



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**FORMACIÓN DE PARTÍCULAS POR PLASMA  
DERIVADAS DE PIRROL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

LIDIA MARÍA GÓMEZ JIMÉNEZ

**DIRIGIDA POR:**

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO  
DRA. MA. GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ  
DR. GUILLERMO J. CRUZ CRUZ



TOLUCA DE LERDO, EDO DE MÉXICO, ENERO DE 2013



Universidad Autónoma del Estado de México  
UAEM

3er. oficio de Evaluación de Grado  
673/2012

Toluca, México  
29 de octubre de 2012

**P. de Maestría en Ciencia de Materiales Lidia María Gómez Jiménez**  
**Facultad de Química, UAEM**  
**Presente**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Enrique Viguera Santiago  
**PRESIDENTE**

**FIRMA**

M. en C.M. Gustavo López Tellez  
**SECRETARIO**

Dr. Luis Escobar Alarcon  
**PRIMER VOCAL**

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua  
**SEGUNDO VOCAL**

Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero  
**TERCER VOCAL**

Dra. Ma. Guadalupe Olayo González  
**SUPLENTE**

Dr. Gonzalo Martínez Barrera  
**SUPLENTE**

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

*"2012, Año internacional de la Energía Sostenible para Todos"*

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ**  
**DIRECTORA**



c.c.p. Archivo





## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma del Estado de México por permitirme adquirir conocimientos en esta etapa de mi formación y por brindarme las herramientas necesarias para desarrollar parte de este proyecto.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por brindarme la oportunidad de realizar parte de este trabajo en sus instalaciones y por el apoyo otorgado mediante los proyectos CB-202 “Diseño de biomateriales poliméricos nanoparticulados derivados de pirrol” y CB-203 “Biopolímeros microporosos sintetizados por plasma”.

A CONACYT por el apoyo financiero parcial otorgado a través de los proyectos 130190 y 154757.

Al Dr. Cruz, Dra. Olayo y Dr. Vigueras por su confianza, apoyo, conocimientos, experiencias, orientación y comentarios durante la dirección de este proyecto de investigación, pero sobre todo por darme la oportunidad de ser parte de su grupo de trabajo.

A la Dra. Burillo, Dr. Escobar, Dr. López y Dr. Reyes por sus valiosas aportaciones para la mejora de este trabajo.

Al Dr. Morales por su apoyo y disposición durante la realización de los análisis de microscopía electrónica de transmisión.

Al Dr. Vilchis y al C. Pérez por su paciencia, disposición y colaboración en los análisis de microscopía electrónica de barrido.

A Lic. Necochea por su disposición, apoyo y consejos brindados.

A los catedráticos del posgrado en Ciencia de Materiales por su apoyo y disposición durante mi formación.



A Dios por darme la vida y a lo largo de ésta las experiencias adecuadas, en forma y tiempo, que han forjado la persona que soy.

A mi mami por brindarme día a día amor y apoyo incondicional e interminable, por lo que ha sido, es y será ... por estar siempre cerca de mí, aconsejándome y encomendándome en sus oraciones. A mi papi porque siempre vigila mi andar desde donde se encuentre.

A mis hermanos, José, Lupita, Irma, Pao, Nandín, Moni y Jesús, por compartir conmigo su cariño y experiencias, por sus risas y enojos.

A mis familiares, por el afecto y apoyo que siempre me han brindado.

A mis amigos, Dr. Guillermo, Dra. Lupita, Dra. Elena, Maribel, Geovanni, Paco y Raquel, por todo su apoyo, por regalarme de su tiempo para escucharme y aconsejarme, por los momentos inolvidables que hemos compartido y por los que compartiremos, pero sobre todo agradezco su amistad incondicional.

A mis compañeros y amigos, especialmente a Aldo, Carlos, Cinthya, Dora, Graciela, Gleibys, Jazmín, José, Marlem, Melina, Mirna, Nelly, Oscar, Rafael, Ricardo y Tzaznan, por compartir conmigo experiencias y gratos momentos, por su compañía, ..., por su amistad.

“La ciencia tiene raíces en lo inmanente pero lleva al hombre a lo trascendente”. Juan Pablo II



## RESUMEN

Este trabajo consistió en la síntesis de partículas derivadas de pirrol mediante plasmas de descargas luminiscentes. La caracterización de las partículas se realizó por Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y conductividad eléctrica.

Los resultados indican que las partículas obtenidas son cuasi esféricas homogéneas con diámetros entre 60 y 510 nm cuya dispersidad de tamaño disminuye con el incremento de la energía aplicada a la síntesis. Además, las partículas forman aglomerados.

La estructura química de las partículas indica que los grupos N-H del monómero disminuyeron sustancialmente y además se incrementó la presencia de enlaces múltiples, lo que sugiere deshidrogenación de los anillos de pirrol durante la síntesis para formar polímeros entrecruzados.

La conductividad eléctrica de las partículas sintetizadas se encuentra en el intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^{-9}$  S/cm, que corresponde a valores típicos de materiales semiconductores. Se observó que la conductividad eléctrica de las muestras en forma de polvo disminuye al compactar el material, efecto que probablemente se debe al arreglo experimental y a la aglomeración de las partículas.



## ABSTRACT

This work presents a study about the synthesis, structure, morphology and electric properties of pyrrole particles obtained by plasma glow discharges. The characterization was performed by Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and electrical conductivity in compressed powder mode.

The results indicate that the pyrrole particles are quasi homogeneous spheres with diameters between 60 and 510 nm in which dispersity decreases with the synthesis energy. The particles form agglomerates with the particularity that the N-H and C-H groups of the monomers substantially decrease in the particles suggesting dehydrogenation of the pyrrole rings to form multiple bonds and crosslinking in the polymers.

The electrical conductivity of the particles compressed to increase the contact between them was calculated in the  $10^{-4}$  a  $10^{-9}$  S/cm interval. It was interesting to observe that the conductivity decreased with the compression; however the interval of conductivity corresponds to typical values of semiconductor materials.



## ÍNDICE

RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
INTRODUCCIÓN .....	viii
OBJETIVO.....	x
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	x
HIPÓTESIS.....	x
1. FUNDAMENTOS .....	1
1.1 Partículas.....	1
1.2 Formas de partículas .....	1
1.3 Partículas derivadas de pirrol.....	2
1.4. Plasma.....	4
1.4.1 Plasmas de alta energía .....	5
1.4.2 Plasmas de baja energía .....	6
1.5 Polimerización por plasma de descargas luminiscentes .....	7
1.6 Mecanismos de polimerización por plasma.....	9
1.7 Técnicas de caracterización .....	11
1.7.1 Espectro electromagnético .....	11
1.7.2 Espectroscopía infrarroja .....	12
1.7.3 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X.....	14
1.7.4 Microscopía electrónica de barrido.....	15
1.7.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	16
1.7.6 Conductividad eléctrica .....	17
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
2.1 Síntesis por plasma de partículas derivadas de pirrol .....	20
2.2 Caracterización de partículas de polipirrol .....	22
2.2.1 Espectroscopía infrarroja .....	22
2.2.2 Espectroscopía fotelectrónica de rayos X.....	22
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido.....	22
	vii



2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión.....	23
2.2.5 Conductividad eléctrica.....	23
3. RESULTADOS.....	25
3.1 Partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma.....	25
3.2 Análisis estructural.....	26
3.2.1 Grupos químicos funcionales.....	26
3.2.2 Estados energéticos atómicos superficiales .....	29
3.3 Análisis morfológico.....	37
3.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	37
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	38
3.3.2.1 Partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma.....	38
3.3.2.2 Partículas de polipirrol comercial .....	39
3.4 Distribución de tamaño de partícula .....	40
3.5 Conductividad Eléctrica.....	41
3.5.1 Polipirrol comercial.....	41
3.5.2 Partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma.....	45
4. CONCLUSIONES .....	49
REFERENCIAS.....	50
Anexo 1 .....	54
Anexo 2 .....	58
Anexo 3 .....	71





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Algunas formas de partículas. ....	2
Figura 1.2. Estados de la materia, agua. a) sólido, b) líquido, c) gaseoso, d) plasma.....	4
Figura 1.3. Plasmas: a) sol, b) lámpara fluorescente. ....	5
Figura 1.4. Plasma de aire por descarga inductiva luminiscente. ....	6
Figura 1.5. Tipos de cadena de polímeros: a) lineal, b) ramificada, c) red interconectada . ....	7
Figura 1.6. Acoplamiento a) resistivo, electrodos en el interior; b) capacitivo, electrodos en el exterior; c) inductivo, bobina en el exterior. ....	8
Figura 1.7. Fragmentación inicial de moléculas a) eliminación de H, b) ruptura de enlaces C-C . ....	9
Figura 1.8. Mecanismo general de polimerización por plasma . ....	10
Figura 1.9. Esquema de polimerización por plasma de pirrol . ....	11
Figura 1.10. Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier. ....	13
Figura 1.11. Esquema de reflectancia total atenuada. ....	13
Figura 1.12. Esquema de un espectrofotómetro XPS. ....	15
Figura 1.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. ....	16
Figura 1.14. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. ....	17
Figura 1.15. Representación de un sólido con las variables para el cálculo de conductividad.....	18
Figura 1.16. Diagrama de compactación mecánica de partículas. ....	19
Figura 2.1. Diagrama de flujo del desarrollo del trabajo de investigación. ....	20
Figura 2.2. Diagrama del reactor de síntesis. ....	21
Figura 2.3. Arreglo experimental para medir resistencia eléctrica. Medidor de inductancia, capacitancia y resistencia (LCR). ....	23
Figura 3.1. Síntesis de partículas por plasma derivadas de pirrol a 120 W. ....	25
Figura 3.2. Masa promedio de partículas por plasma derivadas de pirrol, incertidumbre del 50%.....	26
Figura 3.3. Espectro infrarrojo de partículas derivadas de pirrol sintetizadas a a) 40 W, b) 80 W y c) 120 W, d) polipirrol, e) pirrol marca Aldrich usando la técnica ATR. ....	28
Figura 3.4. Estructura de polipirrol a) lineal, b) entrecruzado. ....	28
Figura 3.5. Espectro amplio de XPS de las partículas de polipirrol sintetizado por plasma a a) 40, b) 80, c) 120 W. ....	29



Figura 3.6. Ilustración de la estructura de polipirrol entrecruzado: a) sin oxidar y sin rompimiento de anillos, b) oxidado y con rompimiento de anillos. .... 31

Figura 3.7. Distribución de energía del orbital C1s de las partículas derivadas de pirrol a a) 40, b) 80, c) 120 W. .... 33

Figura 3.8. Distribución de energía del orbital N1s de las partículas derivadas de pirrol a a) 40, b) 80, c) 120 W. .... 35

Figura 3.9. Distribución de energía del orbital O1s de las partículas derivadas de pirrol a a) 40, b) 80, c) 120 W. .... 37

Figura 3.10. Imagen MET de la morfología interna de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a a) 40, b) 80, c) 120 W. .... 38

Figura 3.11. Imagen MEB de la morfología de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a a) 40, b) 80, c) 120 W. .... 39

Figura 3.12. Morfología de polipirrol comercial. Imagen MEB a a) 500, b) 10000 aumentos. .... 40

Figura 3.13. Distribución de diámetro de partículas sintetizadas a a) 40, b) 80, c) 120 W. .... 41

Figura 3.14. Conductividad de polipirrol Aldrich a diferentes masas. .... 42

Figura 3.15. Comparación de dos pruebas de a) conductividad, b) resistencia eléctrica de polipirrol Aldrich. .... 44

Figura 3.16. Conductividad y resistencia eléctrica de PPy, 0.8 cm corresponde a la altura inicial cuando el polvo no está compactado y la línea punteada alrededor del umbral de compactación (0.2 cm) separa la etapa II. .... 45

Figura 3.17. Conductividad de las partículas de PPy a a) 40, b) 80, c) 120 W, incertidumbre promedio del 26-67%. .... 46

Figura 3.18. Imágenes de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas a a) 40, b) 80, c) 120 W, después del proceso de compactación. .... 47

Figura 3.19. Esquema de movilidad de cargas eléctricas en polípirrol lineal. .... 47

Figura 3.20. Esquema de movilidad de cargas eléctricas en polipirrol entrecruzado. .... 48



## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los plasmas han sido utilizados como una técnica alternativa para la modificación de superficies, formación de recubrimientos, dopaje de materiales y síntesis de polímeros, entre otros usos. Debido a que las reacciones químicas en el plasma son promovidas sin la intervención de otros agentes químicos diferentes al monómero de partida, algunos polímeros sintetizados por plasma han mostrado ser biocompatibles con los tejidos medulares en lesiones de corte total de médula <sup>[1,2]</sup>.

En la familia de polipirroles, los sintetizados por plasma son complejas estructuras de red de aminas originadas por colisiones de las moléculas de pirrol con partículas del plasma. Como efecto de las colisiones, los anillos de pirrol se deshidrogenan parcialmente formando fragmentos y/o radicales que para neutralizarse forman enlaces dobles y/o estructuras entrecruzadas. El entrecruzamiento intenso en estas condiciones produce superficies curvadas que pueden originar pequeñas partículas cuasi esféricas del polímero.

El transporte de cargas eléctricas en polipirrol es debido a la estructura electrónica conjugada de anillos de pirrol, que dispuestas en unidades consecutivas producen cadenas largas con segmentos electrónicos conjugados. En estructuras formadas con combinaciones aleatorias de aminas se puede reducir la capacidad de transferencia de carga debido a la disminución de segmentos conjugados de anillos.

En este trabajo se estudia la síntesis y caracterización de partículas derivadas de pirrol con capacidad de transferir cargas eléctricas para su posible aplicación a lesiones parciales de médula espinal. Se utilizará polimerización por plasmas de baja energía para obtener partículas cuasi esféricas, que por su tamaño puedan inyectarse en la zona de la lesión.

Este trabajo está organizado en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se menciona una breve introducción a las partículas derivadas de pirrol enfocándose en los polímeros sintetizados por plasma y una explicación breve del plasma y las técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo 2 se describen los métodos experimentales empleados para la síntesis y caracterización de las partículas. Los datos obtenidos y su análisis en relación con los objetivos del trabajo se presentan en el tercer capítulo y en el último se presentan las conclusiones de la investigación realizada. Se incluyen dos anexos. En el anexo 1 y 2 se incluyen un artículo enviado y otro publicado, producto de este proyecto de investigación. El anexo 3



## *Formación de partículas por plasma derivadas de pirrol*



incluye gráficas del comportamiento óhmico del polipirrol marca Aldrich que se usó como comparación de la conductividad eléctrica de las partículas.



## **OBJETIVO**

Estudiar la formación de partículas derivadas de polímeros de pirrol sintetizadas por plasmas con capacidad de transferir cargas eléctricas.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1 - Estudiar las condiciones de polimerización de partículas derivadas de pirrol por plasma.
- 2 - Evaluar la influencia de la potencia aplicada en la cantidad y tamaño de material obtenido.
- 3 - Caracterizar los materiales por medio de espectroscopía infrarroja (IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y conductividad eléctrica.

## **HIPÓTESIS**

Con la síntesis de polímeros derivados de pirrol por plasma, se pueden obtener partículas con capacidad de transferir cargas eléctricas.



# CAPÍTULO 1

## FUNDAMENTOS

### 1.1 Partículas

Una partícula es un cuerpo tridimensional con propiedades homogéneas <sup>[3]</sup>. El tamaño de las partículas se puede obtener a través de su anchura, longitud, espesor o diámetro, este último en el caso de partículas esféricas o cilíndricas. Existen varias técnicas para obtener el tamaño de partícula como son el tamizado, sedimentación, métodos acústicos, dispersión de luz, difracción de rayos X, difracción láser y fisiorción de nitrógeno, entre otras <sup>[3]</sup>. Algunas técnicas se aplican a intervalos de tamaños de partícula específicos y otras no permiten elucidar la forma de las partículas. La microscopía es una técnica básica de medición y observación de tamaño y forma de las partículas.

### 1.2 Formas de partículas

La forma de las partículas puede ser descrita en términos cualitativos. Las partículas redondeadas son aquellas en las que sus aristas no tienen ángulos agudos. Las partículas que carecen de simetría son aquellas que tienen forma irregular. Las partículas esféricas tienen radio igual en cualquier dirección. Las partículas cilíndricas son aquellas cuyo diámetro a lo largo de una longitud dada tiene variaciones pequeñas o nulas. Las partículas fibrosas son aquellas que tienen diámetro varias veces menor respecto a su longitud y superficies curvas. Los agregados son el conjunto de varias partículas. Algunas formas de partículas se muestran en la Figura 1.1. Generalmente, el tamaño y forma de agregación de las partículas están relacionados con sus aplicaciones, ya que influyen en propiedades como: densidad aparente, cohesión, conductividad eléctrica y área superficial, entre otras <sup>[3,4]</sup>.

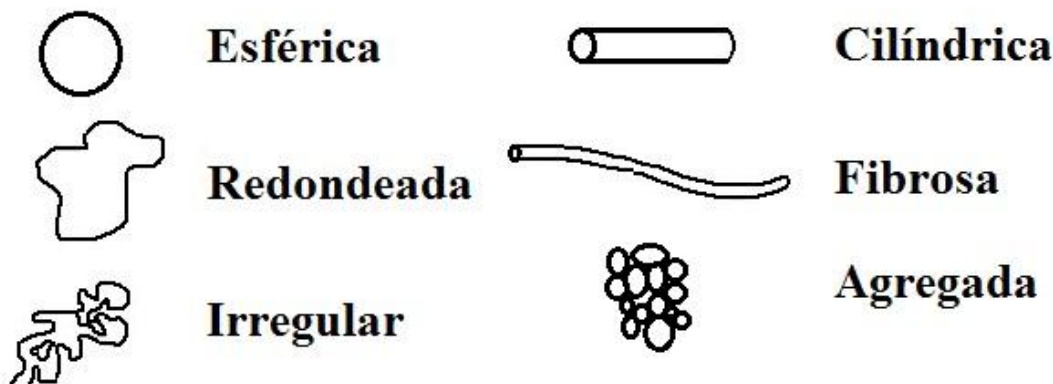


Figura 1.1. Algunas formas de partículas.

### 1.3 Partículas derivadas de pirrol

El pirrol es un líquido color acre parcialmente soluble en agua con fórmula molecular  $C_4H_5N$  (heterociclo:  $-CH=CH-CH=CH-NH-$ ) y peso molecular de 67.1 g/mol. A 1 bar su punto de ebullición está en el intervalo de 129-131°C. Su densidad y presión de vapor a 20°C es 0.976 g/cm<sup>3</sup> y 0.01 bar, respectivamente. El pirrol tiene una estructura plana pentagonal, en la cual cada átomo del anillo presenta hibridación  $sp^2$  con sustitución electrofílica predominante en la posición C2 y C5.

El polipirrol (PPy) presenta gran estabilidad química, no es tóxico y puede ser sintetizado por métodos químicos, electroquímicos y por plasma, entre otros. Los polímeros en general tienen propiedades que dependen de su peso molecular. Entre las aplicaciones del polipirrol se encuentran: el uso en dispositivos electrónicos, crecimiento celular, membranas purificadoras y como sensor de gases y pH [3,5-8]. En forma de nanopartículas, el PPy ha sido sintetizado por varias técnicas como: plasma, electropolimerización, polimerización química, sol-gel y emulsión. Por ejemplo, Yang y colaboradores [9] estudiaron nanopartículas de polipirrol preparadas por plasmas de Ar como portador. Las nanopartículas así obtenidas a 5 W tenían la forma de esferas, a 10 W de barras y a 20 W de fragmentos de película. Los autores consideran que el material obtenido podría ser útil en ingeniería de tejidos y bioelectrónica. Usando también plasmas de Ar, Cao y colaboradores [10] estudiaron la relación de los anillos aromáticos como precursores de nanopartículas esféricas de centro hueco. Paosawatyanong y colaboradores [11] sinteti-



zaron por plasma películas de polipirrol y polipirrol con yodo encontrando partículas cuasi esféricas en la superficie del polímero sintetizado a voltajes mayores de 1100 V.

Un método común para obtener nanocables es sintetizar polímeros dentro de la estructura de otro material para controlar la geometría y dimensión final de las partículas. Un nanocable es un conjunto de estructuras de tamaño lateral limitado y un tamaño longitudinal sin restricciones. La nanoestructura se forma en los huecos del material que actúa como plantilla. Empleando este método se electropolimerizaron pirrol y poliácido de etilo en fase líquida obteniendo cables de 600 nm de diámetro y hasta 300000 nm de longitud <sup>[12]</sup>.

Por otro lado, polimerización por microemulsión fue empleada para obtener nanopartículas esféricas (60-90 nm) de polipirrol y peroxidisulfato de amonio con conductividad de hasta 61.9 S/cm <sup>[13]</sup>. Shi y colaboradores <sup>[14]</sup> obtuvieron materiales nanoestructurados de polipirrol con ácido láctico sintetizados por emulsión en tamaños entre 50 y 200 nm. Gupta y colaboradores <sup>[15]</sup> sintetizaron nanopartículas de polipirrol vía emulsión usando peroxidisulfato de amonio como oxidante y bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante. Sus resultados muestran que a concentraciones de 0.1 M de surfactante se forman aglomerados de nanopartículas con tamaños de aproximadamente 20 nm.

Usando técnicas por plasma, Wang y colaboradores <sup>[16]</sup> realizaron una comparación de polipirrol sintetizado por plasmas y químicamente. En el polipirrol sintetizado vía química obtuvieron partículas con tamaños de 100 a 500 nm que forman agregados de tamaños aleatorios. Los autores usaron plasma de Ar para sintetizar polipirrol durante 5 min a potencias de 5, 20 y 35 W, determinando que conforme incrementa la potencia de síntesis las películas presentan superficie lisa pero a 35 W de potencia se observa la aparición de burbujas.

En la síntesis química de polipirrol usando como oxidante cloruro férrico anhidro y como solventes agua, dietil éter y acetonitrilo, Noh y colaboradores <sup>[17]</sup> muestran que el polipirrol sintetizado empleando agua como solvente se obtiene en forma de partículas con tamaños menores a 1000 nm y con conductividad eléctrica de 1.25 S/cm, mientras que con los otros solventes el material incrementa su conductividad conforme las partículas forman superficies más rugosas. Geng y colaboradores <sup>[18]</sup> sintetizaron químicamente polipirrol y obtuvieron partículas con tamaños entre 150 y 500 nm.

Algunos autores han sintetizado materiales compuestos de polipirrol con compuestos inorgánicos. Khan y colaboradores <sup>[19]</sup> sintetizaron nanocompositos de polipirrol con fosfato de titanio zirconio





(PPy-ZTP) con tamaños entre 24.7 y 38 nm usando sol-gel. Por su parte Uygun y colaboradores [20], recubrieron partículas de  $\text{TiO}_2$  de 140 nm con técnicas de deposición química de fase vapor asistida por plasma atmosférico. Los autores obtuvieron partículas de  $\text{TiO}_2$  recubiertas e incrustadas en películas de polipirrol. Usando el método de polimerización química oxidativa in-situ se sintetizaron compuestos de monocapa auto ensamblada de atapulgita con polipirrol (SAM-ATP) obteniendo aglomeración de partículas de polipirrol sobre las fibras de SAM-ATP [21].

### 1.4. Plasma

La materia puede encontrarse en estado sólido, líquido, gas o plasma, Figura 1.2. La interacción que existe entre los átomos determina el estado al que pertenece la materia. En el estado sólido los átomos poseen altas fuerzas de atracción que los mantienen unidos con ordenamiento definido, Figura 1.2a. Al incrementar la energía interna de un sólido, la vibración de los átomos incrementa, alcanzando el estado líquido, Figura 1.2b. Si se incrementa la energía se alcanza el estado gaseoso de la materia, donde la cohesión entre moléculas vecinas es casi nula ya que se mueven libremente y no poseen ordenamiento definido, Figura 1.2c.

Al aumentar la energía de un gas, los átomos que lo componen pierden o ganan electrones formando un gas ionizado compuesto por electrones, aniones y cationes, conocido como plasma (Figura 1.2d). El 99% de la materia del universo se encuentra en estado de plasma.

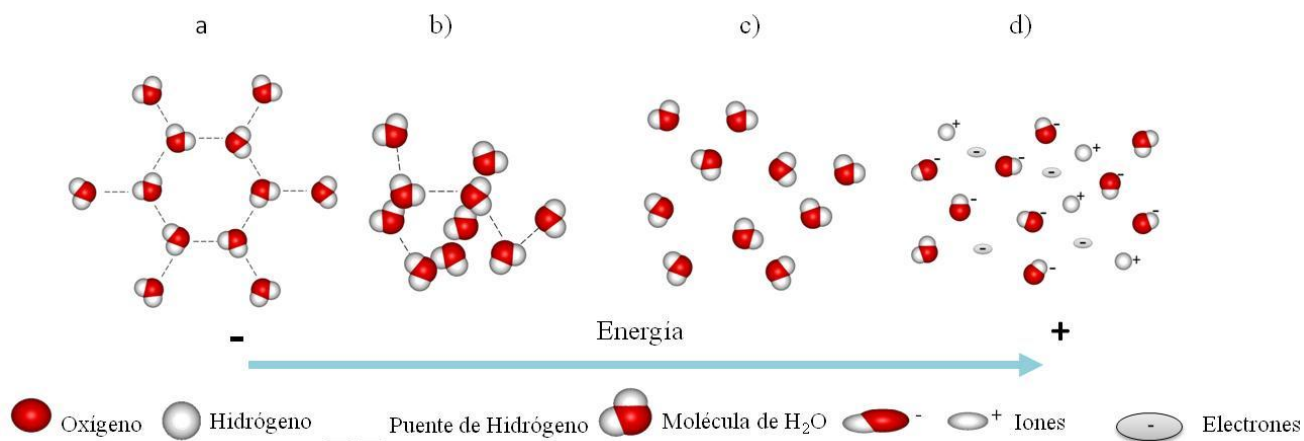


Figura 1.2. Estados de la materia, agua. a) sólido, b) líquido, c) gaseoso, d) plasma.



