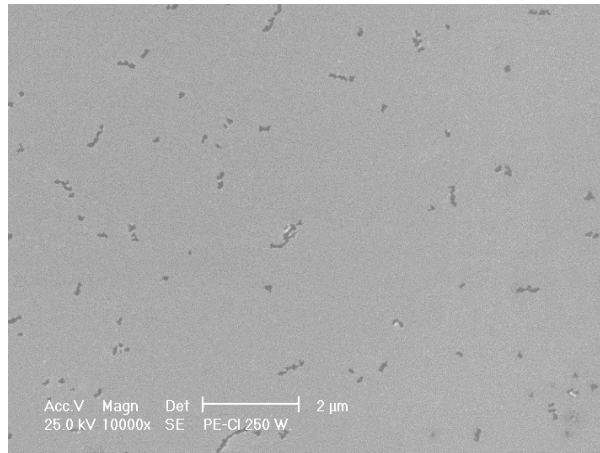


(b) Perfil.

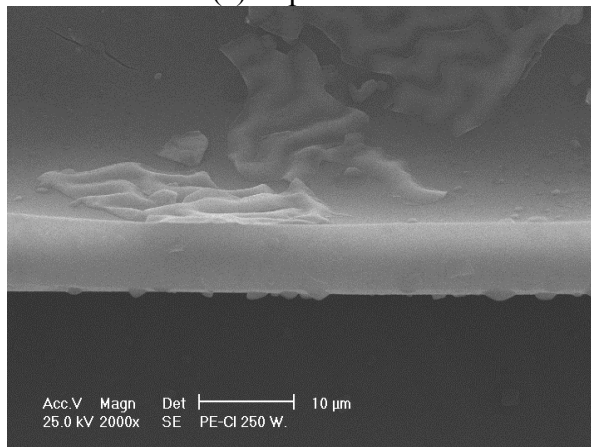
Fig. 3. Micrografías SEM de PACl a 200 W.

La Fig. 4 muestra la morfología del PACl-250. La Fig. 4 (a) muestra que la superficie del polímero es lisa con pequeños aglomerados alargados distribuidos de forma aleatoria. En la

Fig. 4 (b) se observa que el polímero consta de una sola capa compacta y los pequeños aglomerados de la superficie. El espesor aproximado de la película es de 10 μm .



(a) Superficie.



(b) Perfil.

Fig. 4. Micrografías SEM para el PACI-250.

Conductividad Eléctrica

La Fig. 5 muestra la conductividad eléctrica en función de la temperatura cuando el poliacetileno se somete a un ciclo de calentamiento-enfriamiento para eliminar la humedad y tener la respuesta eléctrica intrínseca del material. Como se observa en la Fig. 5, durante el calentamiento del PACI-200, la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura, de 4×10^{-10} a 9×10^{-8} S/cm en el intervalo de 33-100 C, cuando la muestra se enfría, la conductividad eléctrica es de 1×10^{-7} S/cm.

Para el PACI-250, la conductividad eléctrica aumenta de 3×10^{-10} a 1×10^{-8} S/cm en el inter-

valo de temperatura de 33-100 C y cuando se enfría la conductividad eléctrica es de 1×10^{-10} S/cm a 33 C.

El PACI-200 muestra una mayor conductividad eléctrica cuando se calienta y enfría comparada con la que presenta el PACI-250 que regresa hasta aproximadamente el punto de partida. Como lo indica el análisis elemental, el PACI-200 tiene un mayor contenido de cloro, es posible que cuando la humedad se elimina del polímero el aumento de la conductividad y su comportamiento durante el enfriamiento sean un reflejo de la influencia del cloro sobre la conductividad intrínseca del polímero.

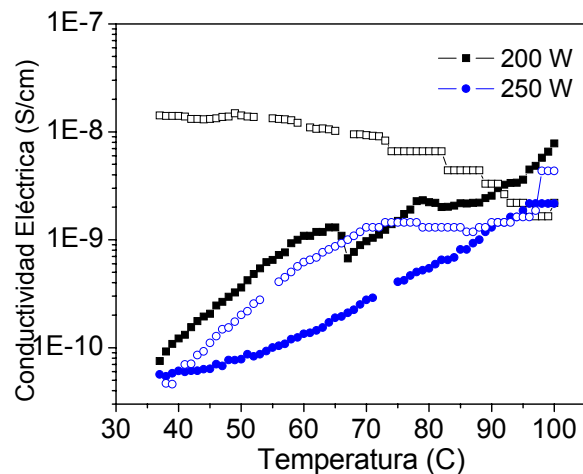


Fig. 5. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para el PACI-200 y PACI-250.

Tabla 2. Energía de activación para el PACI a 200 y 250 W. ϵ_a es la energía de activación.

PACI	ϵ_a (eV)
200 W - Calentamiento	0.921
200 W - Enfriamiento	-0.805
250 W - Calentamiento	0.807
250 W - Enfriamiento	0.876

En la Tabla 2 se muestra la energía de activación electrónica del PACI-200 y PACI-250 durante el calentamiento y el enfriamiento por separado. La energía de activación absoluta varía entre 0.8 y 0.9 eV, lo que sitúa a estos polímeros en el segmento de los semiconductores. Sin embargo, la tendencia de la energía de

activación cambia en el polímero sintetizado a 200 W, que aumenta durante los pasos de calentamiento y enfriamiento, a diferencia del PACl-250 que regresa al punto de partida. El contenido de metal en el PACl-200 puede darle ese comportamiento con tendencia metálica durante el enfriamiento.

Conclusiones

El poliacetileno clorado sintetizado por plasma es parcialmente soluble en acetona. Esta característica es importante ya que los polímeros sintetizados por plasma usualmente son entrecruzados e insolubles en la mayoría de los solventes. El PACl presenta enlaces dobles y sencillos, lo que sugiere que parte del transporte de las cargas se debe a la combinación de estos enlaces. El crecimiento del polímero es a través de capas delgadas que se van ensamblando una sobre otra para formar la película de polímero.

Los resultados de conductividad eléctrica en función de la temperatura sugieren que el contenido de cloro en la estructura tiene un papel muy importante en el transporte de las cargas eléctricas en el material. El efecto del contenido metálico en el PACl-200 parece darle una tendencia ligeramente metálica a la energía de activación del polímero en función de la temperatura.

La potencia de las descargas eléctricas es otra variable que influye en la energía electrónica del plasma y esta a su vez en el rompimiento y formación de los enlaces químicos. En el umbral del rompimiento y formación de enlaces del monómero y polímero, pequeñas variaciones en la potencia pueden originar grandes cambios en la estructura del material.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el financiamiento parcial al proyecto 33077 y a Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopía Electrónica del ININ por los análisis SEM.

Bibliografía

1 - Cruz G.J., Morales J., Castillo-Ortega

M.M., Olayo R., *Synthetic Metals*, 88, 119-126, 1997.

2 - Zajícková L., Rudakowski S., Becker H. W., Meyer M., Wiesemann K, *Thin Solid Films*, 425, 72-84, 2003.

3 - Shi F.F. *Surface and Technology*, 82, 1-15, 1996.