El plasma es la mezcla de moléculas, electrones e iones que forman un conjunto eléctricamente neutro capaz de conducir la electricidad. Se pueden encontrar plasmas naturales o artificiales. Las estrellas, nebulosas, los rayos, las auroras boreales y las llamas son algunos ejemplos de plasmas naturales, Figura 1.3a. Los plasmas artificiales pueden ser generados por el incremento de energía en la materia, ya sea térmica, química, nuclear, eléctrica y por combinaciones de ellas. Una de las maneras más utilizadas para producir plasmas es por descargas eléctricas <sup>[22]</sup>. Algunos ejemplos de plasmas artificiales son las descargas eléctricas de uso industrial y el interior de los tubos fluorescentes, Figura 1.3b.

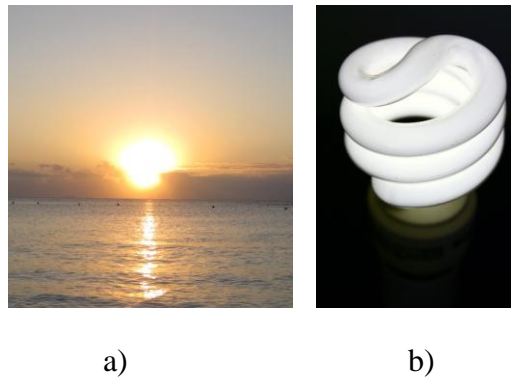


Figura 1.3. Plasmas: a) sol, b) lámpara fluorescente.

La distribución de energía cinética en las partículas puede dividir los plasmas en dos categorías: alta y baja energía. La alta energía involucra energía cinética similar en prácticamente todas las partículas ( $> 10$  eV), lo cual puede ser considerado como equilibrio térmico. Esto puede alcanzarse a temperaturas mayores a 100,000 K. En los plasmas de baja energía o en desequilibrio térmico, la energía cinética de las partículas es diferente, las partículas más ligeras se mueven más rápido que las más pesadas, tomando en cuenta la diferencia de masas con respecto a la de los electrones.

### 1.4.1 Plasmas de alta energía

En los plasmas de alta energía, la densidad de partículas es relativamente alta ( $> 10^{12}/\text{cm}^3$ ) y los choques inelásticos entre éstas son frecuentes, por lo que debido al intercambio de energía cinética llegan a estados de equilibrio. Estos plasmas se caracterizan por un alto grado de ionización (cercano al 100%) y energía promedio de electrones ( $T_e$ ) casi igual a la energía promedio de las moléculas del gas ( $T_g$ ),



mayor a 10 eV <sup>[23]</sup>. En el laboratorio y en la industria los plasmas de alta energía se generan principalmente por arcos eléctricos y se aplican en áreas como síntesis, fundido y recubrimiento.

### 1.4.2 Plasmas de baja energía

Los plasmas de baja energía son menos densos que los anteriores ( $10^9 - 10^{12} / \text{cm}^3$ ), por lo que los choques inelásticos entre partículas son menos frecuentes, resultando en periodos largos de desequilibrio energético. El grado de ionización es menor al 10%. La energía cinética de los electrones se encuentra entre 1 y 10 eV, siendo significativamente mayor, decenas de veces, la energía del resto de las partículas del gas <sup>[23]</sup>.

Los plasmas de baja energía pueden ser a <sup>[22]</sup>:

- Presión baja ( $10^{-2}$ - $10^2$  mbar): iniciados y sostenidos por corriente directa (DC), radiofrecuencia (RF) o microondas (MW). Los plasmas por descargas luminiscentes (Figura 1.4) son los más representativos. Algunas aplicaciones de estos plasmas son: síntesis, funcionalización y modificación superficial, cambios de conductividad eléctrica e hidrofilia, así como la síntesis de películas delgadas sobre superficies poliméricas, metálicas y/o cerámicas y la modificación de las propiedades mecánicas de éstas <sup>[22-32]</sup>.
- Presión atmosférica ( $\sim 10^3$  mbar): son descargas eléctricas parciales que ocurren sólo en la región cercana a los electrodos. Pueden ser iniciados y sostenidos por corriente alterna (AC), DC o alta frecuencia (HF). Las más representativas son las descargas de barrera dieléctrica y corona. Entre las aplicaciones de este tipo de plasma se encuentran: modificación de propiedades mecánicas de metales, esterilización de superficies, medios biológicos y agua, tratamientos médicos de piel y mucosas, eliminación de algunos gases contribuyentes del efecto invernadero y síntesis y modificación superficial de polímeros <sup>[22,28,33,34]</sup>.



Figura 1.4. Plasma de aire por descarga inductiva luminiscente.



## 1.5 Polimerización por plasma de descargas luminiscentes

La polimerización es el proceso donde moléculas de alto peso molecular o polímeros se forman a partir de moléculas de bajo peso molecular o monómeros. La variedad de asociación de los monómeros participantes puede originar cadenas lineales (Figura 1.5a), ramificadas (Figura 1.5b) o redes interconectadas (Figura 1.5c) que son determinantes en las propiedades del polímero y en sus aplicaciones.

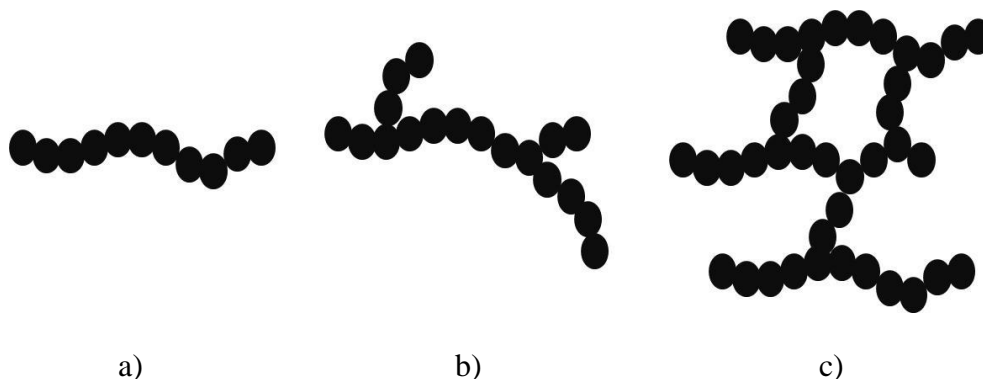


Figura 1.5. Tipos de cadena de polímeros: a) lineal, b) ramificada, c) red interconectada <sup>[30]</sup>.

La polimerización por plasma es una técnica que se lleva a cabo en fase gaseosa. Los materiales obtenidos están libres de impurezas asociadas a iniciadores o catalizadores de las reacciones químicas debido a que no son necesarios para que se lleve a cabo la polimerización <sup>[1]</sup>. Los polímeros por plasma no están descritos por el concepto de unidad estructural repetitiva consecutiva como lo son los polímeros lineales convencionales. Sin embargo a lo largo de la cadena se pueden encontrar unidades estructurales repetitivas. Por lo tanto, los polímeros sintetizados por plasma tienen composición y propiedades fisicoquímicas diferentes a los sintetizados por mecanismos de polimerización convencionales <sup>[32]</sup>. Con esta técnica, los polímeros se obtienen en película o partículas, dependiendo de las condiciones de polimerización.

Las películas poliméricas pueden ser sintetizadas desde unos cuantos angstroms hasta varios micrómetros de espesor sobre una gran variedad de superficies de diferente naturaleza, cerámicos, metales o polímeros. Además, es posible la formación de polímeros con grados diferentes de entrecruzamiento y ramificación. Adicional a la formación de películas, es posible obtener material en polvo en el cual la



característica más importante es que está constituido por partículas individuales o agregados de partículas con tamaño que puede variar desde nanómetros hasta micrómetros.

En 1972, Liepins y Sakaoku <sup>[23]</sup> fueron los primeros en reportar la generación de polvos por descargas luminiscentes. Ellos mencionan que para una formación eficiente de polvo, las variables en las que se debe de centrar la atención son el tipo de monómero, la presión parcial del monómero en el sistema, tipo de gas inerte usado y el diseño del reactor de polimerización. Indican que los monómeros más eficientes en la conversión a polvo son los hidrocarburos aromáticos. Proponen que la formación de polvos requiere una presión de operación mayor a 0.8 mbar <sup>[23]</sup>.

Los plasmas de descarga luminiscente son de baja energía (1-10 eV) y pueden ser iniciados y sostenidos a presiones bajas (menores a 1 mbar) por descargas eléctricas de CD, RF o MW. El nombre luminiscente se debe a la luminosidad que producen los fotones originados por los electrones desplazados de sus órbitas o liberados durante las colisiones de los átomos. En la generación de plasmas de descargas luminiscentes, el campo eléctrico generador puede aplicarse a través de acoplamiento resistivo, capacitivo, inductivo, o sus combinaciones, ver Figura 1.6. En acoplamientos resistivos, los electrodos que están en contacto con el gas generan un campo eléctrico por la aplicación externa de diferencias de potencial. El gas actúa como una resistencia eléctrica al paso de la corriente, Figura 1.6a. En acoplamientos capacitivos el dieléctrico lo forma el gas de trabajo junto con otros elementos, los electrodos se colocan en el exterior formando una especie de capacitor, Figura 1.6b. En acoplamientos inductivos, las descargas eléctricas se inducen por medio de bobinas colocadas en el exterior del reactor que generan un campo electromagnético en el interior debido al flujo de electrones que pasa por la bobina, Figura 1.4 y 1.6c.

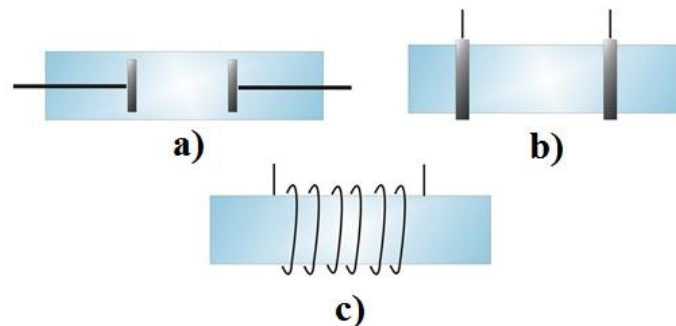


Figura 1.6. Acoplamiento a) resistivo, electrodos en el interior; b) capacitivo, electrodos en el exterior; c) inductivo, bobina en el exterior.



Las descargas luminiscentes usadas a nivel laboratorio e industrial convencionalmente se distinguen por las siguientes características <sup>[23]</sup>:

Energía de los electrones	≈1-10 eV
Densidad electrónica	≈10 <sup>9</sup> -10 <sup>12</sup> /cm <sup>3</sup>
Energía suministrada	5-1000 W
Frecuencia	13.6 MHz, CD
Presión	0.1 a 1.0 mbar

### 1.6 Mecanismos de polimerización por plasma

Tomando en cuenta que en las condiciones energéticas de las partículas en un plasma, cada átomo de los monómeros es susceptible de formar radicales e ionizarse, los mecanismos de polimerización pueden ser muy variados. Sin embargo, se puede dibujar de manera genérica el siguiente proceso: formación de radicales con los átomos de menor energía de enlace, principalmente con los átomos enlazados con hidrógeno y recombinación de los radicales formados.

Debido a que los hidrocarburos están constituidos principalmente de hidrógenos, la polimerización por plasma puede llevarse a cabo por eliminación de átomos primordialmente de hidrógeno (Figura 1.7a) y/o ruptura de enlaces C-C (Figura 1.7b), puede formar radicales (Mi') y biradicales ('Mk') que posteriormente al recombinarse los radicales o radicales con moléculas del monómero, formarán moléculas largas, con o sin radicales (Figura 1.8) <sup>[32,35]</sup>. Las moléculas largas neutras pueden ser activadas por el plasma generando mono o biradicales que se recombinaran durante el proceso de polimerización.

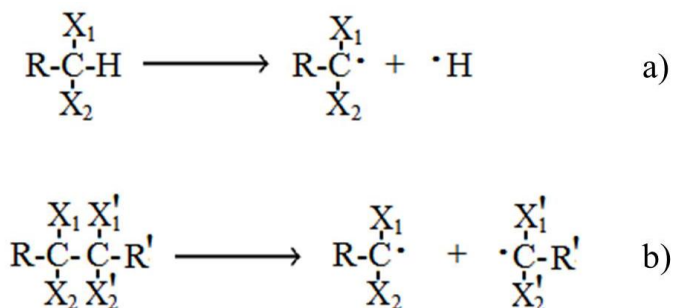


Figura 1.7. Fragmentación inicial de moléculas a) eliminación de H, b) ruptura de enlaces C-C <sup>[32]</sup>.

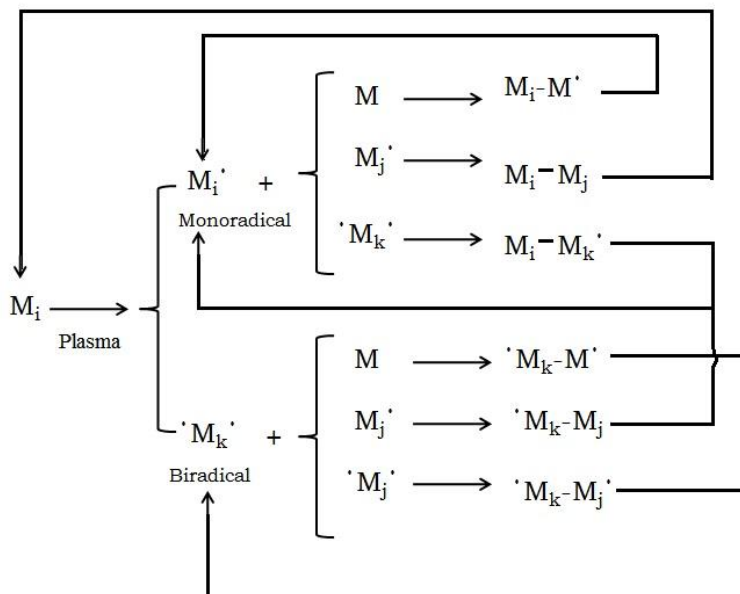


Figura 1.8. Mecanismo general de polimerización por plasma [32].

En la Figura 1.9 se presenta un esquema de la posible polimerización genérica por plasma de polímeros derivados de pirrol. Al aplicar descargas eléctricas, los monómeros (Figura 1.9a) colisionan con los electrones y forman aniones, cationes y/o radicales libres (Figura 1.9b) que reaccionan entre sí formando el polímero. La diversidad de radicales libres, iones y moléculas que se forman en el plasma origina una gran variedad de partículas reactivas generando muchas rutas de recombinación de productos (Figura 1.9c). Para que adicionalmente se produzcan partículas en la polimerización, se requiere que el polímero contenga el menor número posible de átomos de hidrógeno y que haya un entrecruzamiento intenso, para que se produzcan superficies curvadas.

En un trabajo previo se estudio la obtención de partículas de polipirrol sintetizadas y dopadas por plasma a 40-100 W [36], sin embargo los efectos energéticos relacionados con el control de tamaño de partícula durante la síntesis de polipirrol por esta técnica no han sido estudiados en detalle. Por lo que en este trabajo se realiza un estudio sobre la influencia de la energía aplicada en la generación de partículas derivadas de pirrol.

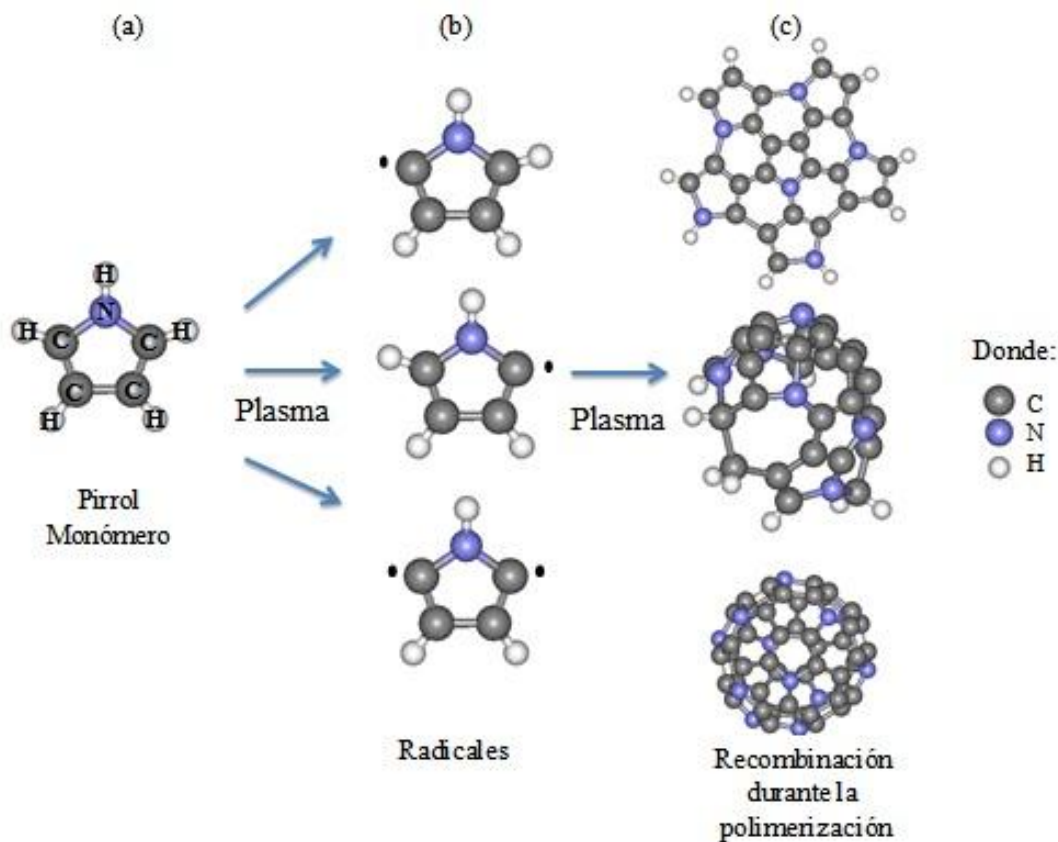


Figura 1.9. Esquema de polimerización por plasma de pirrol <sup>[36]</sup>.

## 1.7 Técnicas de caracterización

### 1.7.1 Espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas abarcan un intervalo amplio de longitudes de onda ( $\lambda$ ) desde fracciones de Angstroms hasta varios metros y se pueden describir en términos de esta longitud, su frecuencia ( $\nu$ ), número de onda ( $\bar{\nu}$ ) y/o energía (E). La distribución de las ondas electromagnéticas está relacionada en regiones de longitudes de onda que reciben nombres como infrarroja, visible, rayos X, etc (ver Tabla 1.1).





Tabla 1.1. Regiones del espectro electromagnético <sup>[37]</sup>.

Regiones electromagnéticas	Longitud de onda $\lambda$ (m)	Frecuencia $\nu$ (s <sup>-1</sup> )	Número de onda $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Energía E (eV)
Rayos Gamma	$>10^{-9}$	$>10^{17}$	$>10^7$	$>10^3$
Rayos X	$10^{-9}$ - $10^{-8}$	$10^{17}$ - $10^{16}$	$10^7$ - $10^6$	$10^3$ - $10^2$
UV	$10^{-8}$ - $4 \times 10^{-7}$	$10^{16}$ - $7.5 \times 10^{14}$	$10^6$ - $2.5 \times 10^4$	$10^2$ -3.1
VIS	$4 \times 10^{-7}$ - $7 \times 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14}$ - $4.3 \times 10^{14}$	$2.5 \times 10^4$ - $1.43 \times 10^4$	3.1-1.8
Infrarrojo	$7 \times 10^{-7}$ - $10^{-3}$	$4.3 \times 10^{14}$ - $10^{11}$	$1.4 \times 10^4$ -10	$1.8 \cdot 10^{-3}$
Microondas	$10^{-3}$ -1	$10^{11}$ - $10^8$	$10^1$ - $10^{-2}$	$10^{-3}$ - $10^{-6}$
Radiofrecuencia	$<1$	$<10^8$	$<10^{-2}$	$<10^{-6}$



### 1.7.2 Espectroscopía infrarroja

La materia está compuesta por moléculas con movimientos vibracionales entre átomos capaces de absorber energía electromagnética, si está incide con la frecuencia necesaria para acoplarse a esos movimientos vibracionales. Esta frecuencia está en la región del infrarrojo medio para sistemas binarios atómicos de compuestos orgánicos y comprende el intervalo de número de onda entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda=2.5$ - $25 \mu\text{m}$ ) <sup>[3,38,39]</sup>. Así pues, la espectroscopía infrarroja (IR) se usa para identificar a los grupos funcionales binarios que componen a los materiales sólidos, líquidos y gaseosos.

Los espectrómetros cuentan genéricamente con: emisor de haz, interferómetro, sistema de enfoque, detector y sistema de adquisición y procesamiento de datos, ver Figura 1.10. El emisor produce (Figura 1.10a) un haz de radiación infrarroja hacia el interferómetro (Figura 1.10b), donde el haz se divide y recombina para incidir en la muestra (Figura 1.10c). Dependiendo de la técnica empleada, el material puede transmitir o reflejar el haz. Dentro de la muestra, las longitudes de onda de la radiación infrarroja que corresponden con los movimientos vibracionales de las respectivas moléculas se absorben, mientras que las que no, se envían a un detector (Figura 1.10d) para graficar la cantidad de radiación infrarroja no absorbida, conocido como interferograma (Figura 1.10e). El analizador automáticamente transforma el interferograma en un espectro infrarrojo usando transformadas de Fourier (Figura 1.10f). Por lo tanto, un espectro infrarrojo es una gráfica de la intensidad del haz recibido (%T o A) contra número



de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y es el resultado de la interacción de la materia con la radiación infrarroja (Figura 1.10g).

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) es una técnica utilizada para obtener espectros infrarrojos de muestras opacas como fibras, películas, pastas, polvos y aquellas que presentan dificultad para ser analizadas por transmisión <sup>[40,41]</sup>. Esta técnica consiste en colocar la muestra sobre un cristal. Se incide un haz a un determinado ángulo, el cual penetra unos cuantos micrómetros en la muestra antes de reflejarse nuevamente en el cristal, el haz se refleja varias veces dentro del cristal antes de dirigirse al detector (Figura 1.11).

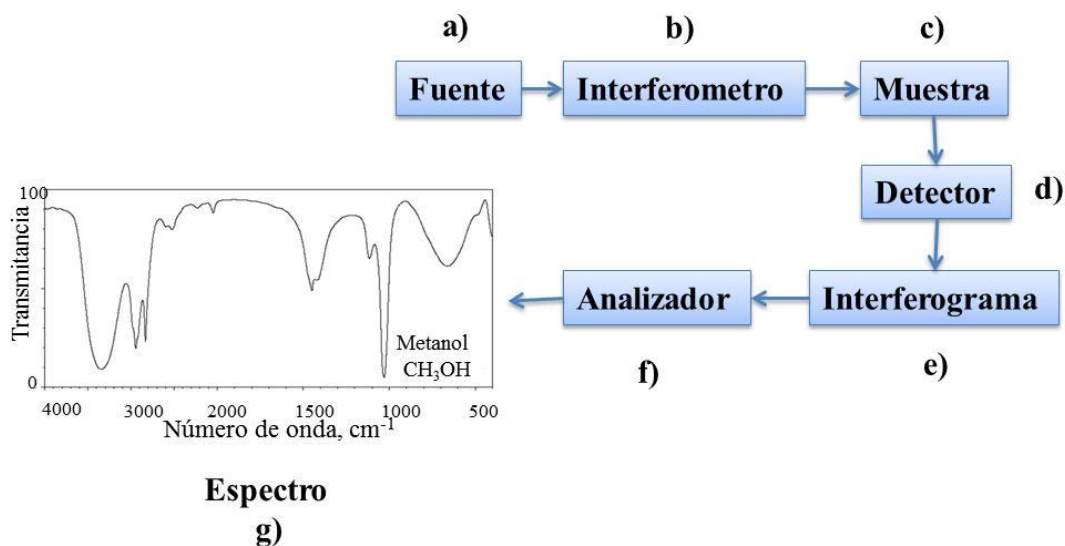


Figura 1.10. Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier.

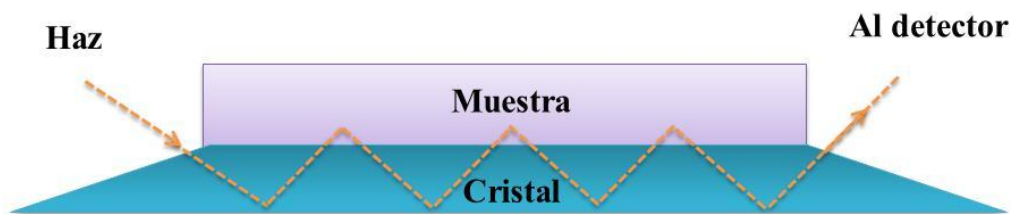


Figura 1.11. Esquema de reflectancia total atenuada.



### 1.7.3 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utiliza para estudiar los principales estados energéticos de los elementos que existen en la superficie de un material. La técnica XPS consiste en excitar, mediante un haz de rayos X, a los niveles electrónicos internos de los átomos para provocar la emisión de electrones que proporcionan información sobre la energía de ese nivel del átomo emisor. Los espectros XPS muestran la energía cinética (KE) o la energía de enlace con el núcleo atómico (BE) de los electrones expulsados. Ambas son características de los estados energéticos de los átomos.

Los componentes básicos de un espectrómetro XPS son la fuente de rayos X, el sistema de enfoque que determina el área de análisis, el sistema de vacío, el analizador de energía y el sistema de adquisición y procesamiento de datos. La fuente de rayos X emplea electrodos de Al y/o Mg, principalmente (Figura 1.12a) <sup>[42]</sup>.

El área de estudio depende de la geometría de la muestra y generalmente es menor a 0.5 mm de diámetro (Figura 1.12b). El sistema de vacío se utiliza para garantizar el libre recorrido de los fotoelectrones que salen de la muestra y que pueden ser detectados por el analizador, se manejan presiones entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  mbar (Figura 1.12c). El detector y analizador se encargan de recolectar (Figura 1.12d) y enviar al registrador la información para generar el espectro energético correspondiente (Figura 1.12e).

Los espectros XPS usualmente muestran la intensidad (cuentas/s) vs la energía de enlace con el núcleo atómico (eV) de los electrones expulsados (Figura 1.12f). Existen dos tipos de espectros: uno es el espectro amplio que barre todas las energías del espectro XPS, 0-1100 eV, comúnmente en incrementos de 1 eV; y los espectros detallados de cada elemento, cuyo intervalo puede ser de 10 a 30 eV con incrementos menores a 0.05 eV. El barrido del espectro amplio se usa para detectar a los elementos presentes en la superficie del material, excepto a los más ligeros, H y He; mientras que los espectros detallados se realizan con el propósito de identificar la distribución energética de cada elemento, la cual se asocia con su entorno químico.

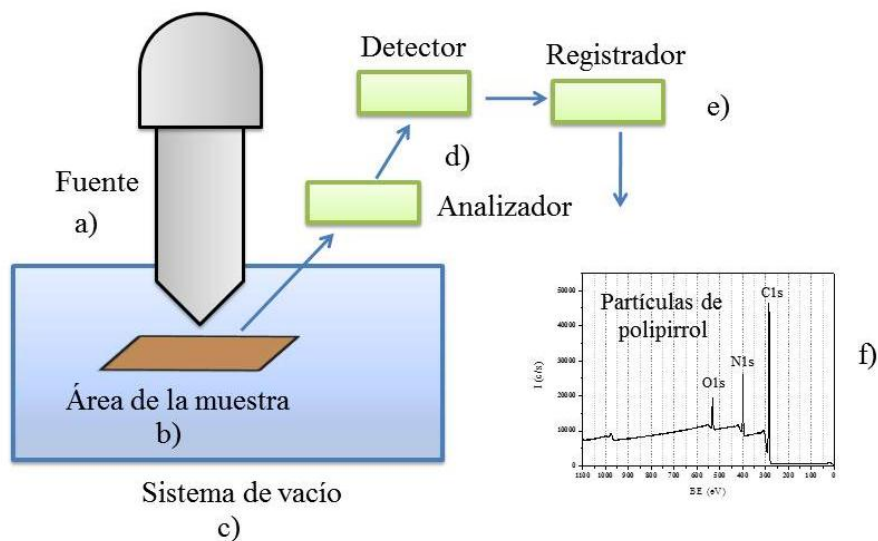


Figura 1.12. Esquema de un espectrofotómetro XPS.

### 1.7.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite la observación y caracterización morfológica y topográfica superficial de los materiales [3]. El proceso de operación de los microscopios electrónicos de barrido (Figura 1.13) es: la muestra se bombardea con electrones acelerados emitidos por una fuente de tungsteno o hexaboruro de lantano (Figura 1.13a). La intensidad de los electrones dispersados o retrodispersados por la superficie se usa para generar una imagen de alta resolución, (Figura 1.13b). El haz de electrones se mueve a lo largo y ancho sobre la región de la superficie de interés, lo que se conoce como barrido de la superficie. El rastreo programado de electrones (Figura 1.13c) genera la imagen de la superficie (Figura 1.13d).

Las principales ventajas de esta técnica son resoluciones mayores a 100 nm y preparación sencilla de muestras, que deben ser conductoras y soportar presiones bajas,  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mbar, sin evaporarse. Las muestras que no son conductoras se recubren con una capa de carbono u oro para reducir las cargas electrostáticas superficiales que desvían o alteran las señales electrónicas y/o que pueden llegar a dañar la superficie de la muestra con lo que la información obtenida puede ser errónea.

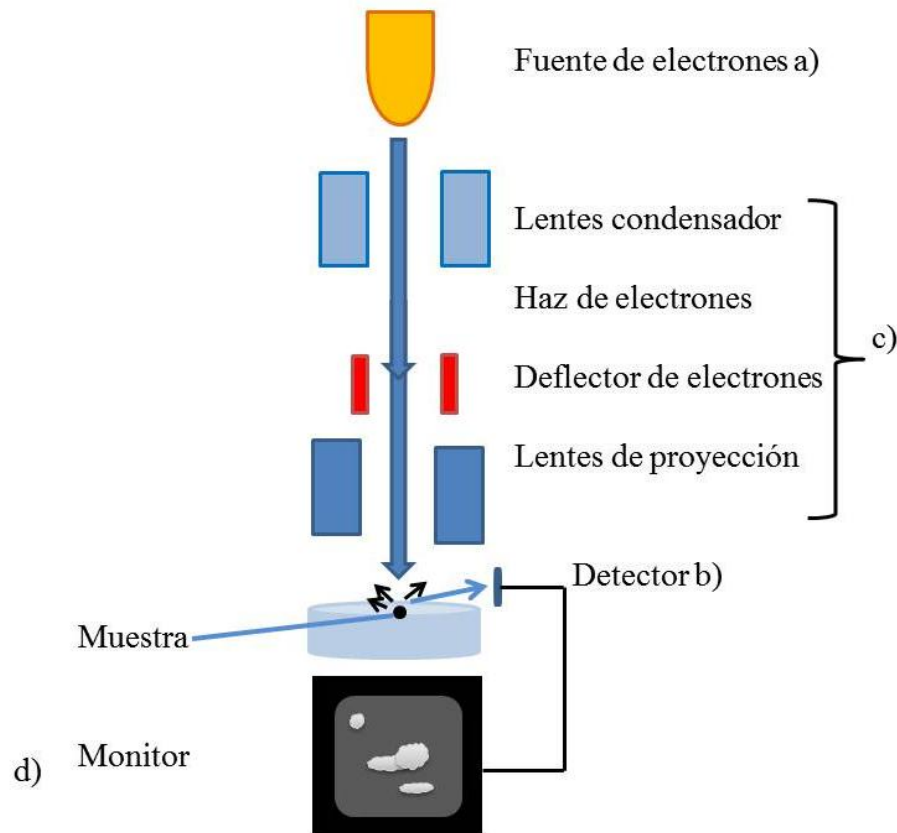


Figura 1.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

### 1.7.5 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una técnica para obtener imágenes del interior de la muestra a través de detectar los electrones transmitidos a través de ella (Figura 1.14a). Para que este proceso se pueda llevar a cabo, la muestra debe ser muy delgada, con grosor menor a 100 nm <sup>[3]</sup>. La intensidad de la señal transmitida se detecta y amplifica (Figura 1.14b) para formar la imagen (Figura 1.14c y d). Con esta técnica se puede obtener información estructural y química del material.

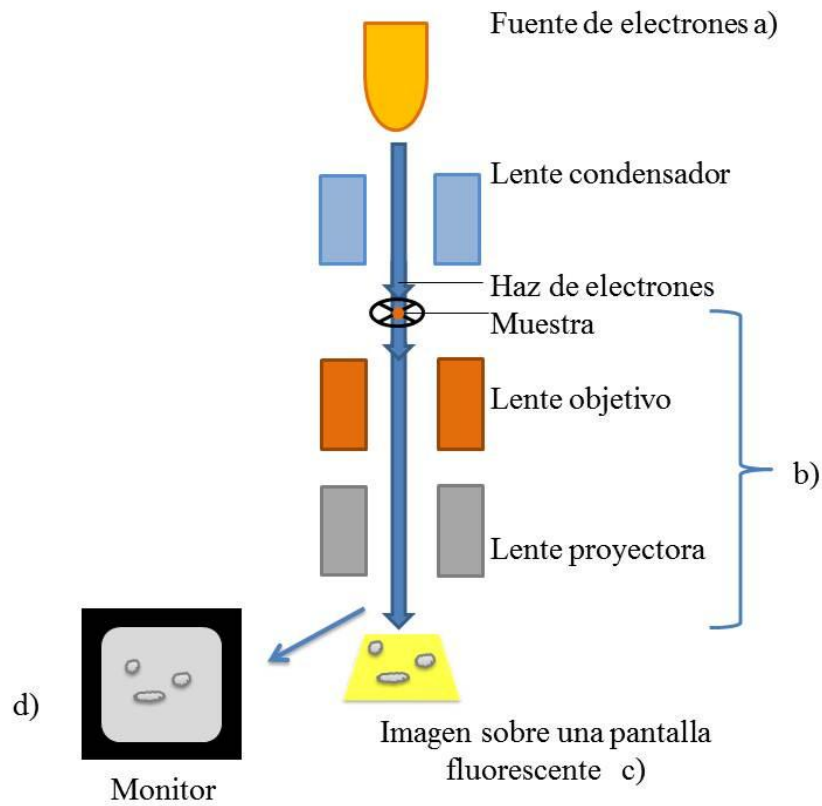


Figura 1.14. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

### 1.7.6 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material para permitir el paso de la corriente eléctrica a través de él y está relacionada con la carga, la densidad de carga y la movilidad del portador de carga mediante la ecuación (1) [43-45].

$$\sigma = \eta e \mu \quad (1)$$

Donde:

$\sigma$  = conductividad,  $1/(\Omega\text{cm})$  o  $\text{S/cm}$

$e$  = carga del portador,  $\text{C}$

$\mu$  = movilidad de carga del portador,  $\text{cm}^2/\text{Vs}$

$\eta$  = densidad de carga del portador,  $\text{cm}^{-3}$



Dependiendo de la capacidad para conducir la corriente eléctrica, los materiales se dividen en: conductores ( $>10^2$  S/cm), semiconductores ( $10^{-07}$ - $10^2$  S/cm) y aislantes ( $<10^{-07}$  S/cm), sin fronteras de delimitación absoluta entre esos tipos materiales <sup>[43-46]</sup>. La clasificación eléctrica por el valor de la conductividad es una primera aproximación para entender el comportamiento eléctrico de los materiales. Algunos ejemplos de materiales aislantes son teflón, polivinilcarbano, poliestireno, diamante, entre otros. La polianilina, polipirrol, politiofeno, silicio y germanio son ejemplos de semiconductores, mientras que los metales y algunos materiales dopados como el polipirrol y poliacetileno pueden llegar a la clasificación de conductores.

Experimentalmente, la conductividad eléctrica de un sólido puede ser calculada a partir de la ecuación (2) <sup>[44,45]</sup>, usando un esquema como el de la Figura 1.15.

$$\sigma = \frac{l}{RS} \tag{2}$$

Donde:

$\sigma$  = conductividad eléctrica,  $1/(\Omega \cdot \text{cm})$  ó S/cm

$l$  = longitud del material, cm

$R$  = resistencia eléctrica,  $\Omega$

$S$  = área de la sección transversal del material,  $\text{cm}^2$

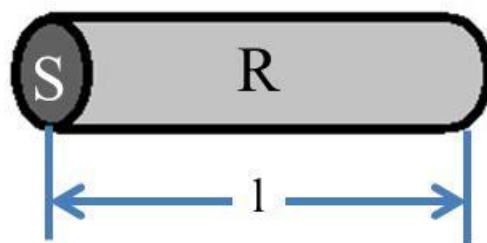


Figura 1.15. Representación de un sólido con las variables para el cálculo de conductividad.

En el caso de materiales particulados, para evaluar su conductividad eléctrica es necesario confinar al conjunto de partículas en un recipiente de dimensiones conocidas donde se tenga gran contacto entre

partículas. Se puede recurrir a compactar el material para incrementar ese contacto. En la Figura 1.16a se presenta un esquema de compactación, con poca carga el contacto entre las partículas es muy poco pero se incrementa conforme se compacta el material, ver Figura 1.16b. En la Figura 1.16c se puede observar que si se continúa aplicando carga sobre el sistema, las partículas logran mayor contacto entre ellas. El contacto entre las partículas puede depender de la forma, tamaño y acomodo de las partículas a medir. Si el conjunto está compuesto por partículas de diferentes formas y tamaños podría ocurrir que las partículas de menor dimensión se acomoden dentro de los espacios libres entre partículas grandes incrementando su contacto. 47, 48, 49

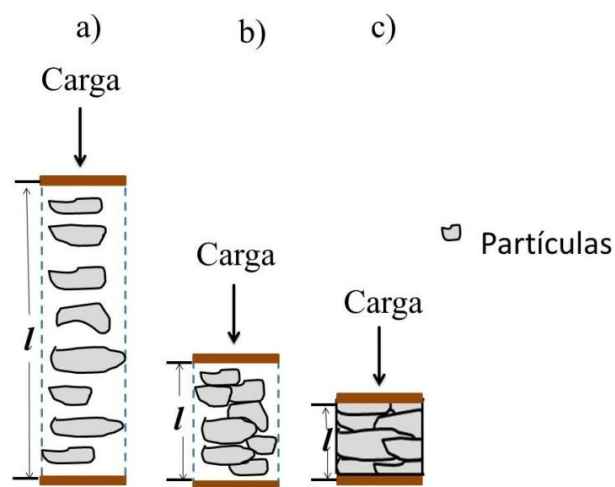


Figura 1.16. Diagrama de compactación mecánica de partículas.

En algunos trabajos se ha estudiado la conductividad eléctrica de polvos conductores principalmente en partículas de diferentes tipos de carbono <sup>[47,49]</sup>, describiendo el comportamiento eléctrico en términos de la presión ejercida <sup>[47,48]</sup>. Celzard presenta un estudio de la conductividad eléctrica en función de la altura de compactación y de la presión ejercida con formas heterogéneas de diferentes tipos de carbono, y proponen un esquema para determinar la conductividad efectiva del polvo en la columna a partir de la densidad aparente de los polvos sometidos a compactación, en estado no compactado y del material en forma de polvo <sup>[49]</sup>.





## CAPÍTULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de flujo del desarrollo de este trabajo de investigación, que posteriormente es detallado en las siguientes secciones.

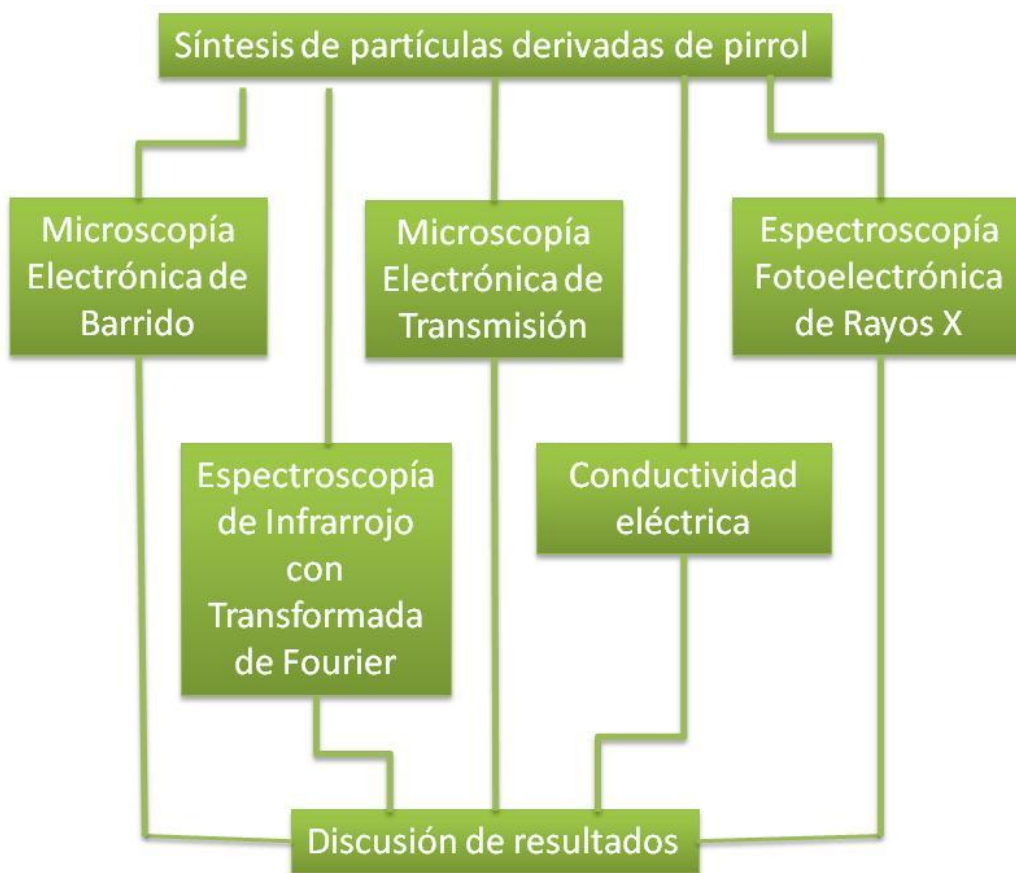


Figura 2.1. Diagrama de flujo del desarrollo del trabajo de investigación.

#### 2.1 Síntesis por plasma de partículas derivadas de pirrol

Las partículas derivadas de pirrol (PPy) se sintetizaron en un reactor tubular de vidrio de 25 cm de longitud y 9 cm de diámetro. Los componentes del reactor se muestran en el diagrama de la Figura 2.2. El reactor tiene bridas de acero inoxidable en los extremos con tres puntos de acceso donde se colocan,



Figura 2.2a, un medidor de presión tipo Pirani 945 MKS Instruments HPS™ Products y el sistema de vacío que consta de una bomba para vacío Alcatel Pascal 2015 C1 y un condensador Alcatel LNT 25 S enfriado con nitrógeno líquido, que tiene la función de condensar los derivados de la reacción antes de que lleguen a la bomba de vacío.

En el punto de acceso central se colocan electrodos de acero inoxidable con longitud de 21.5 cm y diámetro de 7 cm, Figura 2.2b, que se conectan a un generador de radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy, Figura 2.2c. La separación entre los electrodos es de 6 cm, aproximadamente.

El Pirrol (Aldrich 98%) se colocó en un recipiente hermético con volumen aproximado de 90 ml y se alimenta al reactor por otro punto de acceso. El recipiente cuenta con una válvula de alto vacío J. Young Sigma Aldrich con una salida de 6 mm de diámetro, Figura 2.2d. El monómero es líquido a condiciones atmosféricas pero debido a la expansión ocasionada por la diferencia de presión entre el contenedor y el reactor se introduce en fase gas.

El plasma para la síntesis de las partículas de PPy se generó con descargas a 13.6 MHz,  $10^{-1}$  mbar, potencias de 40, 80 y 120 W y tiempo de reacción de 180 min. La frecuencia de 13.56 MHz es una de las permitidas legalmente para investigación. El tiempo se fijó para evaluar la influencia de la variación de potencia en la formación de partículas derivadas de polipirrol. Las descargas eléctricas se iniciaron con el aire residual que había en el reactor.

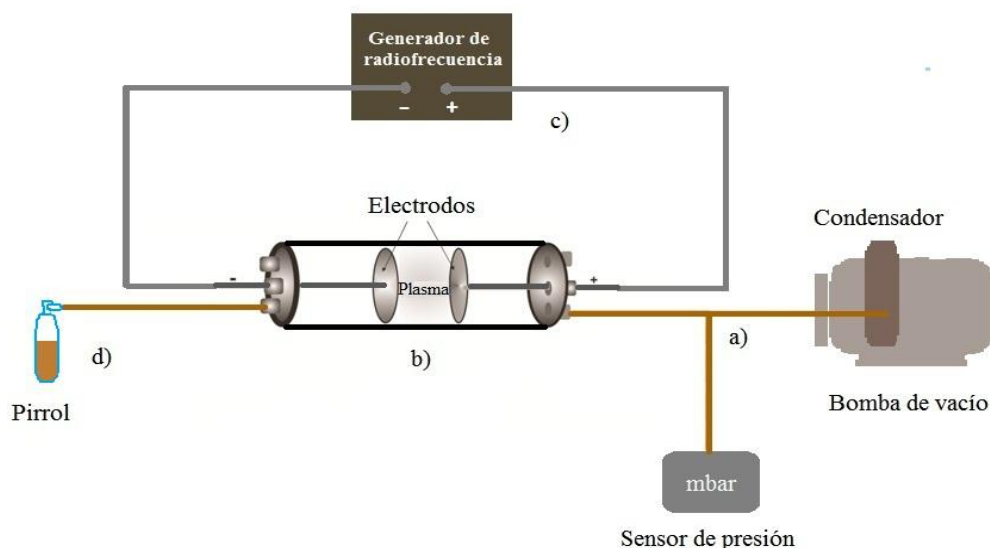


Figura 2.2. Diagrama del reactor de síntesis.



## **2.2 Caracterización de partículas de polipirrol**

El material se caracterizó por espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y conductividad eléctrica.

### **2.2.1 Espectroscopía infrarroja**

El análisis estructural de las partículas se realizó mediante espectroscopía infrarroja. Esta técnica se empleó para identificar las frecuencias de las bandas de absorción de la estructura de las partículas. Se utilizó el método de reflectancia total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Shimadzu Prestige-21 usando 32 barridos en el intervalo de absorción de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

El análisis de la estructura de la superficie de los materiales se realizó con un espectroscopio XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV) a 200 W. Se compensaron cargas electrostáticas en la muestra con un haz de iones Ar. El diámetro mayor del área de análisis fue de 0.4 mm. La presión inicial fue del orden de  $10^{-9}$  mbar para todas las muestras. La distribución energética de los orbitales fue ajustada usando curvas Gaussianas cuya anchura fue aplicada por medio de la variable FWHM (Full Width at Half Maximum) que se discute en la sección de resultados.

### **2.2.3 Microscopía electrónica de barrido**

Esta técnica se usó para estudiar la morfología y tamaño de las partículas de PPy. Se usó un microscopio JEOL JSM-5900LV, usando voltaje de aceleración de 15 kV y ampliificaciones entre 500X y 40000X. Las partículas se sometieron a frotis para dispersarlas. La superficie del material se recubrió con oro para que fuera conductora y así observar la morfología del material. Las partículas más representativas de cada micrografía fueron medidas con el programa de distribución libre Olympus Measure IT.



## 2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión

Se empleó un microscopio JEOL JEM 2100 F para estudiar la morfología interna y el tamaño de las partículas más pequeñas derivadas de pirrol. Las muestras se sometieron a baño sónico en etanol para dispersarlas y se colocó una gota de las partículas dispersadas sobre rejillas de cobre con soporte de Formvar®.

## 2.2.5 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los materiales se calculó empleando la ecuación (2), se midió la resistencia eléctrica, el área de la sección transversal y la longitud de la muestra compactada. La medición de resistencia eléctrica ( $R$ ) se realizó compactando los polvos usando un arreglo como el que se muestra en la

Figura 2.3. Se colocó la muestra en un cilindro de Nylamid® entre dos electrodos de Cu. El cilindro tiene 21 mm de diámetro y 25 o 30 mm de longitud (la longitud depende de la cantidad de material a medir), barrenado en el centro a 6.1 mm de diámetro. El diámetro de los electrodos de Cu es 6.1 mm y su longitud de 10 y 20 mm. El electrodo de 10 mm es fijo, mientras que el electrodo de 20 mm se desliza durante la compactación del material.

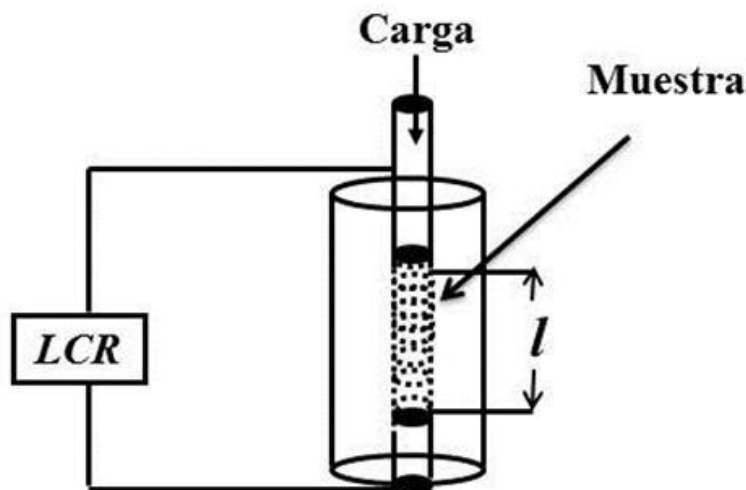


Figura 2.3. Arreglo experimental para medir resistencia eléctrica. Medidor de inductancia, capacitancia y resistencia (LCR).



La presión se ejerció con una prensa hidráulica, evitando cargas  $> 32.5 \text{ Kg/cm}^2$  ya que el Nylamid® y Cu sufren deformación y el material puede fluir por las paredes del cilindro. La longitud (l) de la muestra se determinó mediante la diferencia de la longitud inicial y el desplazamiento después de la aplicación de cada carga. La longitud inicial corresponde a la longitud del material dentro de la columna sin compactación. Esta longitud inicial se determina una vez que en el cilindro de Nylamid® se han colocado los dos electrodos y el material. Se mide la distancia entre los extremos de los electrodos de cobre y se resta la longitud de los electrodos. El desplazamiento se midió con un micrómetro. Las mediciones de resistencia se realizaron a temperatura ambiente con un medidor LCR Stanford Research Systems Modelo SR720 a cinco frecuencias, 100 KHz, 10 KHz, 1 KHz, 120 Hz y 100 Hz.

Se usó polipirrol comercial marca Aldrich para calibrar el sistema empleado en el estudio de la conductividad eléctrica de los materiales particulados.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS

#### 3.1 Partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma

Como productos de la síntesis de pirrol por plasma se obtiene un polvo de coloración beige, constituido por partículas cuasi esféricas agregadas como se detallará más adelante. Este polvo se concentra en la región cercana al punto de acceso del sistema de vacío (ver Figura 3.1) y tiene el mismo aspecto físico para las diferentes condiciones de síntesis usadas 40, 80 y 120 W. En la Figura 3.1 se muestra el polímero obtenido durante la síntesis a 120 W. A simple vista estos materiales difieren considerablemente de los polímeros de polipirrol sintetizados por rutas químicas. Esta situación es interesante dado que se parte de un mismo precursor y al polimerizarlo por diferentes técnicas se obtienen materiales con marcadas diferencias morfológicas. Como se ha mencionado anteriormente, durante el proceso de síntesis por plasmas se presentan procesos altamente energéticos que pueden dar lugar a la formación de estructuras diferentes a las convencionalmente obtenidas por métodos químicos.

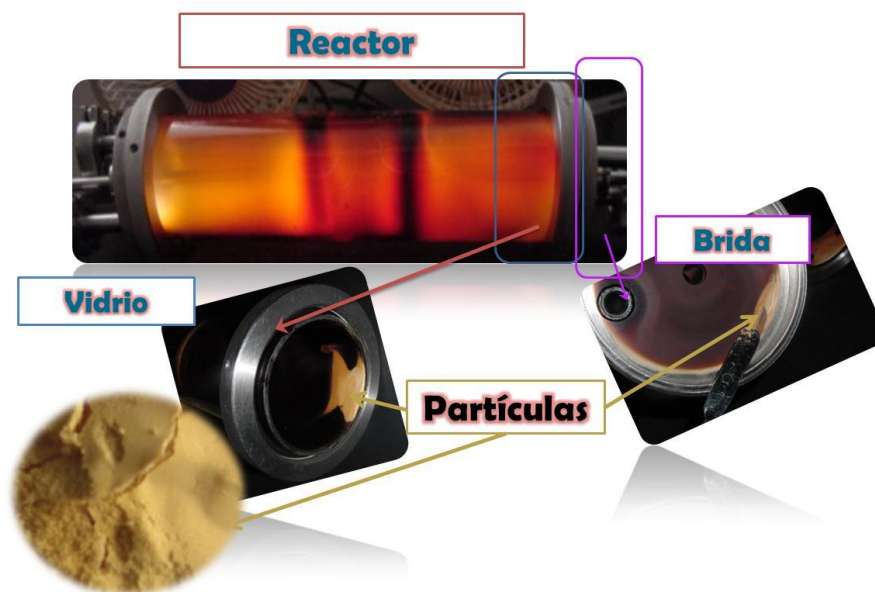


Figura 3.1. Síntesis de partículas por plasma derivadas de pirrol a 120 W.



Para la obtención de las partículas se estableció el tiempo para evaluar la influencia de la variación de potencia, ya que en estudios previos a este proyecto se han sintetizado partículas de polipirrol dopado con yodo durante 180 min <sup>[36]</sup>. La masa promedio del material obtenido para reacciones de 180 min fue de 15, 23 y 30 mg para las síntesis de 40, 80 y 120 W, respectivamente (ver Figura 3.2). La cantidad de material que se obtiene se incrementa conforme aumenta la potencia de síntesis.

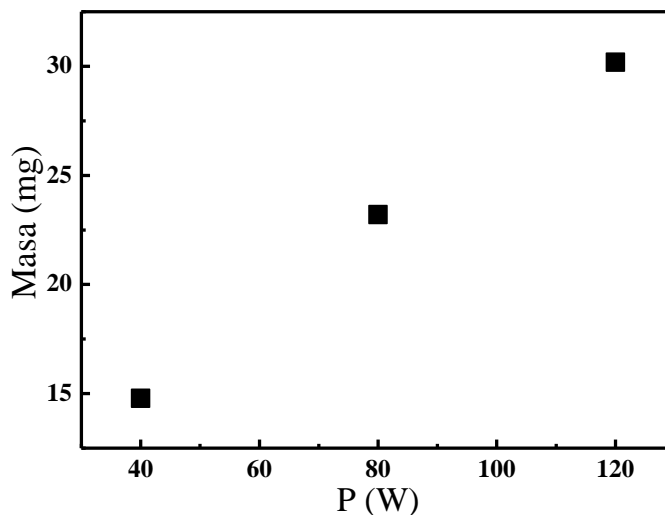


Figura 3.2. Masa promedio de partículas por plasma derivadas de pirrol, incertidumbre del 50%.

## 3.2 Análisis estructural

### 3.2.1 Grupos químicos funcionales

Los principales grupos funcionales de las partículas sintetizadas se determinaron por espectroscopía infrarroja. En la Figura 3.3 se muestra el espectro IR-ATR de las partículas obtenidas en este trabajo, de polipirrol en polvo (Aldrich) y de pirrol líquido (Aldrich).

El pirrol es un heterociclo cuya fórmula es  $-CH=CH-CH=CH-NH-$ , por lo que en su espectro infrarrojo (Figura 3.3a) se tienen absorciones centradas en 738 y en el intervalo  $1090-980\text{ cm}^{-1}$  indicando vibración de los enlaces C-H en los diferentes modos de la estructura conjugada del esqueleto de pirrol. Estas absorciones no se muestran en los espectros de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma probablemente debido a la deshidrogenación de los anillos heteroaromáticos. Entre 1610 y 1360



$\text{cm}^{-1}$  se observan vibraciones correspondientes al esqueleto del anillo de pirrol. En  $3100$  y  $3400 \text{ cm}^{-1}$  se muestra la absorción correspondiente a enlaces C-H ( $\text{sp}^2$ ) y N-H del pirrol.

En el espectro de polipirrol comercial (Figura 3.3b), la banda en el intervalo de  $3640$  a  $2980 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a una superposición de enlaces N-H y C-H ( $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$ ). Estos enlaces se dan a lo largo de la cadena de polipirrol que usualmente se forma al unir dos anillos de pirrol a través de la posición 2 y 5 del anillo como se muestra en la Figura 3.4a. La estructura de polipirrol de la Figura 3.4a corresponde a una propuesta de polipirrol lineal sintetizado por métodos químicos. La absorción en  $2932 \text{ cm}^{-1}$  sugiere ruptura del anillo pirrolico.

En el espectro de las partículas derivadas de pirrol (Figura 3.3c-e) se observa la ausencia de la absorción centrada aproximadamente en  $3400 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a enlaces N-H de las aminas del pirrol. Esto sugiere deshidrogenación parcial de los anillos de pirrol, lo que puede originar aminas terciarias si en la posición dejada por el hidrogeno se une otro anillo de pirrol. Este tipo de aminas pueden ser indicio de entrecruzamiento en el polímero, como se muestra en la Figura 3.4b. La Figura 3.4b es un esquema probable del inicio del entrecruzamiento del material para formar morfologías esféricas. Otro indicio de deshidrogenación es la ausencia de la vibración correspondiente a enlaces  $=\text{C}-\text{H}$  ( $\text{sp}^2$ ) en aproximadamente  $3110 \text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo que los anillos de pirrol se deshidrogenan en las posiciones 2, 3, 4 y 5 y se unen por alguna de estas posiciones con otro anillo de pirrol (Ver Figura 3.4b). Así mismo, conforme aumenta la potencia de síntesis se incrementa ligeramente la absorción centrada en  $2932 \text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de enlaces C-H alifáticos, probablemente debido a una mayor fragmentación molecular durante la síntesis originada por las colisiones con las partículas de mayor energía en el plasma.

En los espectros de polipirrol Aldrich y de las partículas de este trabajo (Figura 3.3b-e), la presencia de enlaces múltiples consecutivos en diferentes combinaciones entre N, C y O ( $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , ...) puede asociarse con la absorción a  $2360 \text{ cm}^{-1}$ . Este tipo de enlaces se incrementa con la potencia y en la estructura de las partículas puede relacionarse con la formación de segmentos de enlaces conjugados. La absorción centrada en  $1634 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a dobles enlaces individuales  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{N}$ . Todos estos enlaces múltiples son indicio de deshidrogenación y oxidación de los polímeros. La absorción en  $1455 \text{ cm}^{-1}$  puede asociarse a la sustitución de hidrógenos en el anillo heteroaromático.



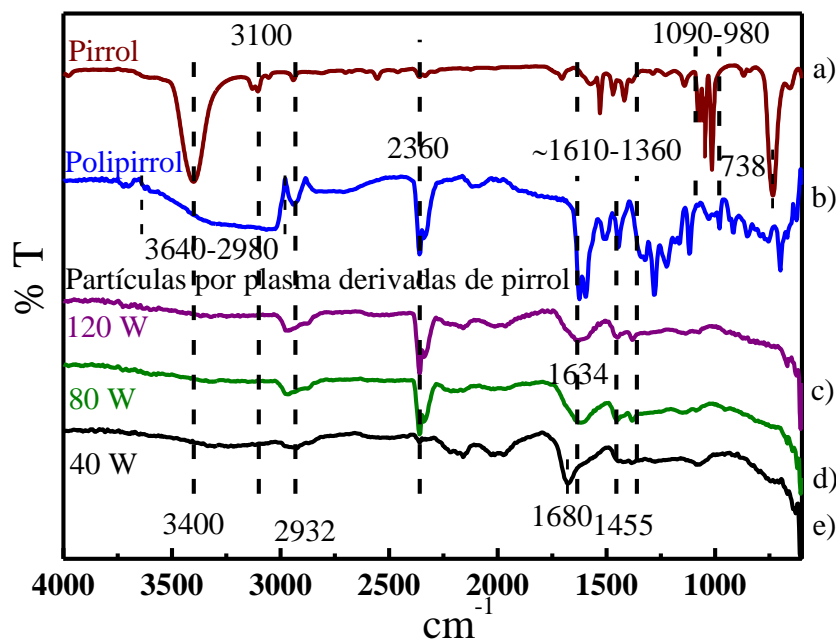


Figura 3.3. Espectro infrarrojo de partículas derivadas de pirrol sintetizadas a a) 40 W, b) 80 W y c) 120 W, d) polipirrol, e) pirrol marca Aldrich usando la técnica ATR.

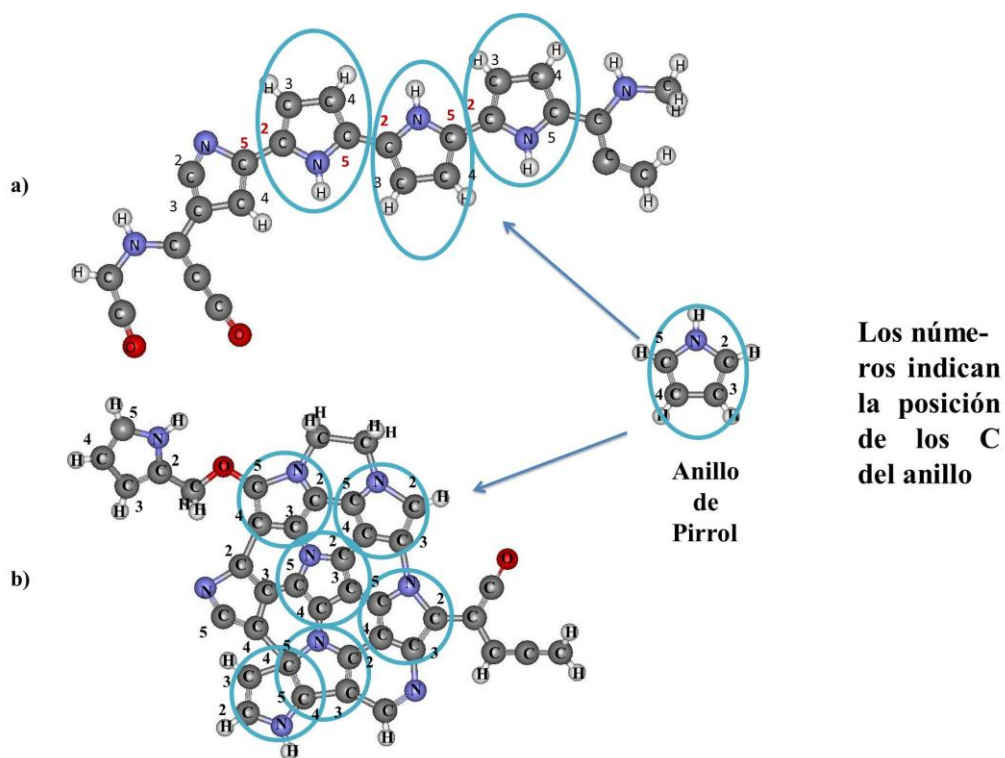


Figura 3.4. Estructura de polipirrol a) lineal, b) entrecruzado.



### 3.2.2 Estados energéticos atómicos superficiales

Debido a que la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica superficial se utilizó en la caracterización de las partículas sintetizadas para conocer la estructura superficial del material. La superficie es importante para cualquier tipo de aplicación, ya que es la que estará en contacto directo con cualquier medio, en biomateriales es especialmente importante puesto que es la cara expuesta a las células.

Los principales estados energéticos atómicos superficiales se estudiaron a través de los orbitales C1s, N1s y O1s, ya que en la superficie de las partículas se encuentran átomos de C, N, O y Si, ver Figura 3.5. C y N son átomos que constituyen la estructura del pirrol. El O y Si detectados se atribuyen a la oxidación del material con el oxígeno atmosférico y a la contaminación por polvo y restos del tubo de vidrio del reactor, respectivamente. El oxígeno atmosférico está presente en los gases residuales durante la síntesis, ya que la presión es del orden de  $10^{-1}$  mbar. Además, durante la manipulación del material, éste se expone al ambiente donde hay oxígeno y partículas de polvo.

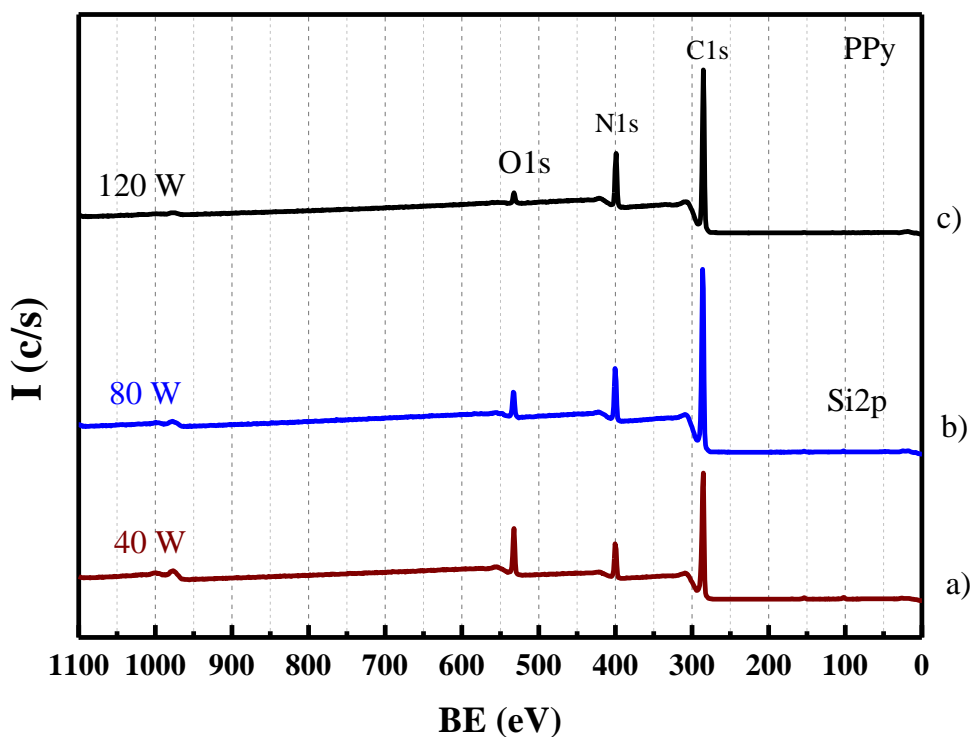


Figura 3.5. Espectro amplio de XPS de las partículas de polipirrol sintetizado por plasma a a) 40, b) 80, c) 120 W.



En la Tabla 3.1 se muestra el porcentaje atómico correspondiente a los elementos que constituyen la muestra y la relación C/N y C/O para las partículas derivadas de pirrol sintetizadas a 40, 80 y 120 W. La relación estequiométrica C/N es 4, 4 átomos de carbono por 1 de nitrógeno (Figura 3.6a). Las partículas sintetizadas a 40, 80 y 120 W tienen relación atómica de 6.9, 16.9 y 13.2, respectivamente. La variación de esta relación se puede deber a la fragmentación de los anillos de pirrol. La disminución de la relación C/O conforme se incrementa la potencia de síntesis indica que el material presenta mayor oxidación a medida que se aplica energía <sup>[1]</sup>. En la Figura 3.6b se presenta una estructura de partículas oxidadas y con rompimiento de anillos. Bajo el esquema de la Figura 3.6 se puede observar que aunque el material se oxide y su relación atómica varíe respecto a la estequiométrica, las partículas tienden a la esfericidad.

Tabla 3.1. Composición en % y relación atómica de partículas derivadas de pirrol.

	40 W	80 W	120 W
<b>C1s</b>	77.2	82.2	79.2
<b>O1s</b>	10.5	12.4	14.8
<b>N1s</b>	11.2	4.9	6.0
<b>Si2p</b>	1.1	0.5	--
<b>C/N</b>	6.9	16.9	13.2
<b>C/O</b>	7.4	6.6	5.3

Los espectros detallados que se presentan en las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 corresponden a los orbitales C1s, N1s y O1s de las partículas sintetizadas a a) 40, b) 80 y c) 120 W, respectivamente. Las curvas se deconvolucionaron usando el método Gaussiano en el programa OriginPro 8.1®. El ancho a la altura media (FWHM) propuesto para cada curva se basó en la energía propuesta en el trabajo de Crist <sup>[50]</sup>. El FWHM usado para C1s, N1s y O1s fue menor o igual a 1.1, 1,4 y 1.5, respectivamente.

La distribución de energía electrónica de los átomos está estrechamente influenciada por las modificaciones en sus orbitales debido a su entorno químico. Los estados químicos de los átomos se asignaron tomando en cuenta todos los orbitales de enlace que posee cada átomo, para el C1s, N1s y O1s se tomaron 4, 3 y 2 enlaces, respectivamente. En la discusión siguiente, se remarca en negritas el átomo al que se refiere el estado químico y todos los demás átomos se consideran ligados a él.

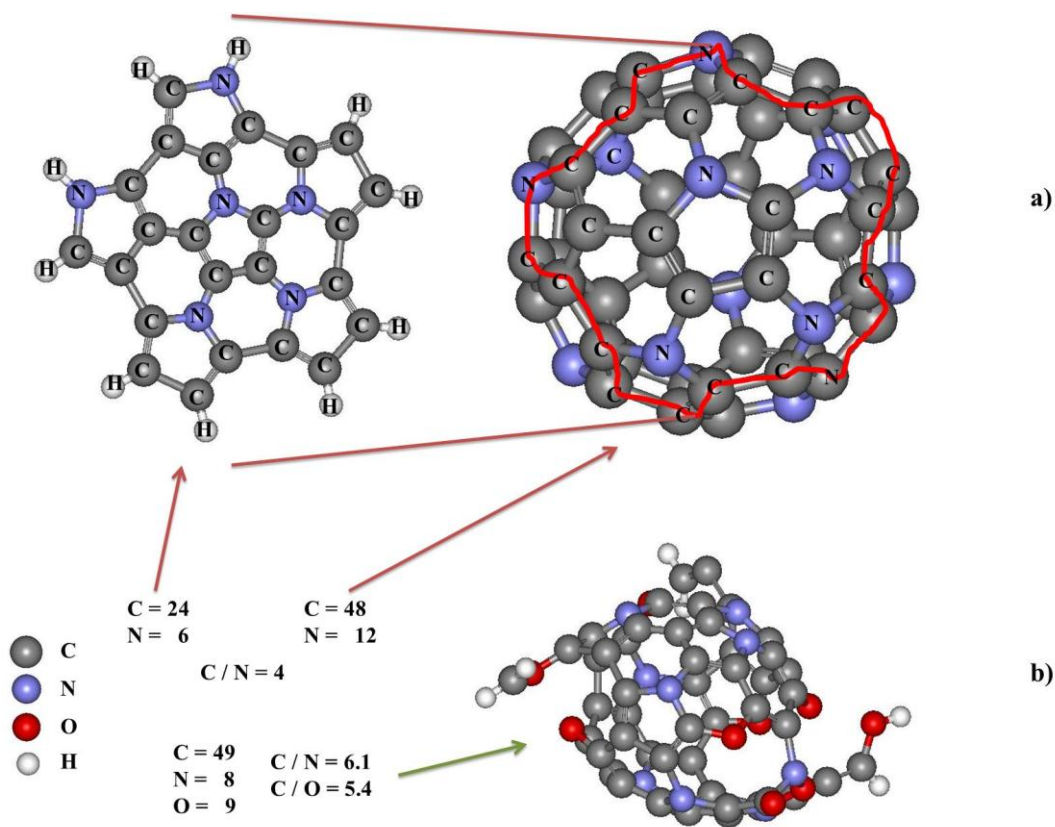


Figura 3.6. Ilustración de la estructura de polipirrol entrecruzado: a) sin oxidar y sin rompimiento de anillos, b) oxidado y con rompimiento de anillos.

Las deconvoluciones para C1s se realizaron con un total de 7 curvas Gaussianas, ver Figura 3.7. Cada curva tiene un máximo de energía que en general tiene una variación de  $\pm 0.1$  eV entre cada potencia de síntesis. A cada curva se le asoció un porcentaje de área (ver Tabla 3.2) que corresponde al porcentaje de un estado o combinación de estados químicos cuyas energías son muy cercanas.

La curva con máximo en  $283.6 \pm 0.2$  eV se asignó a C-CH<sub>2</sub>-O y C-CH<sub>2</sub>-Si, el primero corresponde a fragmentos oxidados del anillo pirrolico, y en el caso del Si puede ser contaminación. Los estados con oxígenos pueden estar a lo largo de toda la distribución energética. Los estados C=CH-C y C=CH-O corresponden a la composición estructural y oxidación del pirrol y se asignaron a energía de  $284.4 \pm 0.1$  eV. El máximo de toda la distribución de los orbitales C1s se encuentra en 285.1 eV y se asignó a los estados C=CH-N y C=CC-C. El primer estado corresponde a la estructura del anillo de pirrol en cadenas no entrecruzadas por el nitrógeno, pero el segundo estado químico está formado por la unión de dos



anillos de pirrol a través de dos átomos de C. La curva con máximo en  $285.9 \pm 0.1$  eV se asignó a C=CC-N y C=CN-O. El primer estado está formado por la unión de dos anillos de pirrol pero por átomos de C y N, y también es otra señal de entrecruzamiento, mientras que el segundo estado corresponde a oxidación parcial. Los estados de dobles enlaces consecutivos C=C=N y C=C=C discutidos en el análisis IR del material se asignaron a la curva centrada en  $286.8 \pm 0.1$  eV, este es otro indicio de deshidrogenación y oxidación del material. La curva centrada en  $287.6 \pm 0.2$  eV se asignó a C=CN-N, este estado químico es otro indicio del entrecruzamiento del material formado por la unión de dos anillos de pirrol a través de C y N. Los estados C-C≡C y O-C≡C se asignaron a la energía correspondiente a  $288.6 \pm 0.2$  eV.

Los estados químicos de la curva centrada en 286.8 coinciden con las señales en el espectro infrarrojo en el número de onda de  $2360 \text{ cm}^{-1}$ , esto indica que la deshidrogenación y ruptura de los anillos de pirrol debida a la energía del plasma pueden generar enlaces dobles consecutivos. El polímero sintetizado a 120 W presenta 14% y 8% más grado de oxidación respecto de las partículas sintetizadas a 40 y 80 W, respectivamente. Esto se puede observar en el aumento del área a partir de la cuarta curva.

Tabla 3.2. Estados químicos y % de área del orbital C1s.

Curva	Estado Químicos	40 W		80 W		120 W	
		Max BE (eV)	% Área	Max BE (eV)	% Área	Max BE (eV)	% Área
1	C-CH <sub>2</sub> -O, C-CH <sub>2</sub> -Si	283.4	1.7	283.7	3.1	283.6	2.5
2	C=CH-C, C=CH-O	284.4	20.3	284.4	11.3	284.5	18.9
3	C=CH-N, C=CC-C	285.1	36	285.1	37.4	285.1	22.5
4	C=CC-N, C=CN-O	286	22.7	285.9	27.9	285.9	30.4
5	C=C=N, C=C=C	286.9	9.3	286.8	10.5	286.7	11.7
6	C=CN-N	287.8	7.1	287.5	7.4	287.4	10.2
7	C-C≡C, O-C≡C	288.8	2.9	288.6	2.4	288.5	3.8

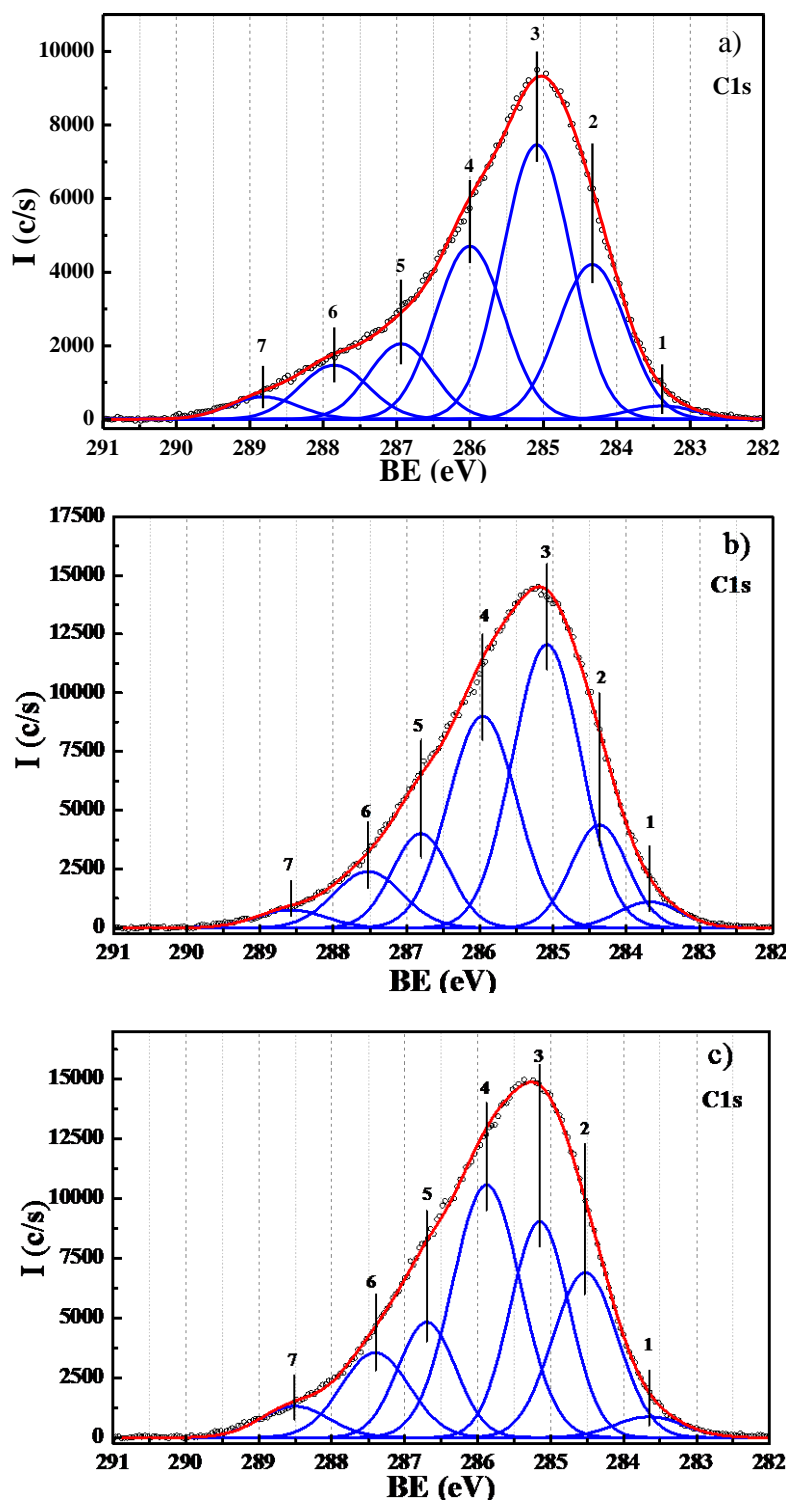


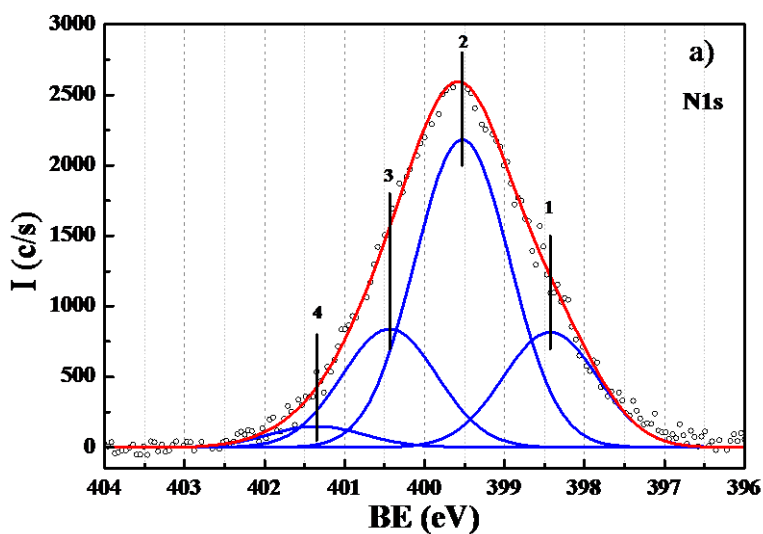
Figura 3.7. Distribución de energía del orbital  $C1s$  de las partículas derivadas de pirrol a) 40, b) 80, c) 120 W.



Las curvas de N1s, ver Figura 3.8, se deconvolucionaron con un total de 4 curvas Gaussianas. Al igual que para C1s, a cada curva se le asignó un estado o combinación de estados químicos y su correspondiente porcentaje de área (ver Tabla 3.3). El máximo de la curva 1 se encuentra en  $398.4 \pm 0.1$  eV y se asignó a C=N-H que puede deberse a fragmentos parcialmente deshidrogenados de anillos de pirrol. El estado principal corresponde a C-NH-C con BE máxima de  $399.5 \pm 0.1$  eV y corresponde a la estructura del anillo de pirrol en cadenas no entrecruzadas por el nitrógeno. La curva centrada en  $400.4 \pm 0.1$  eV se asignó a C-NC-C y C-NH=O, el primer estado químico corresponde al entrecruzamiento de los anillos de pirrol y el segundo a la oxidación de fragmentos de anillos pirrolicos. El O-N=C se asignó a la curva centrada en  $401.3 \pm 0.1$  eV. Este estado químico indica fragmentos deshidrogenados y oxidados del material.

Tabla 3.3. Estados químicos y % de área del orbital N1s.

Curva	Estado Químicos	40 W		80 W		120 W	
		Max BE (eV)	% Área	Max BE (eV)	% Área	Max BE (eV)	% Área
1	C=N-H	398.4	20.5	398.5	19.5	398.5	16.4
2	C-NH-C	399.5	54.7	399.6	60.9	399.6	60.0
3	C-NC-C, C-NH-O	400.4	21.1	400.5	15.0	400.5	16.8
4	O-N=C	401.3	3.7	401.4	4.5	401.3	6.8



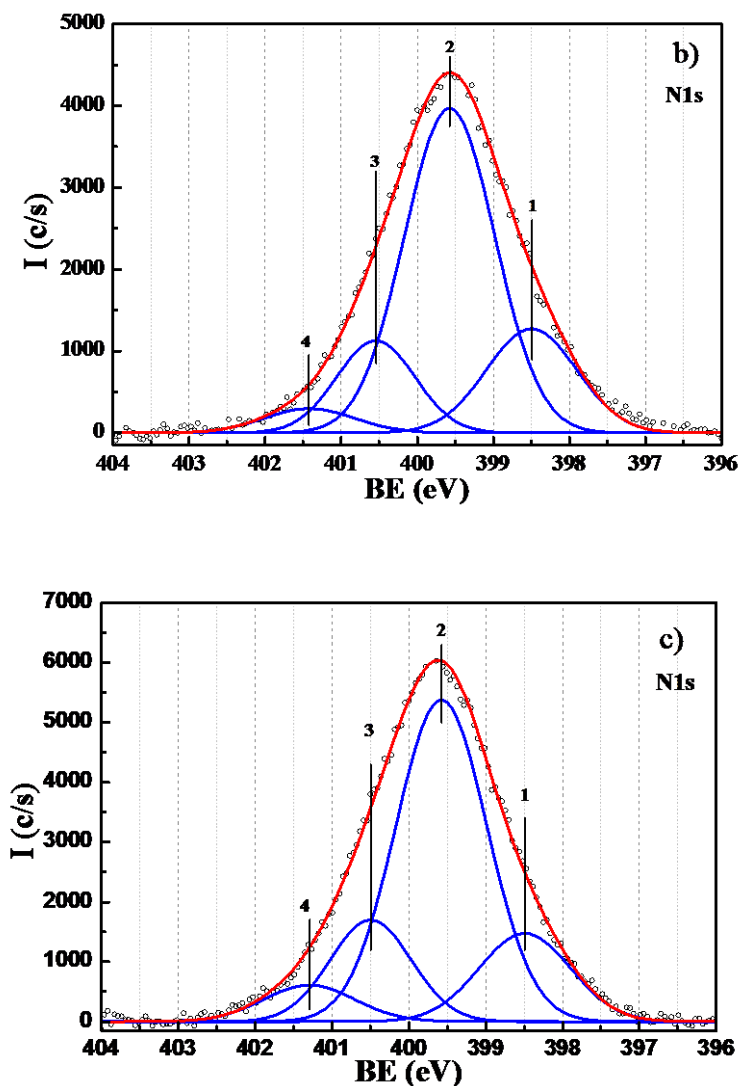


Figura 3.8. Distribución de energía del orbital N1s de las partículas derivadas de pirrol a a) 40, b) 80, c) 120 W.

Como se mencionó anteriormente, el O no pertenece a la estructura del pirrol. Los estados químicos de la superficie de las partículas corresponden a la interacción entre anillos de pirrol, sus fragmentos originados durante las síntesis y a la interacción de los compuestos anteriores con oxígeno. Se puede observar que a valores mayores de BE los estados químicos son aquellos que se encuentran más oxidados. Ya que el oxígeno participa con diferentes estados químicos, se presenta la distribución energética del orbital O1s, ésta se deconvolucionó con un total de 4 curvas Gaussianas, ver Figura 3.9. A cada curva

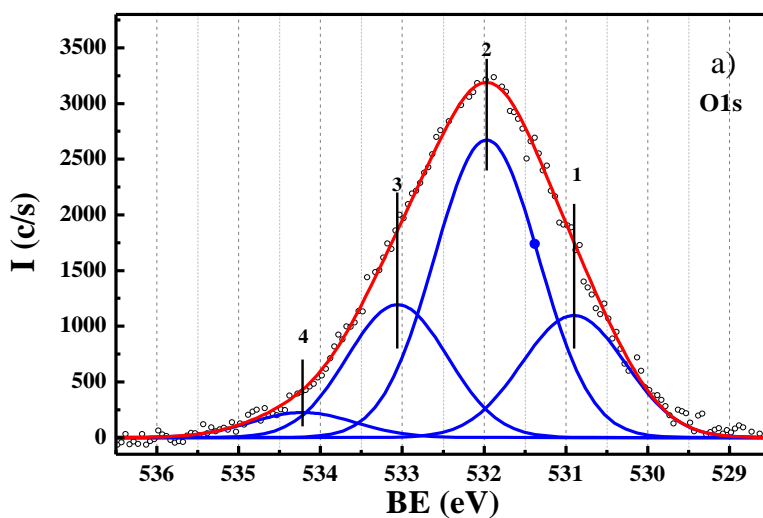




se le asignó un estado o combinación de estados químicos y su correspondiente porcentaje de área (ver Tabla 3.4). La variación entre la energía enlazante para cada curva a las diferentes potencias de síntesis es de  $\pm 0.1\text{eV}$ . La curva con máximo en 530.9 eV se asignó a C-O-H. El estado C-O-C se asignó a  $531.9\pm 0.1\text{ eV}$  y corresponde a la distribución principal. La curva centrada en 533.0 eV se asignó a C=O. Los estados C-O-N y N-O-Si corresponden a una energía de  $534.2\pm 0.1\text{ eV}$ .

Tabla 3.4. Estados químicos y % de área del orbital O1s.

Curva	Estado Químicos	40 W		80 W		120 W	
		Max BE (eV)	% Área	Max BE (eV)	% Área	Max BE (eV)	% Área
1	C-O-H	530.9	21.3	530.9	17.4	530.9	15.9
2	C-O-C	531.9	52.0	532.0	39.8	531.9	48.6
3	C=O	533.0	22.3	533.0	36.6	533.0	27.6
4	C-O-N, N-O-Si	534.2	4.4	534.3	6.2	534.3	7.9



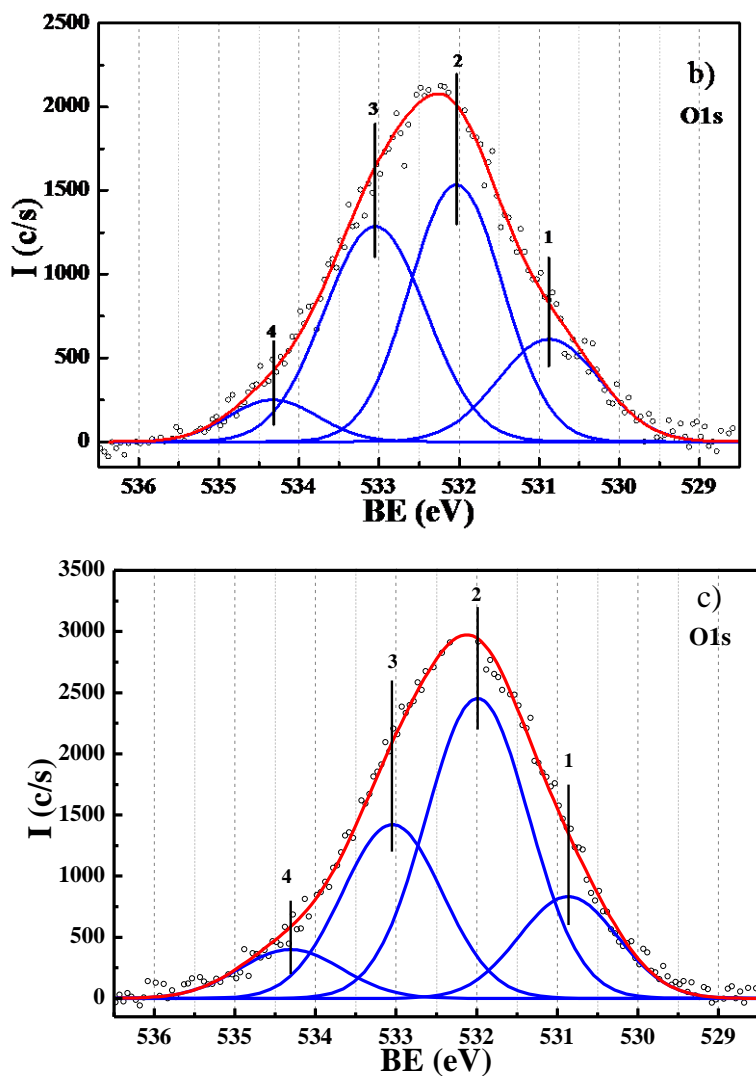


Figura 3.9. Distribución de energía del orbital O1s de las partículas derivadas de pirrol a a) 40, b) 80, c) 120 W.

### 3.3 Análisis morfológico

#### 3.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las micrografías MET de las

Figura 3.10a, b y c corresponden a las partículas sintetizadas a 40, 80 y 120 W, respectivamente. Las micrografías muestran cuasi esferas de composición homogénea. El diámetro de las partículas se encuentra entre 65 y 113 nm. Éstas forman principalmente aglomerados de tamaños entre 250 y 760 nm.

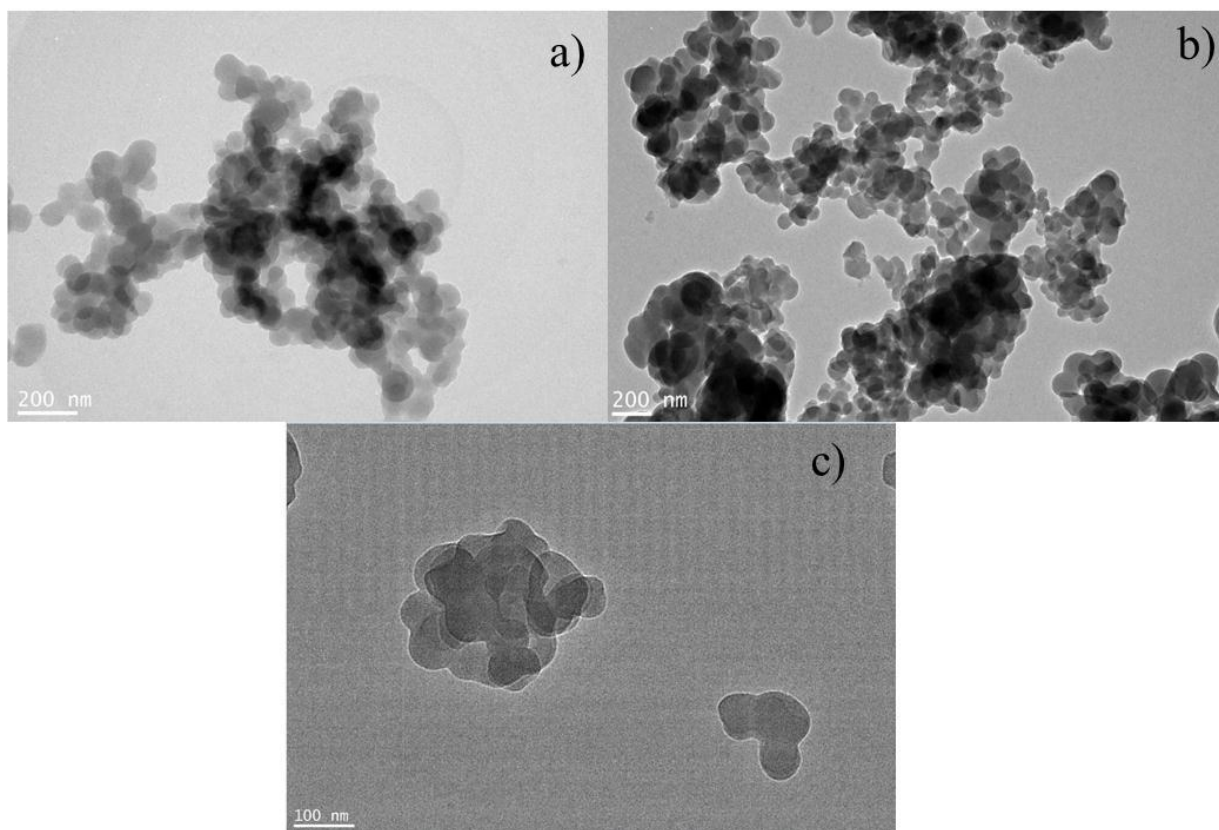


Figura 3.10. Imagen MET de la morfología interna de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a a) 40, b) 80, c) 120 W.

### 3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

#### 3.3.2.1 Partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma

En la Figura 3.11a, b y c se muestran las micrografías MEB de las partículas sintetizadas por plasma a 40, 80 y 120 W. Las partículas son cuasi esféricas, lisas y forman aglomerados (círculos). Las partículas sintetizadas a 40 W tienen diámetro entre 131 y 510 nm, a 80 W entre 61 y 350 nm y a 120 W entre 76 y 310 nm.

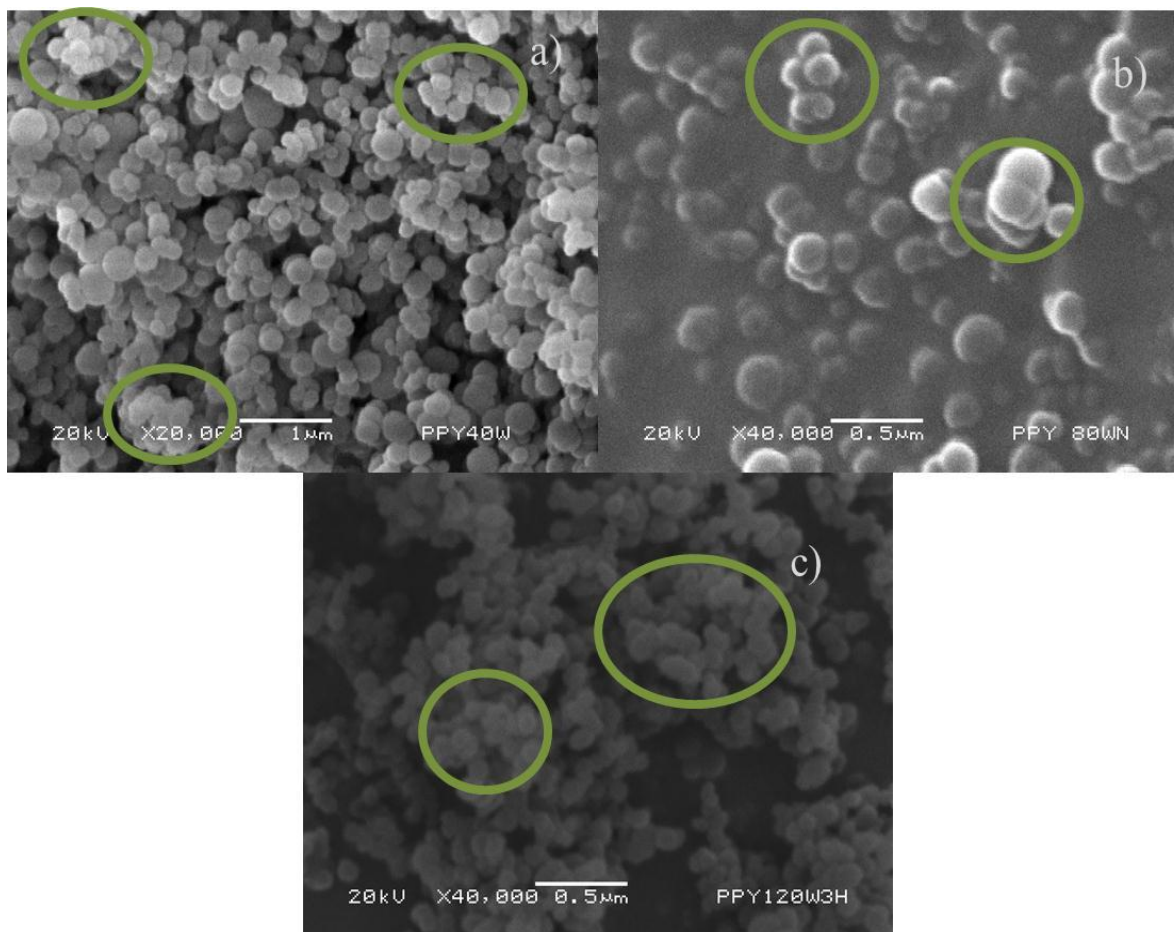


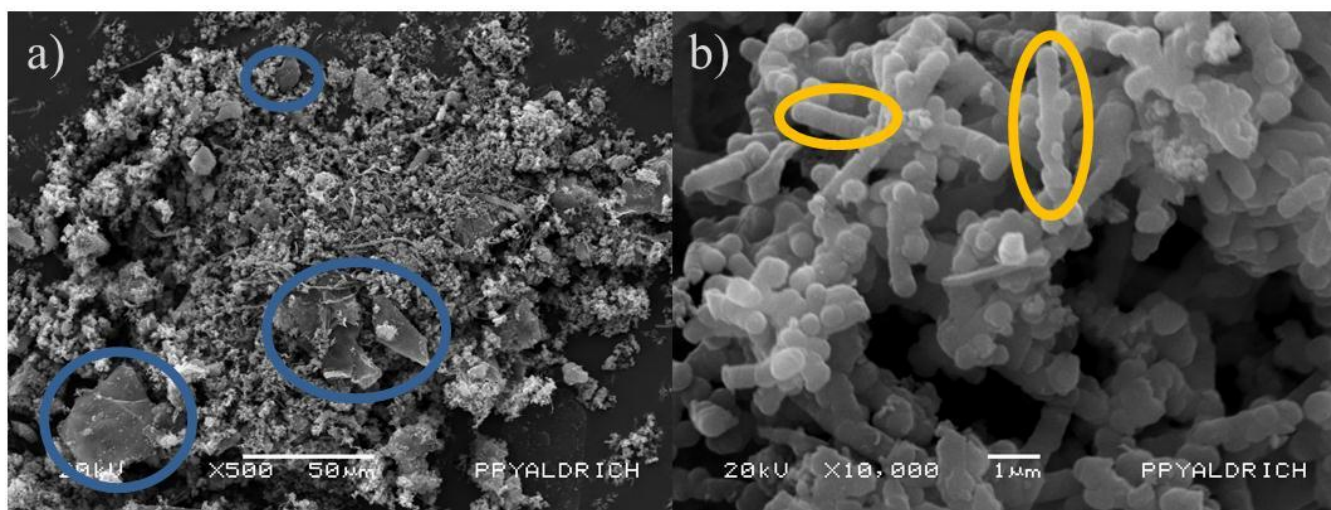
Figura 3.11. Imagen MEB de la morfología de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma a a) 40, b) 80, c) 120 W.

### 3.3.2.2 Partículas de polipirrol comercial

Las micrografías MEB de las partículas de polipirrol marca Aldrich se muestran en la Figura 3.12. En la micrografía se puede observar que el polipirrol está formado por películas y partículas micrométricas de diversas formas. Se destacan dos principales características entre la polimerización convencional del pirrol por métodos químicos y la polimerización por plasmas de baja energía. Una de ellas es que la polimerización por plasma produce polímeros en forma de esferas submicrométricas con distribución amplia de tamaños. Los productos de polimerización por síntesis química como ya se mencionó tiene una diversidad de formas en las cuales se distinguen segmentos planos de polipirrol (círculos azules), características de la polimerización química de éste dada su estructura lineal (ver



Figura 3.4a) la cual es responsable de que al polimerizar lo haga en forma laminar. Se distinguen también, estructuras casi lineales que se van formando al parecer de unas cuantas partículas de forma cuasi esférica pero a diferencia de los agregados de polipirrol por plasma, estas tienden a juntarse formando fibras de polipirrol (círculos naranjas). Una diferencia entre las imágenes de microscopía electrónica de barrido entre las partículas obtenidas por plasma y las partículas comerciales es el contraste entre ellas. En las partículas de PPy comercial la nitidez es mejor que en las sintetizadas por plasma, esto sugiere que las propiedades eléctricas de ambos materiales son diferentes, lo cual se analizará en la sección 3.5.



### 3.4 Distribución de tamaño de partícula

De cada micrografía se midieron las partículas más representativas con el programa de distribución libre Olympus Measure IT. Estos datos se procesaron para obtener la gráfica de distribución de frecuencias, se midieron en promedio 128 partículas por material. El valor máximo en cada distribución corresponde al diámetro promedio de las partículas. Las partículas sintetizadas a 40 W tienen diámetro promedio de 254 nm, véase la Figura 3.13a. La Figura 3.13b muestra la distribución de diámetros de partículas sintetizadas a 80 W con centro en aproximadamente 175 nm. Las partículas sintetizadas a 120 W tienen diámetro promedio de aproximadamente 147 nm, véase la Figura 3.13c. En los tres casos, la distribución de tamaño de partículas se concentra en la zona de menor diámetro, lo que indica una tendencia en la síntesis de obtener partículas hacia esta zona. El diámetro promedio y la variación de tamaño de partícula para cada síntesis disminuyen conforme incrementa la potencia de síntesis.

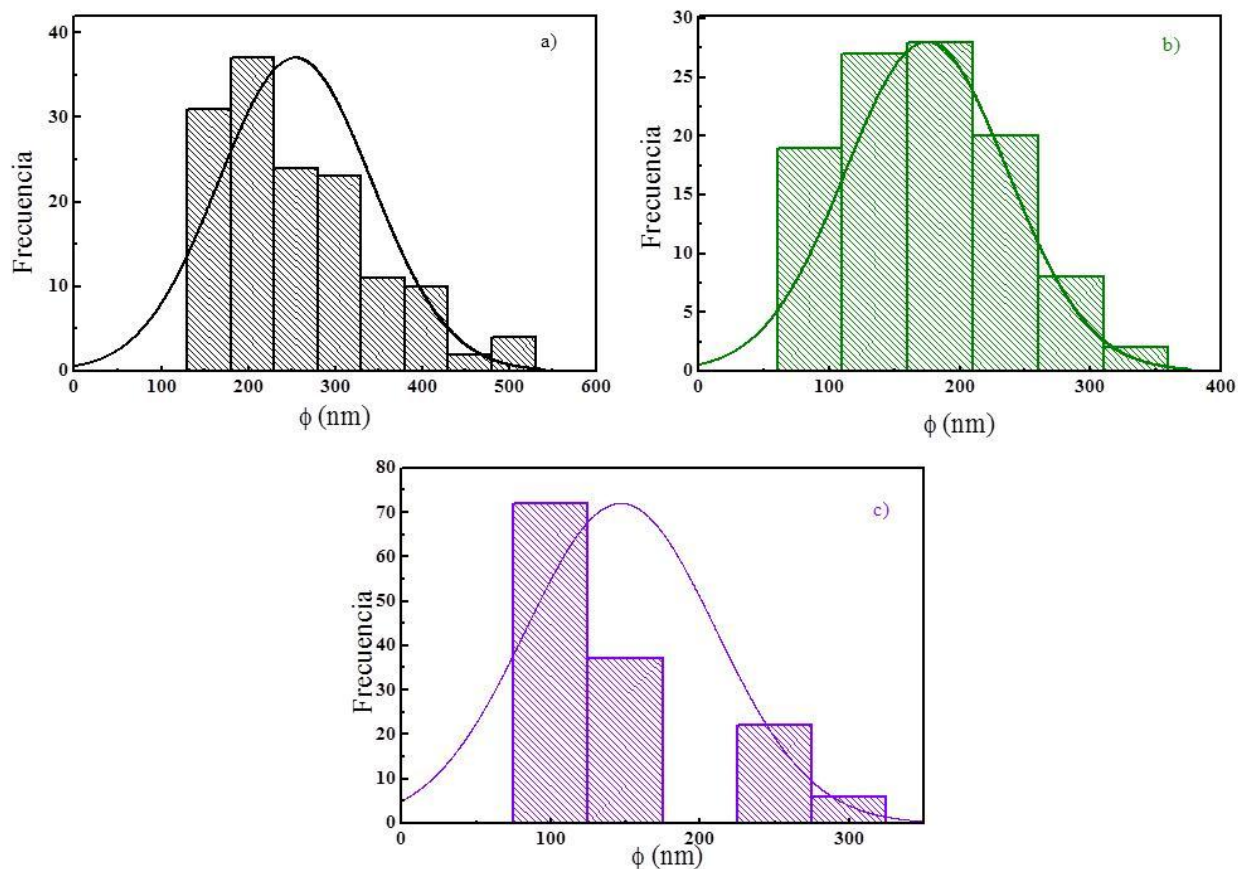


Figura 3.13. Distribución de diámetro de partículas sintetizadas a a) 40, b) 80, c) 120 W.

### 3.5 Conductividad Eléctrica

Como se mencionó en la sección 2.2.5, se utilizó polipirrol comercial con la finalidad de calibrar el sistema. En un inicio se usó DC sin embargo el polipirrol por plasma presenta valores de resistencia fuera del rango del medidor de DC, por lo que se recurrió a realizar las mediciones en AC.

#### 3.5.1 Polipirrol comercial

Al inicio del experimento las pruebas se realizaron con masas arbitrarias de PPy comercial, las cuales se pesaron sólo como referencia. Sin embargo, en la primera medición se obtuvo que la conductividad para 4.7 mg fue de 0.00383 S/cm. Posteriormente se realizó una prueba con 51.4 mg y se obtuvo con-



ductividad de 0.478 S/cm. Los valores de conductividad fueron de uno a dos órdenes de magnitud inferiores a la reportada (10-40 S/cm) incrementando con la masa de material. Por lo tanto, se planteó usar tres masas diferentes.

El comportamiento de la conductividad del polipirrol de Aldrich a diferentes masas respecto a la altura (h) del material se presenta en la Figura 3.14. La masa de 28 mg se eligió para comparar con las partículas de pirrol por plasma, 125 mg es la cantidad máxima de material que se puede confinar en el porta-muestras empleado y 77 mg es la masa media entre las otras dos masas. La conductividad de las muestras de 28, 77 y 125 mg fue de 0.037, 0.54 y 1.1 S/cm, respectivamente. La conductividad eléctrica del material aumentó un orden magnitud conforme la masa de material se incrementa.

Con éste método y 125 mg de muestra se obtuvo conductividad eléctrica cercana al reportado para el polipirrol Aldrich (10-40 S/cm). Así mismo, la altura que corresponde al punto máximo de contacto entre partículas (que en lo subsecuente se llamará altura crítica ( $h_c$ ) de compactación del material) aumenta conforme incrementa la cantidad de masa, 0.04, 0.1 y 0.16 cm para 28, 77 y 125 mg, respectivamente. También se observa que después de la altura crítica, la conductividad comienza a decrecer si se continúa con la compactación, este comportamiento es el mismo sin importar la cantidad de masa ni el tipo de material. Cabe señalar que este experimento se realizó con grafito y se obtuvo un comportamiento parecido al del polipirrol comercial, obteniendo conductividad eléctrica de 24.8 S/cm, valor cercano al reportado por Celzard (-25 S/cm) [49].

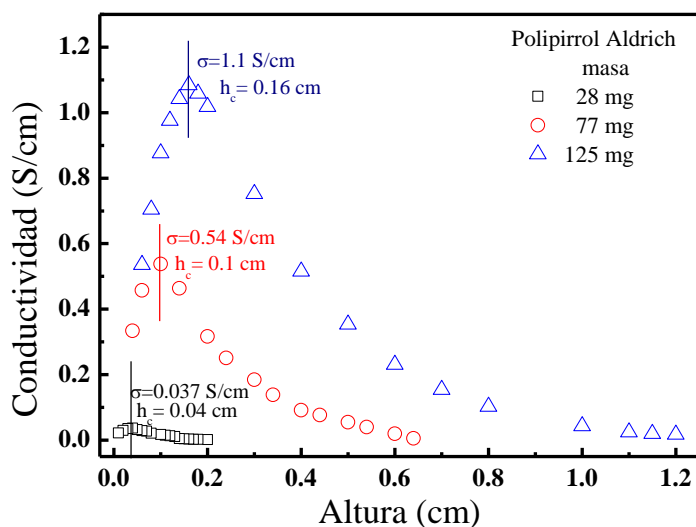


Figura 3.14. Conductividad de polipirrol Aldrich a diferentes masas.



El comportamiento de la conductividad eléctrica de PPy Aldrich se muestra en la Figura 3.16 para 125 mg de masa. Este comportamiento se dividió en dos etapas separadas por el máximo de conductividad situado en  $h_c$ . En esta gráfica, la etapa I corresponde de la altura inicial (1.2 cm) al valor de  $h_c$  (0.16 cm), que corresponde a la altura crítica para la conductividad máxima. Por otro lado, la etapa II corresponde a alturas menores a  $h_c$ . Celzard y colaboradores <sup>[49]</sup> observaron un comportamiento similar y sugieren que este comportamiento probablemente se debe a la forma de las partículas, a la densidad de empaquetamiento y a la relación entre el tamaño promedio de las partículas y el diámetro del tubo portamuestras. Además de estos factores se pueden considerar las propiedades mecánicas de las partículas, ya que pueden determinar las propiedades de las fronteras entre las partículas.

Al inicio de la etapa I las partículas tienen poco contacto entre ellas. En esta etapa de compactación se puede observar una clara contribución capacitiva, la cual está relacionada a los espacios de aire existentes entre ellas. Sin embargo, conforme se compactan las partículas conductoras comienzan a interconectarse eléctricamente y en consecuencia se observa un incremento de la conductividad de la muestra.

Cuando las partículas adquieren una configuración como la observada en la Figura 1.16c, todas las partículas están interconectadas formando una red de conducción marcando el inicio de la etapa II. En esta etapa los efectos capacitivos dejan de tener lugar. Al inicio de esta etapa las partículas comienzan a deformarse aumentando la superficie de contacto entre ellas, adquiriendo el máximo contacto eléctrico, debido a que prácticamente todas las partículas se encuentran en contacto unas con otras a través de toda su superficie. Este máximo grado de empaquetamiento se definió como umbral de compactación y corresponde a la altura que caracteriza al máximo de conductividad de la curva. A partir de este umbral, el comportamiento eléctrico del polvo comprimido sufre una transición, de un comportamiento eléctrico caracterizado por el número de interconexiones eléctricas entre las partículas a un comportamiento colectivo del polvo compactado. Este polvo forma una fase semicontinua en el cual las variaciones de la conductividad eléctrica no dependen de la modificación del contacto entre éstas, sino al efecto de la deformación del semicontinuo. En esta etapa, el polvo se comporta como un material semicontinuo sometido a una deformación hidrostática



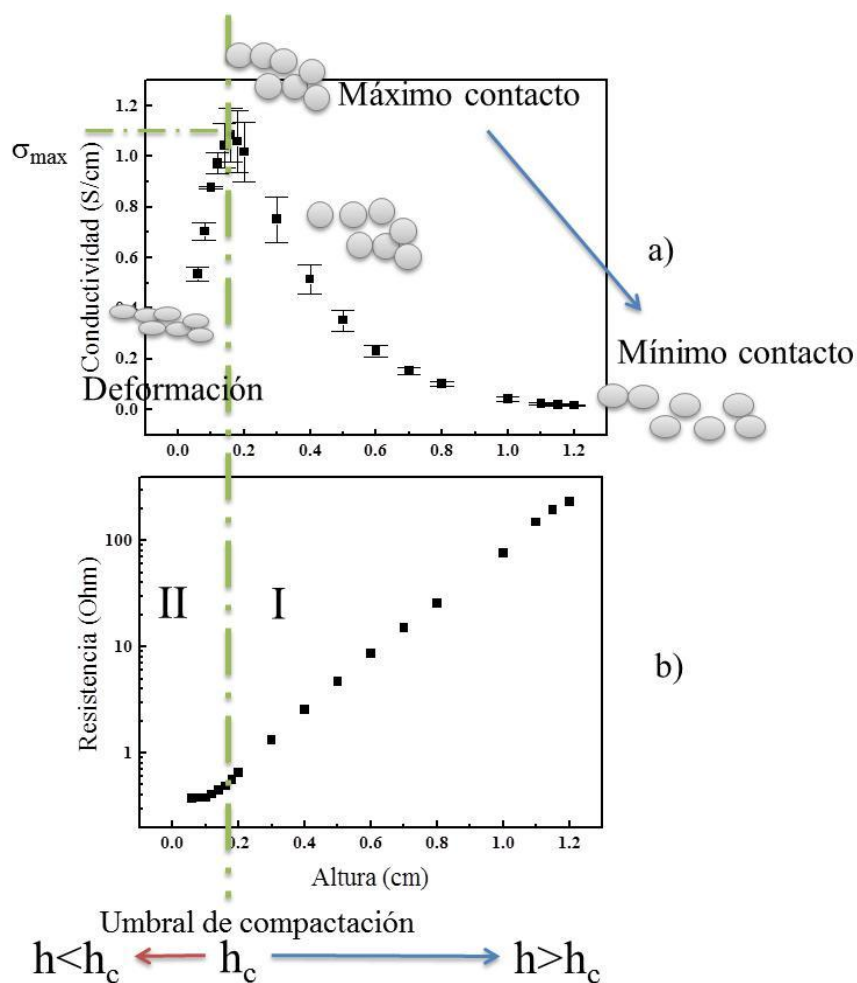


Figura 3.15. Comparación de dos pruebas de a) conductividad, b) resistencia eléctrica de polipirrol Al-drich.

De acuerdo al arreglo experimental, la conductividad se puede calcular a través de la ecuación (2), en donde el área de la sección transversal ( $S$ ) se considera constante y la resistencia eléctrica ( $R$ ) permanece invariable (Figura 3.16). Por lo que, en el intervalo de alturas menores a la altura crítica en el umbral de compactación, el producto  $RS = \alpha^{-1}$  permanece constante, en consecuencia los cálculos de conductividad realizados a través de la ecuación 2 se reducen a la ecuación (3).

$$\sigma = \alpha l \tag{3}$$

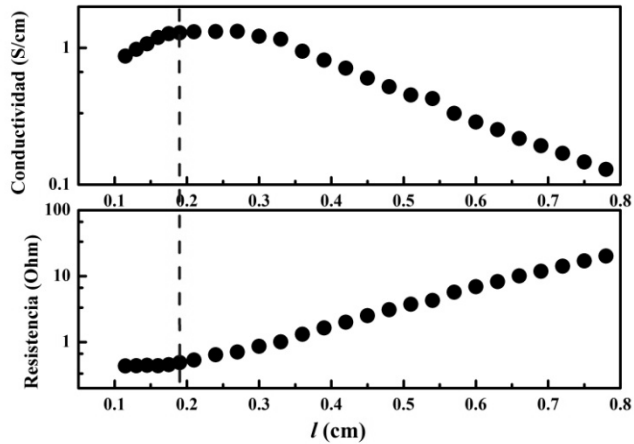


Figura 3.16. Conductividad y resistencia eléctrica de PPy, 0.8 cm corresponde a la altura inicial cuando el polvo no está compactado y la línea punteada alrededor del umbral de compactación (0.2 cm) separa la etapa II.

Por lo que en esta etapa se confirma que las variaciones en la conductividad son sólo función del cambio relativo de la altura. Demostrándose de esta manera que el comportamiento eléctrico del polvo compactado por arriba del umbral de compactación no depende de la variación del contacto eléctrico entre las partículas.

### 3.5.2 Partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma

La conductividad de las partículas derivadas de pirrol por plasma se muestra en la Figura 3.17. En la Figura 3.17a, b y c se observa que las partículas tienen conductividad decreciente conforme incrementa el contacto entre ellas. El comportamiento de conductividad eléctrica comparado con el de polipirrol comercial es diferente, ya que las partículas por plasma sólo presentan el comportamiento correspondiente a la etapa II, descrita en la sección anterior. Esto se puede deber a que por su morfología y tamaño, el conjunto se encuentra en el umbral de compactación como se puede ver en la Figura 3.11, y al continuar la compactación se deforman como se puede observar en la Figura 3.18a, b y c. Los valores de conductividad de las partículas sintetizadas a 40 W se encuentran en el intervalo de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  S/cm, y las sintetizadas a 80 y 120 W se encuentran entre  $10^{-9}$  y  $10^{-4}$  S/cm, respectivamente, todos los valores están dentro del intervalo de materiales semiconductores <sup>[46]</sup>.

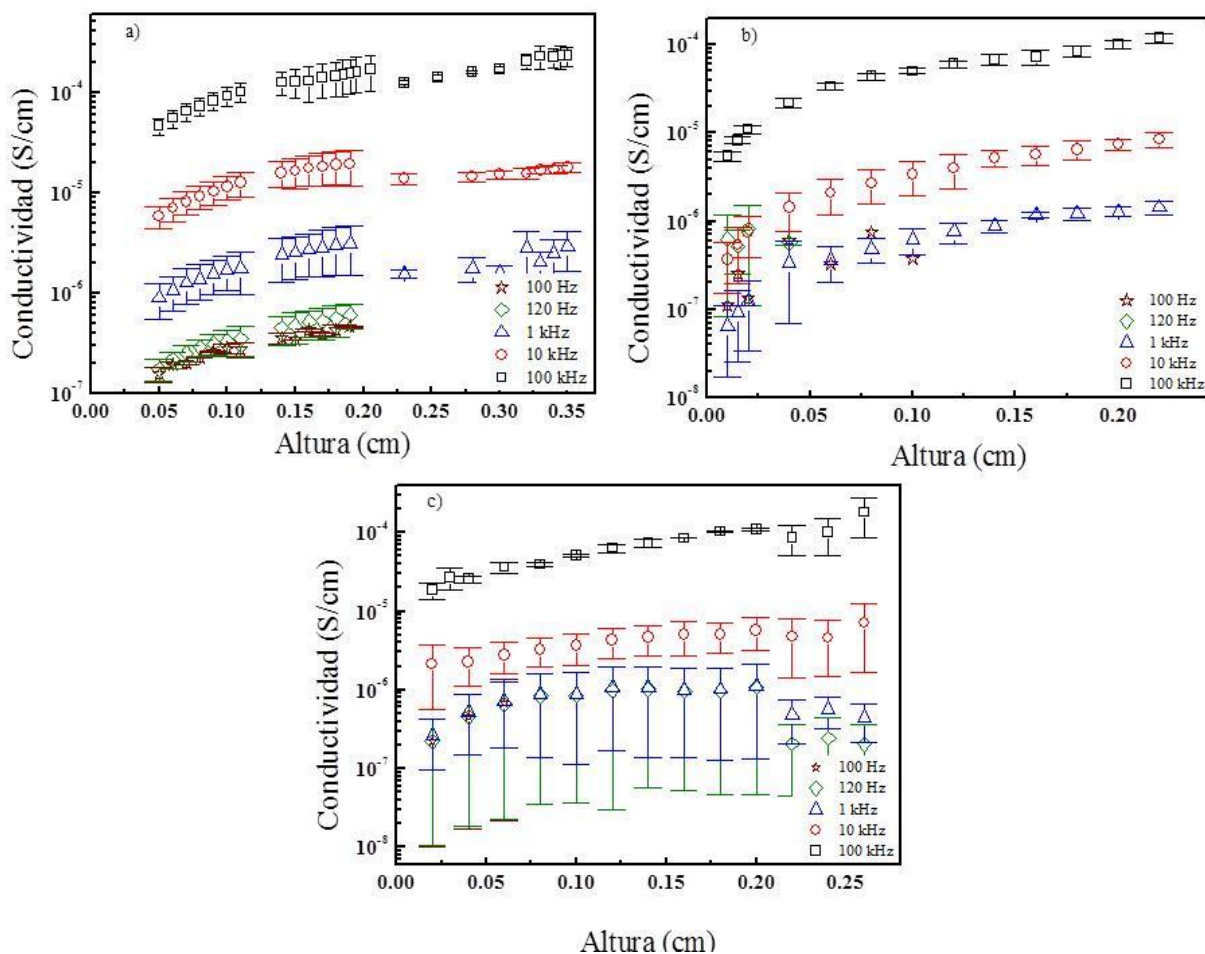


Figura 3.17. Conductividad de las partículas de PPy a a) 40, b) 80, c) 120 W, incertidumbre promedio del 26-67%.

La conductividad eléctrica en polipirrol lineal se debe a que posee enlaces conjugados, es decir, una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces C-C sencillos a lo largo de la cadena. Dada su hibridación  $sp^2$ , poseen un mayor grado de conjugación de electrones  $\pi$ , lo que implica una deslocalización de electrones generando su movilidad. En la Figura 3.20 se presenta el mecanismo de conducción de polímeros lineales.

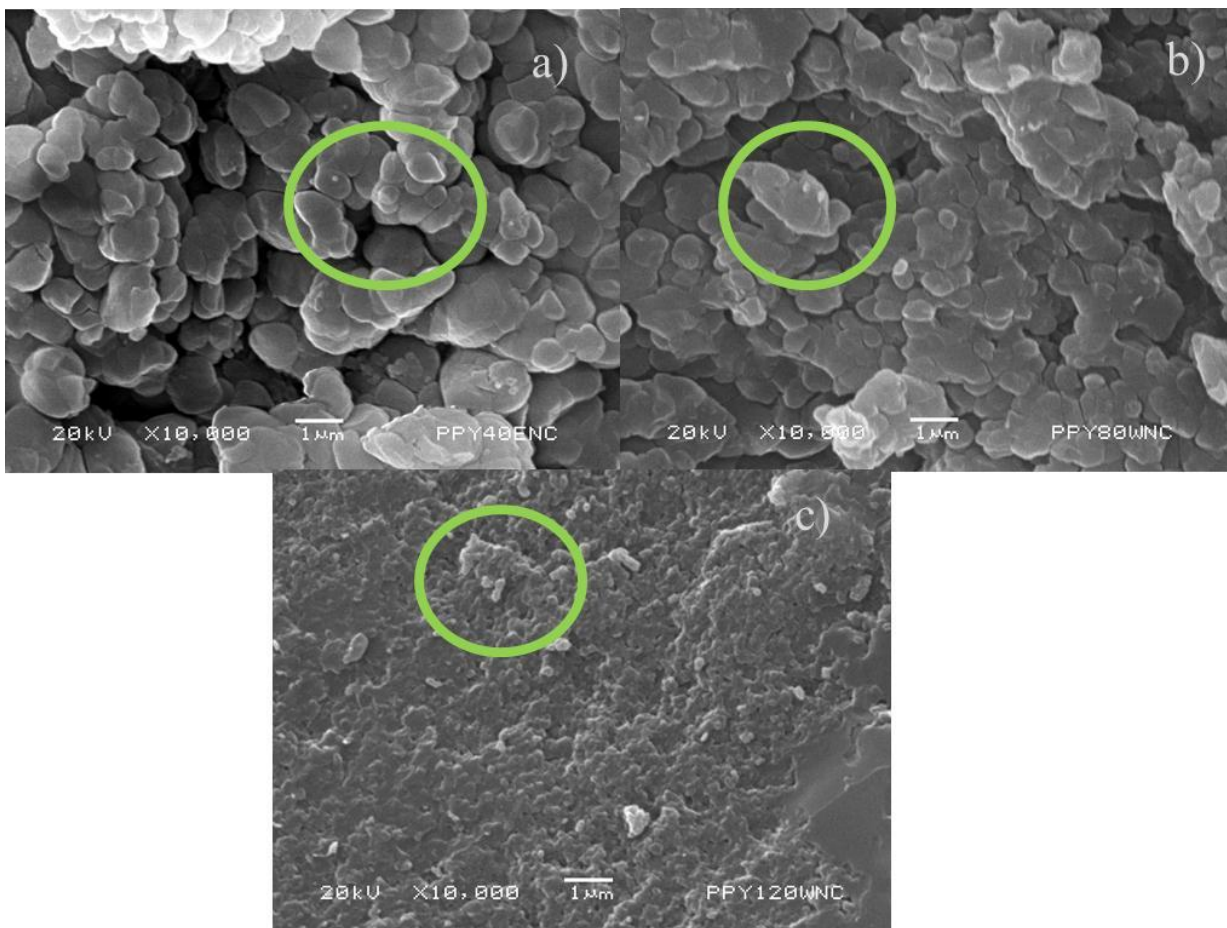


Figura 3.18. Imágenes de las partículas derivadas de pirrol sintetizadas a a) 40, b) 80, c) 120 W, después del proceso de compactación.

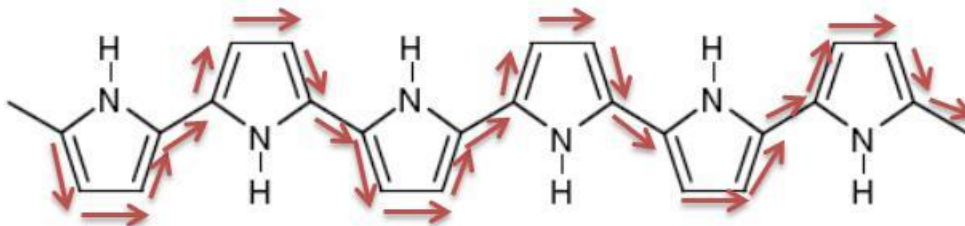


Figura 3.19. Esquema de movilidad de cargas eléctricas en polípirrol lineal.

Bajo el esquema anterior, la diferencia de conductividad eléctrica entre el polipirrol marca Aldrich y las partículas sintetizadas por plasma se debe a que tienen estructuras diferentes, ya que el polipirrol de

Aldrich es un polímero lineal (Figura 3.19), mientras que las partículas sintetizadas por plasma son formadas por redes entrecruzadas (Figura 3.20) que pueden presentar enlaces múltiples consecutivos y/o fragmentos de anillos pirrolicos como se mostró en la sección de análisis estructural. Por lo tanto, la disminución de conductividad eléctrica en las partículas obtenidas por plasma puede deberse a: una interrupción de movilidad de los electrones debido a la presencia de enlaces sencillos o múltiples consecutivos como se puede observar en las flechas verdes, naranjas y negras o al incremento de la trayectoria libre media flechas rosas y azules de la Figura 3.20. Así, en las partículas esféricas, los electrones de una partícula antes de pasar a la siguiente partícula pueden recorrer caminos más largos comparados con las cadenas lineales.

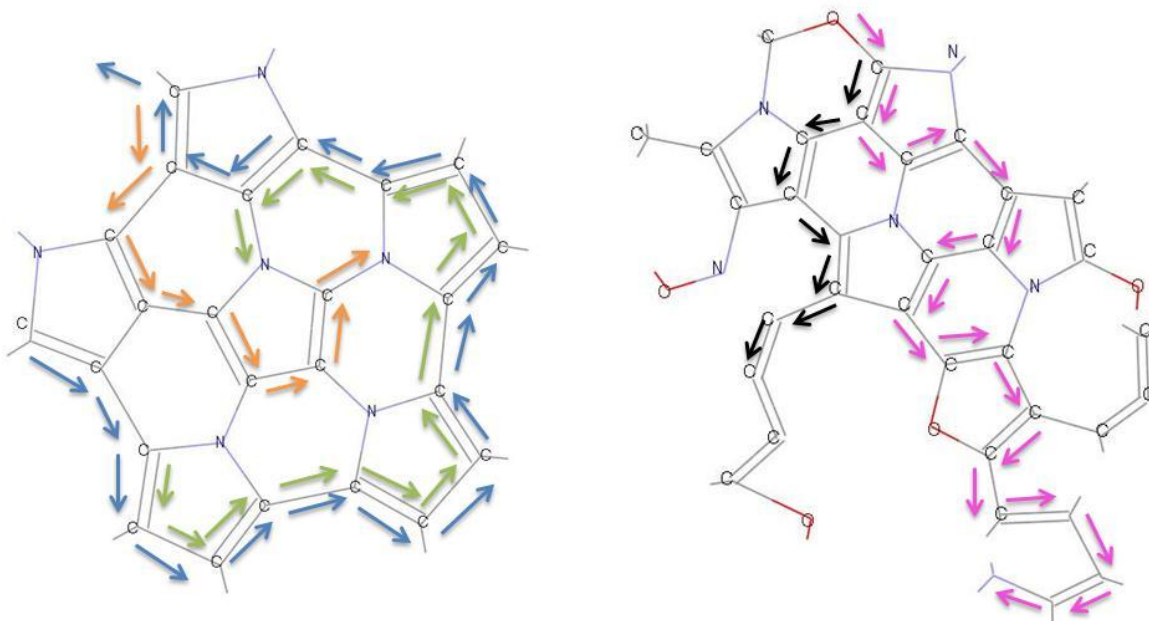


Figura 3.20. Esquema de movilidad de cargas eléctricas en polipirrol entrecruzado.



## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Se sintetizaron partículas derivadas de pirrol usando descargas luminiscentes a 13.56 MHz,  $10^{-1}$  mbar y potencias entre 40 y 120 W durante 180 min. Las partículas obtenidas tienen morfología cuasi esférica cuyo diámetro es función de la potencia aplicada a las descargas luminiscentes usadas en la síntesis, entre 61 y 510 nm, es función de la potencia aplicada durante la síntesis. La variación en el tamaño de partícula disminuye conforme se incrementa la energía de síntesis, por lo que a mayores energías se pueden obtener partículas con menor dispersidad de tamaño. La distribución de tamaño de partícula se concentra en la zona de menor diámetro.

La estructura química de las partículas prácticamente no muestra señales de enlaces N-H que forman parte del monómero del cual se derivan. Ese efecto y la desaparición de la señal correspondiente a C-H sugieren la deshidrogenación de los anillos de pirrol, lo que produce entrecruzamiento y fragmentación de algunos compuestos durante la síntesis. El entrecruzamiento del material puede dar origen a la formación de las partículas. Por otro lado, la disminución de la relación C/O conforme incrementa la potencia de síntesis indica que el material presenta una mayor oxidación con la energía aplicada.

Los principales estados químicos superficiales de C y N en la superficie de las partículas son: C=CH-N, C=CC-C, C=CC-N, C=CN-O, C-NH-C y C-O-C. Los estados hidrogenados corresponden a la estructura del anillo de pirrol, pero los otros estados de mayor energía representan estados químicos formados por la unión de anillos de pirrol dando origen a estructuras poliméricas complejas. Se presentan algunos estados químicos oxigenados debidos probablemente a la interacción atmosférica entre PPy y oxígeno.

La conductividad eléctrica de las partículas de polipirrol calculada usando el modelo de polvos compactados está en el intervalo de  $10^{-8}$  a  $10^{-4}$  S/cm en función de la compresión y de la frecuencia aplicada, lo cual las coloca dentro de los materiales semiconductores. La diferencia de conductividad eléctrica en las partículas sintetizadas por plasma y las obtenidas por métodos convencionales puede deberse a: una interrupción de movilidad de los electrones o al incremento de la trayectoria libre media.

Los resultados anteriores indican que el método de síntesis para la obtención de PPy influye en la morfología, estructura y conductividad eléctrica de las partículas.



## REFERENCIAS

- 
- [1] Olayo R., Ríos C., Salgado-Ceballos H., Cruz G.J., Morales J., Olayo M.G., Alcaraz-Zubeldia M., Álvarez A.L., Mondragón R., Morales A., Díaz-Ruíz A., Tissue spinal cord response in rats after implants of polypyrrole and polyethylene glycol obtained by plasma. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(2), 2008, 817-826.
- [2] Colin E., Olayo M.G., Cruz G.J., Carapia L., Morales J., Olayo R., Affinity of amined plasma polymers with ionic solutions similar to the human body. *Progress in Organic Coatings*, 64, 2009, 322-326.
- [3] Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T., *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier, Holanda, 2007, 5-6,10-12, 287
- [4] Allen T., *Power Sampling and Particle Size Determination*. Elsevier, Holanda, 2003, 56.
- [5] Weidlich C., Mangold K.-M., Jüttner K., Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. *Electrochimica Acta*, 47, 2001, 741-745.
- [6] Guimarda N.K., Gomez N., Schmidt C.E., Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science*, 32, 2007, 876-921.
- [7] Lange U., Roznyatovskaya N.V., Mirsky V.M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta*, 614, 2008, 1-26.
- [8] Hosono K., Matsubara I., Murayama N., Shin W., Izu N., Effects of discharge power on the structure and electrical properties of plasma polymerized polypyrrole films. *Materials Letters*, 58, 2004, 1371-1374.
- [9] Yang P., Zhang J., Guo Y., Synthesis of intrinsic fluorescent polypyrrole nanoparticles by atmospheric pressure plasma polymerization. *Applied Surface Science*, 225, 2009, 6924-6929.
- [10] Cao J, Matsoukas T., Synthesis of hollow nanoparticles by plasma polymerization. *Journal of Nanoparticles Research*. 6, 2004, 447-455.
- [11] Paosawatyanong B., Tapaneeyakorn K., Bhanthumnavin W., AC plasma polymerization of pyrrole. *Surface and Coatings Technology*, 204, 2010, 3069-3072.
- [12] Jerome C, Jerome R., Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(18), 1998, 2488-2489.



- [13] Reung-U-Rai A., Prom-Jun A., Prissanaroon-Ouajai W., Ouajai S., Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2), 2008, 27-31.
- [14] Shi G., Rouabhia M., Wang Z., Dao L.H., Zhang Z., A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide. *Biomaterials*, 25, 2004, 2477-2488.
- [15] Gupta N.D., Banerjee D., Dasb N.S., Chattopadhyay K.K., Kinetics of micelle formation and their effect on the optical and structural properties of polypyrrole nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 385, 2011, 55-62.
- [16] Wang J., Neoh K.G., Kang E.T., Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films. *Thin Solid Films*, 446, 2004, 205-217.
- [17] Noh K.A., Kim D-W., Jin C-S, Shin K-H., Kim J. H., Ko J.M., Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder. *Journal Power Sources*, 124, 2003, 593-595.
- [18] Geng W., Li N., Li X, Wang R., Tu J., Zhang T., Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole. *Sensors and Actuators B*, 125, 2007, 114-119.
- [19] Khan A.A., Paquiza L., Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric–inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate. *Synthetic Metals*, 161, 2011, 899-905.
- [20] Uygun A., Oksuz L., Yavuz A.G., Guleç A., Sen S., Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. *Current Applied Physics*, 11, 2011, 250-254.
- [21] Yang C., Liu P., Core-shell attapulgate@polypyrrole composite with well-defined corn cob-like morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization. *Synthetic Metals*, 159, 2009, 2056-2062.
- [22] Denes F.S., Manolache S., Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science*, 29, 2004, 815-885.
- [23] Boenig H.V., *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press., USA, 1982, 37-45.
- [24] Wang J., Pan C.J., Huang N., Sun H., Yang P., Leng Y.X., Chen J.Y., Wan G.J., Chu P.K., Surface characterization and blood compatibility of poly(ethylene terephthalate) modified by plasma surface grafting. *Surface & Coatings Technology*, 196, 2005, 307-311.





- [25] Choukourov A., Biederman H., Slavinska D., Hanley L., Grinevich A., Boldyryeva H., Mackova A., Mechanistic studies of plasma polymerization of allylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (48), 2005, 23086-23095.
- [26] Hamerli P., Weigel T., Groth T., Paul D., Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated polyethylenterephtalat membranes. *Biomaterials*, 24, 2003, 3989-3999.
- [27] Shard A.G., Whittle J.D., Beck A.J., Brookes P.N., Bullett N.A., Talib R.A., Mistry A., Barton D., McArthur S.L., A NEXAFS examination of unsaturation in plasma of allylamine and propylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (33), 2004, 12472-12480.
- [28] Ratner B.D., Hoffman A.S., Shoen F.J., Lemons J.E., *Biomaterials science. An introduction to materials in medicine*. Academic Press, USA, 2004, 106-110.
- [29] Poncin-Epaillard F., Legeay G., Surface engineering of biomaterials with plasma techniques. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 14(10), 2003, 1005-1028.
- [30] Mirau P.A., Jelinski L.W., Bovey F.A., Long T.E., McGrath J.E., Richard S., *Encyclopedia of physical science and technology. Polymers*. Academic Press, USA, 2002, 734, 859.
- [31] Schönherr H., van Os M. T., Förch R., Timmons R.B., Knoll W., Vancso G.J., Distributions of functional groups in plasma polymerized allylamine films by scanning force microscopy using functionalized probe tips. *Chemistry of Materials*, 12, 2000, 3689-3694.
- [32] Inagaki N., *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Technomic Publishing, 1996, 36, 101, 125-126.
- [33] López-Callejas R., Valencia-Alvarado R., Mercado-Cabrera A., Peña-Eguiluz R., Muñoz-Castro A.E., Barocio S.R., Rodríguez-Méndez B.G., De la Piedad Beneitez A., *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. Aplicaciones de los plasmas en la modificación de materiales, en medio ambiente y en medicina*, ININ, México, 2010, 211-230.
- [34] Bárdos L., Baránková H., *Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications*. *Thin Solid Films*, 518, 2010, 6705–6713.
- [35] Friedrich J., *Mechanisms of Plasma Polymerization. Reviewed from a Chemical Point of View*. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 2011, 783–802.



- [36] Cruz G.J., Olayo M.G., López O.G., Gómez L.M., Morales J., Olayo R., Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer*, 51, 2010, 4314-4318.
- [37] Ball D.W., *Físicoquímica*. Ed. Thomson, México, 2004, 464.
- [38] Silverstein R., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7a. Ed. Wiley, USA, 2005, 72.
- [39] Gauglitz G., Vo-Dinh T., *Handbook of Spectroscopy*. Ed. Wiley VCH, Alemania, 2003, 41, 100-102, 106
- [40] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R., *Principios de Análisis instrumental*. 6a. Ed. Cengage Learning, México, 2008, 471.
- [41] Rubinson K.A., Robinson J.F., *Análisis instrumental*. Ed. Pearson, España, 2000, 325.
- [42] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed. Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, USA, 1979, 9, 13.
- [43] Hummel R.E., *Electronic Properties of Materials*. 4a. Ed. Springer, USA, 2011, 80-81, 121.
- [44] Seanor D.A., *Electrical Properties of Polymers*. Academic Press. USA, 1982, 5.
- [45] Callister W.D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales*. Ed. Reverté, España, 1996, 612-620.
- [46] Hornyak G.L., Tibbals H.F., Dutta J., Moore J.J., *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. CRC Press, USA, 2009, 930, 931, 935.
- [47] Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E., Koning C.E., de With G., Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology*, 221, 2012, 351–358.
- [48] Mamunya Y.P., Zois H., Apekis L., Lebedev E.V., Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites. *Powder Technology*, 140, 2004, 49-55.
- [49] Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G., Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40, 2002, 2801–2815.
- [50] Crist B.V., Advanced Peak-Fitting of Monochromatic XPS Spectra. *Journal of Surface Analysis*, 4, 1998, 428-434.



## Anexo 1

Artículo *Effect of energy in the size of polypyrrole derived particles synthesized by plasma* publicado en la revista *Superficies y Vacío*.

*Superficies y Vacío* 25(2) 88-91, junio de 2012

©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

### Effect of energy in the size of pyrrole-derived particles synthesized by plasma

Gómez L. M.<sup>‡</sup>, Olayo M. G.<sup>\*†</sup>, Cruz G. J., López-Gracia O. G.<sup>\*</sup>, González-Torres M.<sup>‡</sup>, de Jesús C.<sup>#</sup>, González-Salgado F.  
*Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801, México*

<sup>‡</sup>*Programa de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México*

<sup>\*</sup>*Programa de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Estado de México. CP 52000, México*

<sup>#</sup>*Instituto Tecnológico de Toluca, Ex-Rancho La Virgen S/N. Metepec, Edo. Mex., CP 52140, México  
(Recibido: 24 de noviembre de 2011; Aceptado: 2 de mayo de 2012)*

Se presenta un estudio sobre la síntesis por plasma de partículas derivadas de pirrol a diferentes potencias con la finalidad de estudiar el efecto que produce la energía aplicada en el tamaño de partícula y en las propiedades estructurales y morfológicas. Las partículas se sintetizaron por plasma con descargas resistivas de resplandor a 13.56 MHz,  $10^{-1}$  mbar y 40-120 W. Las partículas son de forma esférica con diámetro promedio entre 109 y 205 nm reduciendo linealmente en función de la energía de la descarga. La estructura de las partículas conserva parte de la funcionalidad aromática de los anillos de pirrol combinada con grupos C=O y C=N que pueden ayudar a la biocompatibilidad del material.

**Palabras clave:** Partículas; Pirrol; Energía; Plasma

This work presents a study about the synthesis by plasma of particles obtained from pyrrole with the purpose of evaluating the influence of the energy applied to the synthesis on the size and morphology of particles. The syntheses were performed with resistive glow discharges at 13.56 MHz,  $10^{-1}$  mbar and 40-120 W. The particles have spherical morphology with mean diameter between 109 and 205 nm decreasing linearly with the energy of discharges. The structure of particles preserved great part of the aromatic functionality of pyrrole combined with C=O and C=N chemical groups that may help in the biocompatibility of the material.

**Keywords:** Particles; Pyrrole; Energy; Plasma

### 1. Introduction

Polymeric materials have increased their applications in the field of biomaterials due to the advances in the molecular manipulation of structures that enhance their physical and chemical properties. With this strategy, many nanostructured biomaterials have been developed with advantages in the size and superficial morphology compared with those of macrostructured materials, because the size of particles, protrusions and pores on the surfaces have almost as much influence in the biocompatibility as the functional groups on the main structure [1-3].

Polymers derived from pyrrole are potential biomaterials through their electrical properties and amine groups that promote cell interaction [4-6]. In this area, polypyrroles synthesized by plasma have special advantage because they do not use other chemicals except the initial monomers and dopants in the syntheses and maybe partially because of that, they have shown special biocompatibility with spinal cord tissues. Plasma polymerizations use high energy particles in gas-phase and electric fields instead of initiators, accelerators or solvents of chemical liquid-phase syntheses that may generate toxic wastes to cells.

In the area of chemical liquid-phase syntheses, microemulsion polymerization was used for obtaining

spherical nanoparticles of polypyrrole and ammonium peroxydisulfate [7]. Nanostructures of polypyrrole with lactic acid have been synthesized by emulsion by Shi [8]. Polypyrrole powders were synthesized chemically using ammonium persulfate [9] and anhydrous iron chloride [10] as oxidants.

In the field of gas-phase plasma synthesis, Yang studied the synthesis of polypyrrole nanoparticles synthesized by plasma with Ar as carrier gas [11], while Cao studied the ratio of aromatics rings as precursors of hollow-core spherical nanoparticles by plasma in Ar atmosphere [12].

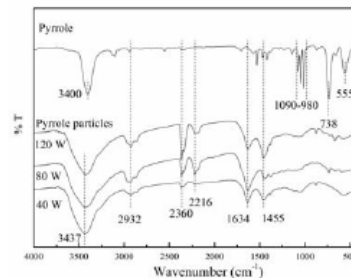


Figure 1. IR spectra of pyrrole particles.

<sup>†</sup>guadalupe.olayo@imin.gob.mx

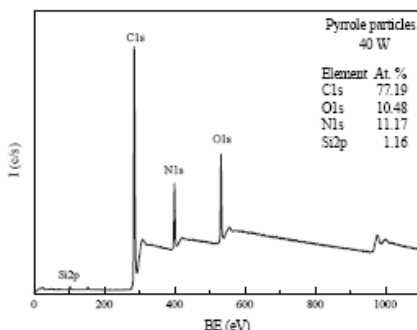


Figure 2. XPS survey spectra of pyrrole particles synthesized at 40 W.

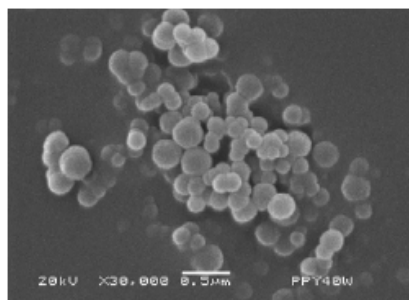


Figure 3. Morphology of pyrrole particles synthesized at 40 W.

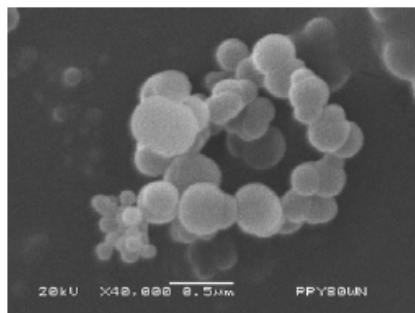


Figure 4. Morphology of pyrrole particles synthesized at 80 W.

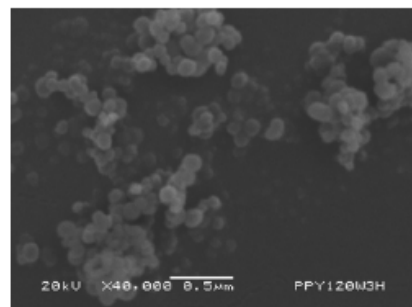


Figure 5. Morphology of pyrrole particles synthesized at 120 W.

Nano and meso particles of polypyrrole (PPy) with spherical morphology using glow discharges of pyrrole, similar to those of this work, were synthesized previously to be used in biological applications [13]. Now, this paper presents a study about the evolution of particle size as a function of the energy applied to the discharges in the synthesis by plasma.

## 2. Experimental Section

Particles derived from pyrrole were synthesized by glow discharges of pyrrole in a tubular glass reactor of approximately 1500 cm<sup>3</sup>. Only pyrrole and the residual atmospheric gases participated in the synthesis, there were no other reagents as carrier gases or dopants. The reactor had stainless steel electrodes and flanges at the ends with three access ports each. In the central ports, two electrodes of 6.5 cm in diameter with a spacing of 6 cm between them were introduced. The electrodes were connected in resistive mode to a RFX-600 Advanced Energy radio frequency power supply. The other accesses are inlet ports of a Pirani pressure gauge and an Alcatel Pascal 2015C1 vacuum pump with an Alcatel LNT 25S gas condenser.

Pyrrole (Aldrich, 98%) was polymerized by plasma with glow discharges at 13.56 MHz, 10<sup>-1</sup> mbar and power between 40 and 120 W, during 180 min. The polymers were obtained in powder and thin films on the reactor walls. Particles of nano, meso and micro dimension composed the powder which was removed from the reactor with a small brush. After that, the films were swollen with distilled water and removed with a spatula.

The structure of particles derived from pyrrole was analyzed with a FT-IR Spectrum 1600 Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer using 32 scans. The morphology was studied with a Jeol JSM-5900LV scanning electron microscope and the micrographs were processed with the Olympus Measure IT program. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed using a Thermo K-Alpha photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al X-ray excitation source.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Structure of particles derived from pyrrole

Figure 1 shows the IR spectra of pyrrole particles synthesized at 40, 80 and 120 W. The dominant absorption in the particles, wide and centered around 3437 cm<sup>-1</sup>, belongs to N-H bonds of pyrrole amines [14]. The absorption in 1455 cm<sup>-1</sup> can be associated with the substitution of hydrogens in heteroaromatic rings. There is a slight absorption centered at 2932 cm<sup>-1</sup> indicating the presence of aliphatic C-H bonds most likely caused by pyrrole fragments originated by the collisions with the highest energy particles in the plasma.

Triple bonds, C≡N and C≡C, caused by the intense

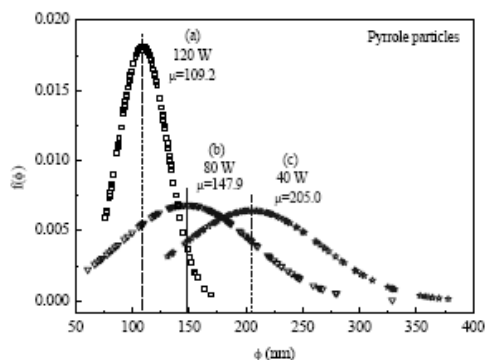


Figure 6. Normal distribution of particle diameter.

oxidation of molecules are manifested in the peak centered at  $2216\text{ cm}^{-1}$ . Consecutive double bonds in different combina

tions between N, C and O ( $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , ...) can be associated with the absorption at  $2360\text{ cm}^{-1}$ . Individual double bonds as  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  and  $\text{C}=\text{N}$  can be associated with the absorption centered at  $1634\text{ cm}^{-1}$  interval. All of these multiple bonds are indication of dehydrogenation and/or oxidation of the polymers.

The pyrrole spectrum has absorptions centered at 555, 738 and between  $1090\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  indicating the vibration of C-H bonds in different modes of the conjugated structure of the pyrrole skeleton. These absorptions are not shown in the spectra of pyrrole particles probably due to the disappearance of C-H bonds in the heteroaromatic rings as a consequence of networking in the pyrrole particles.

Figure 2 shows an XPS survey spectra of particles derived from pyrrole with its associated atomic distribution. The main signals detected are C1s at 285.1 eV, N1s at 399.8 eV and O1s at 532.1 eV. Traces of Si2p usually appear in almost all surfaces due to atmospheric dust contamination. As in the case of the IR analysis, C and N atoms are attributed to the pyrrole structure and O atoms can be attributed to the oxidation in the material.

The stoichiometric C/N atomic ratio of pyrrole and polypyrroles is 4, however this ratio in pyrrole particles is approximately 7 in the case of 40 W synthesis. One reason for such increase is that the XPS analysis considers only the first nanometer depth of the beam incidence, which is always affected by the superficial C, O and Si contamination, increasing their content in the elemental analyses.

Independently of this characteristic, the elemental data shows an increase in the C participation in the particles, which can also be associated to partial damage of pyrrole rings to form small alkenes with the fragments, as discussed in the IR sections. This effect can also be named carbonization of the material due to the high energy of the plasma particles. However, it is difficult to differentiate the C content of contamination, carbonization or that part of the intrinsic structure of the material.

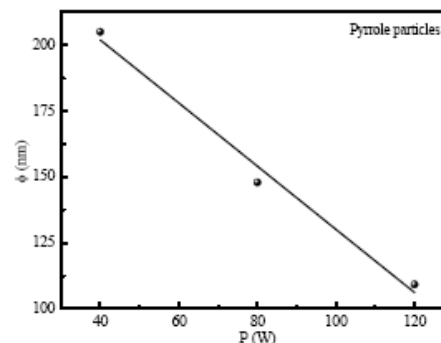


Figure 7. Average particle diameter of pyrrole as a function of the power of synthesis.

### 3.2 Morphology of particles

Figures 3-5 show powder synthesized from pyrrole at different power arranged in random clusters of spherical and smooth particles. Each power has associated a micrograph and a normal diameter distribution calculated with Equation 1 using the most representative particle size. Approximately 100 particles were measured per synthesis, see Figure 6. The harmonic mean corresponds to the maximum value of  $f(\phi)$  in the particles.

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\phi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (1)$$

Where:  $f(\phi)$ : normal distribution function,  $\phi$ : diameter of particles,  $\mu$ : harmonic mean, and  $\sigma$ : standard deviation.

Particles synthesized at 40 W have a diameter between 131 and 378 nm with center at 205 nm, see Figure 6(a). Figure 6(b) shows the diameter distribution of particles synthesized at 80 W with center at approximately 148 nm and sizes between 61 and 329 nm. Particles synthesized at 120 W have a diameter between 76 and 169 nm with center in 109 nm, see Figure 6(c). In the three cases, the diameter distribution is enlarged in the zone of the larger diameter, which indicates a tendency in the synthesis to create particles towards this zone.

Figure 7 presents a comparison of average particle diameter of PPy at different power of synthesis. A first observation is that the particle diameter and the dispersion of values decrease linearly with power. The decrease rate of particle size is  $1.19\text{ nm/W}$ .

Extrapolating the diameter tendency to very low power, the maximum mean diameter would be reached approximately at 250 nm. However, this is a limit value, hypothetical, under similar reactivity conditions that at very low power could be different. A similar analysis can be done to calculate the minimum power required to achieve average diameters below 100 nm, where the particles come into nano-dimensions. The result in this case would be at a power greater than 125 W.



#### 4. Conclusions

Pyrrrole-derived particles were synthesized by plasma with spherical profile and smooth surface. Only pyrrole and the residual atmospheric gases participated in the synthesis as chemical agents. There were no other reagents as carrier gases or dopants. The diameter of the particles synthesized in the 40-120 W interval was between 61 and 378 nm. The energy used during the synthesis influences the particle size, decreasing linearly with the applied power. Extrapolating this trend under similar experimental conditions, the minimum power required to achieve average diameters below 100 nm would be 125 W. N-H groups, usually found in some biomaterials, were found in the IR analysis of the particles of this work. The particles have indication of multiple bonds in their structure, which are not in the structure of pyrrole, and can be a consequence of dehydrogenation during the synthesis.

#### Acknowledgements

The authors thank C. Jorge Pérez for his help in the scanning electron microscopy and to Conacyt for the financial support to the projects 80735 and 130190.

#### References

- [1]. P.A. Gunatillake, R.Adhikari. *European Cells and Materials*. **5**, 1 (2003).
- [2]. J.L. Ifkovits, B.S., J. A. Burdick. *Tissue Engineering*. **13**, 2369 (2007).
- [3]. J. Jozefonvicz, M. Jozefowicz. *Pure and Applied Chemistry*. **64**, 1783 (1992).
- [4]. S.P. Massia, P. Stark, D.S. Letbette. *Biomaterials*. **21**, 2253 (2000).
- [5]. E. Colin, M.G. Olayo, G.J. Cruz, L. Carapia, J. Morales, R. Olayo. *Progress in Organic Coatings*. **64**, 322 (2009).
- [6]. N. Guimard, N. Gómez, C.E. Schmidt. *Progress in Polymer Science*. **32**, 893 (2007).
- [7]. A. Reung-U-Rai, A. Prom-Jun, W. Prissanaroon-Ouajai, S. Ouajai. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. **18**, 27 (2008).
- [8]. G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L.H. Dao, Z. Zhang. *Biomaterials*. **25**, 2477 (2004).
- [9]. C.F. Hsu, L. Zhang, H. Peng, J. Travas-Sejdic, P.A. Kilmartin. *Synthetic Metals*. **158**, 946 (2008).
- [10]. S.A. Waghuley, S.M., Yenorkar, S.S. Yawale, S.P. Yawale. *Sensors and Actuators B*. **128**, 366 (2008).
- [11]. P. Yang, J. Zhang, Y. Guo. *Applied Surface Science*. **225**, 6924 (2009).
- [12]. J. Cao, T. Matsoukas. *Journal of Nanoparticles Research*. **6**, 447 (2004).
- [13]. G.J. Cruz, M.G. Olayo, O.G. López, L.M. Gómez, J. Morales, R. Olayo. *Polymer*. **51**, 4314 (2010).
- [14]. J. Morales, M.G. Olayo, G.J. Cruz, R. Olayo. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics*. **40**, 1850 (2002).



## Anexo 2

Artículo *Conductividad eléctrica en polipirrol compactado* enviado a la revista Superficies y Vacío.



## SUPERFICIES Y VACÍO

Una publicación de la

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

Ciudad de México a 7 de noviembre de 2012.

### Editor

Miguel Meléndez  
Cinvestav-IPN

E. Viguera-Santiago  
Presente

### Barra de editores

Joe Green  
U. de Illinois

Wilfrido Calleja  
INAOE

Enrique Camps  
ININ

Luis Viña  
DFM-C-IV  
U. Autónoma de Madrid

Mano Farias  
IF-UNAM, Ensenada

María Carmen Asensio  
ICM-CSIC  
U. Autónoma de Madrid

Álvaro Pulzara Mora  
U. Nacional de Colombia, Manizales

Joseph Woick  
MSEL-NIST

Martín Flores  
U. de Guadalajara

Jesús Carrillo  
CIDS-BUAP

Satoshi Shimomura  
Universidad Ehime

Yvonne Primerano  
Universidad de São Paulo

Acuso de recibo el trabajo: "*Conductividad eléctrica en polipirrol compactado*", de los autores: L.M. Gómez, S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, cuya referencia para futura información es: SV12-049.

El trabajo será sometido a revisión por los árbitros, tan pronto como recibamos los comentarios se lo haremos saber.

Atentamente,

M. en C. Alejandra García Sotelo  
Superficies y Vacío



---

## **Conductividad eléctrica en polipirrol compactado**

L.M. Gómez<sup>1</sup>, S. Hernández-López<sup>2</sup>, E. Viguera-Santiago<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Estado de México. CP 50120, México.

<sup>1,2</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, 50120 Toluca, México

\* e-mail corresponding: eviguerass@uaemex.mx

### **Resumen**

En este trabajo se estudia el efecto de la presión sobre la conductividad eléctrica de polipirrol comercial. La conductividad eléctrica del polvo compactado se determinó en términos de la presión y la geometría del sistema de compactación. La curva de conductividad eléctrica respecto a la presión muestra dos etapas de comportamiento: uno típico esperado, consistente con los conceptos de percolación, y una etapa en el cual la conductividad del polvo compactado se puede describir a través de un modelo semicontinuo. En términos de la geometría del sistema estas dos etapas de comportamiento eléctrico se distinguen claramente por un máximo en la curva de resistividad contra la altura del material compactado, que se define como el umbral de compactación. Este umbral de compactación corresponde al escenario en la cual las partículas compactadas alcanzan su máximo grado de contacto eléctrico, esto es, describe la transición de la conducción por percolación a la conducción del polvo compactado como un todo que se denotará como semicontinuo.

### **Abstract**

In this paper, the effect of stress on the electrical conductivity of polypyrrole commercial is studied. The electrical conductivity of compacted powder was determined in terms of the geometry system and pressure compaction. The electric conductivity curve with respect to pressure behavior shows two stages: one typical, this is consistent with the concepts of percolation, and a second stage in which the conductivity of compacted powder could be described through a semi-continuous pattern. In terms of the system geometry these two stages of electrical performance are clearly distinguished by a maximum in the curve of resistivity versus the height of compacted material, which is defined as the threshold of





compaction. This threshold corresponds to compaction in which the compacted particles reach their maximum level of electrical contact, namely at this point the transition from conduction by percolation conduction of a compacted powder as a whole make off.

**Palabras clave:** polipirrol, conductividad eléctrica, polvos compactados, percolación.

## 1. Introducción

De los polímeros intrínsecamente conductores el polipirrol (PPy) es importante por sus potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos, crecimiento celular, membranas purificadoras, como biosensor y también por su bio-compatibilidad [1-5]. Este polímero intrínsecamente conductor presenta buena estabilidad química, no es tóxico y puede ser sintetizado tanto por métodos físicos como químicos entre los cuales se encuentran: la polimerización por plasma, electropolimerización, sol-gel y por emulsión, rindiendo polímeros eléctricamente conductores cuya conductividad se ve modificada por el método de síntesis. El polipirrol se ha sintetizado en varias presentaciones ya sea en forma de película o partículas de diferente tamaño y geometría. De las cuales de gran interés es su síntesis en forma de partículas por sus posibles aplicaciones como materiales biocompatibles como apoyo en la regeneración de lesiones de medula espinal [6]. La síntesis química en medio acuoso propuesta en [7] genera partículas de polipirrol con tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$ , cuya conductividad eléctrica reportada es de 1.25 S/cm [7]. Usando, la polimerización vía microemulsión con peroxidisulfato de amonio se sintetizó polipirrol en forma de nanopartículas esféricas (60-90 nm) con conductividad de hasta 62 S/cm [8]. Por plasma de resplandor se han obtenido nanopartículas entre 35 y 350 nm variando la potencia de plasma y el tiempo de polimerización reportando conductividades de 10-11 S/cm [6]. La posibilidad de controlar la conductividad eléctrica de las diferentes partículas de polipirrol a través del método de síntesis, da la posibilidad de obtener una amplia gama de aplicaciones [3].

Por otro lado, muchos de los materiales con propiedades eléctricas útiles que se sintetizan actualmente se obtienen en forma de partículas cuya determinación de sus propiedades individuales y colectivas es un reto. Para materiales continuos ya sea en forma de capas delgadas o en bulto las técnicas están bien desarrolladas y así mismo es posible determinar las propiedades eléctricas de una simple partícula por las técnicas de microscopía de fuerza atómica [10-12], o por nano-pesca [13]. Recientemente por mi-



croscopia electrónica de barrido con nanoelectrodos manipulados con nanobots, se determinó la conductividad de una sola partícula de tamaño mayor de 100 nm por la técnica de 2 y 4 puntas [14]. En aplicaciones prácticas como lo son los compuestos poliméricos conductores [15] y en otras aplicaciones [16-17], el uso de polvos eléctricamente conductores es común, lo cual obliga a la determinación las propiedades eléctricas del conjunto de partículas.

La conductividad eléctrica de polvos se ha estudiado desde dos puntos de vista: el caso de polvos que permitan su compactación a pastillas de forma definida y en aquel en que no permiten compactación. En los primeros una metodología ha seguir usando DC es el método de cuatro puntas [7-8] y el de dos puntas [9]. Por espectroscopia de impedancias en algunos casos se puede distinguir la contribución de los electrodos y la contribución de inhomogeneidades [18]. En los polvos que no permiten compactación, la determinación de la conductividad se ha realizado al confinar el polvo en un sistema émbolo-cilindro y determinar sus propiedades en términos de la compactación. Se ha estudiado la conductividad eléctrica en DC de polvos conductores principalmente en partículas de diferentes tipos de carbono [19-21], describiendo el comportamiento eléctrico cualitativo de los polvos en términos de la presión [19-20] y también en términos de la altura [21].

Típicamente el comportamiento de la conductividad como función de la presión muestra dos etapas [19-20]. Una en la cual el comportamiento eléctrico se rige por los conceptos de percolación y una segunda etapa en el cual el polvo compactado muestra un comportamiento eléctrico colectivo global debido a todas las partículas en contacto. En esta segunda etapa comúnmente se reporta un comportamiento asintótico de la conductividad contra presión. Sin embargo, en los estudios realizados se observó que el comportamiento asintótico tiene un límite, a partir del cual, la conductividad comienza a decrecer al aumentar la presión. Adicionalmente se ha observado que las propiedades eléctricas de polvos sometidos a presión dependen de la cantidad de material en la columna. El objetivo de este trabajo es describir lo que ocurre alrededor de esa presión umbral lo cual permite establecer un criterio para la determinación de las propiedades eléctricas del polvo conductor. Se demuestra que el comportamiento eléctrico de las partículas de polipirrol en términos de la presión, coincide en todo con las observaciones realizadas en materiales derivados de carbono como grafito, negro de carbono y nanotubos de carbono [19-20]. Sin embargo, la descripción por arriba de la presión umbral como demostraremos es un efecto del arreglo experimental.

## 2. Sección Experimental

Se utilizó polipirrol marca Aldrich, 99.9% pureza, presentación en polvo, con conductividad reportada entre 10 y 40 S/cm. Mediante microscopia electrónica de barrido se analizó la morfología y tamaño de las partículas de PPy. Se usó un microscopio JEOL JSM-5900LV empleando voltajes de aceleración de 20 kV y ampliaciones entre 500X y 10000X. Para poder observar las partículas éstas se sometieron a frotis mecánico. Las micrografías MEB se muestran en la Figura 1. En la micrografía se puede observar que el polipirrol está formado por partículas polidispersas en tamaño y forma.

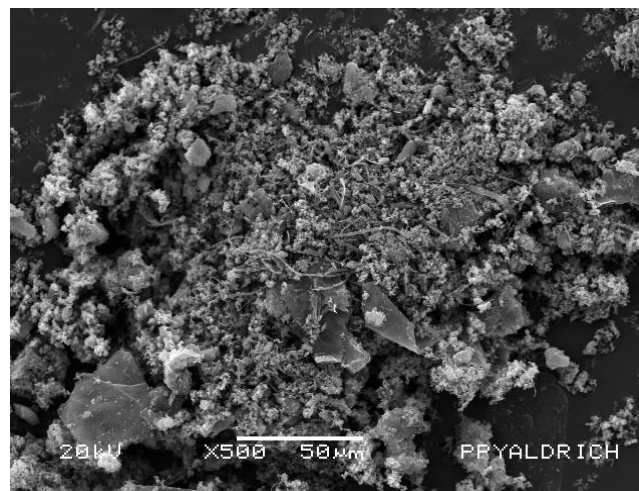


Figura 1. Morfología de polipirrol comercial.

La conductividad eléctrica de PPy durante la compactación se determinó a través del arreglo experimental mostrado en la Figura 2, usando la ecuación (1) para cada presión ejercida,

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (1)$$

En donde,

$\sigma$  = conductividad eléctrica, S/cm

$l$  = longitud de la muestra, cm

$S$  = área de la sección transversal del material, cm<sup>2</sup>

$R$  = resistencia eléctrica,  $\Omega$

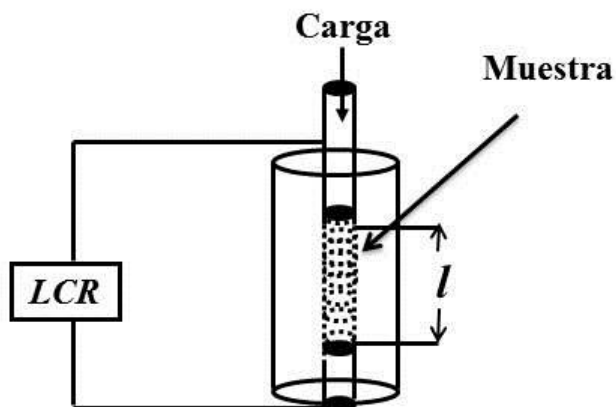


Figura 2. Diagrama experimental usado para la determinación de conductividad de polipirrol [19-22].

Se colocó la muestra en un cilindro de Nylamid® entre dos electrodos de Cu. Las dimensiones del cilindro fueron de 21 mm de diámetro exterior y 30 mm de longitud, barrenado en el centro a 6.1 mm. Se usaron dos electrodos de cobre de 6.1 mm de diámetro y longitudes de 10 y 20 mm, respectivamente. El electrodo de 10 mm se mantuvo fijo durante las mediciones, mientras que el electrodo de 20 mm se desplazaba durante la compactación del material. Ambos electrodos quedaron ajustados de tal manera que no se permite el flujo del material sobre las paredes del cilindro durante la compactación. La presión se ejerció con una prensa hidráulica, evitando cargas  $> 33 \text{ Kg/cm}^2$ , ya que el Nylamid y el cobre sufren deformación. La longitud de la muestra se midió con un micrómetro de carátula y el área de la sección transversal para las presiones ejercidas no sufre cambio. Las mediciones de resistencia se realizaron con un medidor LCR de Stanford Research Systems Modelo SR720 a 1V y a frecuencia de 120 kHz.

### 3. Resultados

#### 3.1 Efecto de la presión en la conductividad eléctrica de las partículas de polipirrol

En la Figura 3, se muestra el comportamiento de la conductividad como función de la presión de compactación.

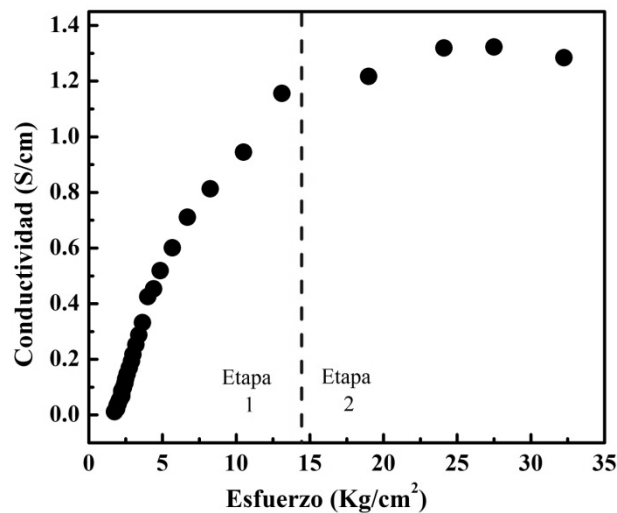


Figura 3. Variación de conductividad de PPY comercial en términos de la presión.

A presiones suficientemente pequeñas las partículas se encuentran en su estado de aglomeración natural, Figura 1, lo que corresponde a un estado de contacto eléctrico como el mostrado en la Figura 4a, por ello la conductividad en esta configuración es baja, etapa 1 de la Figura 3. En esta etapa de compactación puede observarse una clara contribución capacitiva, la cual está relacionada a los espacios de aire existentes entre ellas. A medida que la presión se incrementa las partículas conductoras comienzan a interconectarse eléctricamente y en consecuencia se observa un incremento de la conductividad de la muestra. El acercamiento de las partículas con la presión promueve el incremento de la conductividad lo cual concuerda muy bien con la descripción clásica de percolación para partículas en contacto eléctrico [19-21,23]. Cuando las partículas adquieren una configuración como la observada en la Figura 4b, todas las partículas están interconectadas formando una red de conducción marcando el inicio del comportamiento asintótico de la curva de la Figura 3. En esta etapa los efectos capacitivos dejan de tener lugar. Al inicio del límite asintótico las partículas comienzan a deformarse aumentando la superficie de contacto entre ellas, en esta etapa la conductividad alcanza un estado estacionario en la curva conductividad contra presión. Hasta que las partículas alcanzan su máximo grado de empaquetamiento. En el cual se adquiere el máximo contacto eléctrico entre todas las partículas, debido a que prácticamente todas las partículas se encuentran en contacto unas con otras a través de toda su superficie, Figura 4c. Este máximo grado de empaquetamiento se definió como umbral de compactación. A partir de

este umbral el comportamiento eléctrico del polvo comprimido sufre una transición, de un comportamiento eléctrico caracterizado por el número de interconexiones eléctricas entre las partículas a un comportamiento colectivo del polvo compactado. El polvo compactado forma una fase semicontinua en el cual las variaciones de la conductividad eléctrica no dependen de la modificación del contacto entre éstas, es decir, en este régimen semicontinuo la contribución a la conductividad eléctrica debida al contacto entre las partículas se mantiene invariable. Por ello, a presiones mayores a la del umbral de compactación la conductividad del polvo no continúa su comportamiento asintótico. En este régimen, el polvo se comporta como un material semicontinuo sometido a una deformación hidrostática, Figura 5. Esta contribución se aprecia en la curva de conductividad contra presión manifestándose en una disminución de la conductividad eléctrica, final de la etapa 2 en la Figura 3.

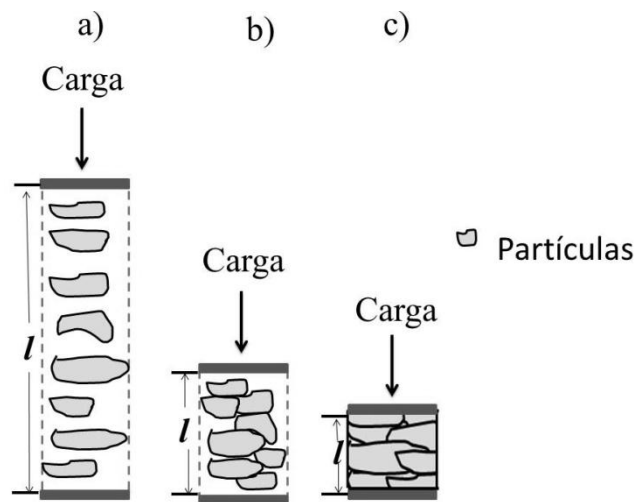


Figura 4. Diagrama esquemático representativo de las etapas de deformación: a y b corresponden al modelo de percolación clásico y c a la transición al semicontinuo.

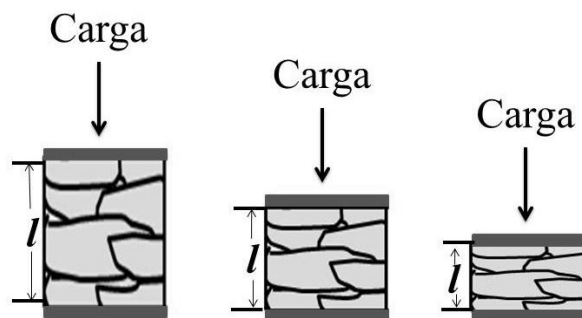


Figura 5. Diagrama esquemático representativo de la deformación hidrostática del estado semicontinuo.



El comportamiento de la conductividad en el régimen semicontinuo se aprecia mejor en la gráfica de conductividad contra la altura como se muestra en la Figura 6. En esta gráfica claramente se observan tanto la etapa percolativa, así como la asociada a la contribución del semicontinuo separada por un máximo en la curva, línea punteada de la Figura 6. La altura que caracteriza al máximo en la curva, corresponde a la altura del umbral de compactación. El polvo está poco compactado a alturas mayores de la altura umbral, Figuras 4a y 4b, y en consecuencia la dependencia de la conductividad se puede explicar en términos de los conceptos de percolación [21]. Mientras que a alturas menores a la altura umbral, el comportamiento eléctrico del polvo, como se mencionó anteriormente, corresponde a la del semicontinuo; es decir, la conductividad eléctrica en este régimen no depende de la modificación del contacto entre partículas sino al efecto de la deformación del semicontinuo. Esto se puede explicar fácilmente en términos del arreglo experimental y de las diferentes etapas de deformación esquematizadas en la Figura 5. De acuerdo al arreglo experimental, la conductividad está siendo evaluada a través de la ecuación (1), en donde se requiere medir  $\rho$ . De estas tres cantidades el área de la sección transversal ( $S$ ) se está considerando constante, lo cual es una aproximación válida en el límite elástico del experimento. Por otra parte a alturas menores a la altura en el umbral de compactación, la resistencia eléctrica permanece invariable, Figura 7.

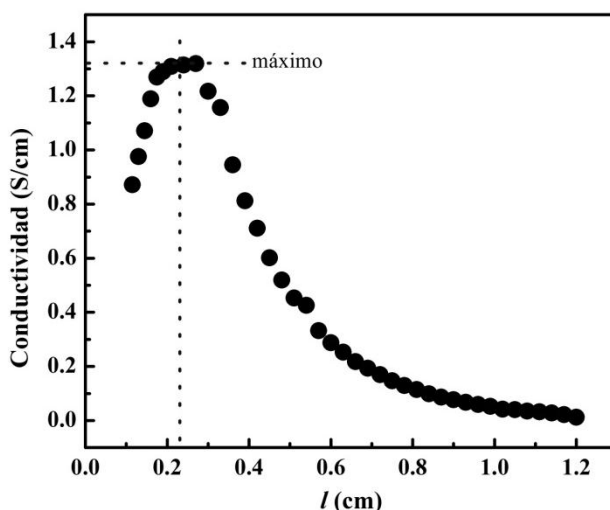


Figura 6. Conductividad de PPy comercial en términos de la altura.

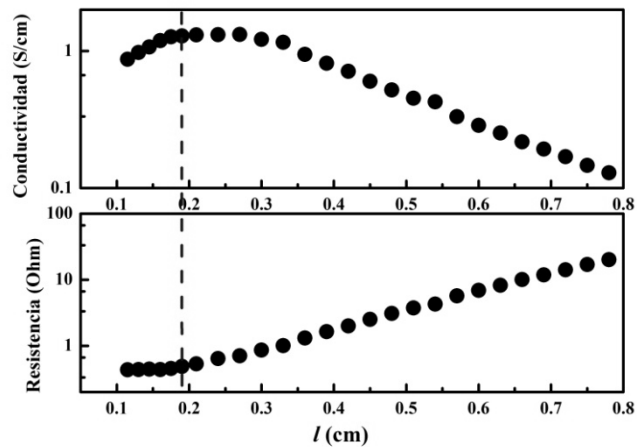


Figura 7. Conductividad y resistencia eléctrica de PPy, 0.8cm corresponde a la altura inicial cuando el polvo no esta compactado. La línea punteada alrededor del umbral de compactación (0.2cm) separa el comportamiento por percolación del semicontinuo.

Entonces en el intervalo de alturas menores a la altura en el umbral de compactación, el producto  $RS = \alpha^{-1}$  permanece constante, en consecuencia los cálculos de conductividad realizados a través de la ecuación 1 se reducen a la ecuación (2).

$$\sigma = \alpha l \tag{2}$$

Por lo que en este régimen se confirma que las variaciones en la conductividad son sólo función del cambio relativo de la altura. Lo cual concuerda con el comportamiento de la conductividad por arriba del umbral de compactación, Figura 6. Demostrándose de esta manera que el comportamiento eléctrico del polvo compactado por arriba del umbral de compactación no depende de la variación del contacto eléctrico entre las partículas. En el régimen semicontinuo, la conductividad del material es la de las partículas influida por el área de contacto entre ellas. Este efecto podría tener potenciales aplicaciones en la medición de pequeños desplazamientos o por el contrario la determinación de esfuerzos, posibilidad que será evaluada en otro trabajo.

El máximo de la curva de conductividad contra altura a lo que se llamo umbral de compactación fue observado en [21]. En donde se sugiere que la altura máxima de las curvas depende de la forma, densidad de empaquetamiento y probablemente a la relación del tamaño promedio de las partículas y el diámetro del tubo porta muestra [21]. Adicionalmente la capacidad de compactación puede depender entre





muchos otros factores al tamaño, forma, composición, propiedades mecánicas de las partículas, así como también de la cantidad de material en la columna. En consecuencia todas estas características pueden influir sobre las propiedades eléctricas finales de los polvos compactados. Por ello, para un mismo material sintetizado por distintas técnicas su conductividad podría variar.

#### **4. Conclusión**

La conductividad eléctrica de polvos compactados presenta dos comportamientos que dependen del acomodo de las partículas compactadas. Durante la compactación de polvos se observan dos valores críticos: uno correspondiente a la descripción convencional de percolación asociado al sistema compuesto partículas-aire, en donde la cantidad de partículas es constante y lo que cambia es la cantidad y tamaño de los espacios libres. Este régimen de conducción prevalece hasta que el polvo alcanza su máxima capacidad de empaquetamiento, lo que se definió como umbral de compactación, que puede estar caracterizado por la presión o altura de la columna (cantidad de material). A partir de este umbral el material se comporta como un todo y la conductividad en el régimen elástico varía linealmente con la altura de la columna, lo que podría ser útil en aplicaciones de sensado. Las observaciones realizadas en este trabajo y en la información provista en la literatura [19-21] sugieren que la determinación de la conductividad eléctrica de polvos compactados bajo un experimento tan simple queda determinada en términos de la presión o la altura del material. Sin embargo, la cuestión de cómo determinar la conductividad intrínseca del material en la columna, lo cual requiere un esfuerzo mayor para entender todas las posibles contribuciones asociadas durante la compactación del material.

#### **Referencias**

- [1] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Elsevier, Holanda, (2007).
- [2] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochimica Acta*, 47, 741 (2001).
- [3] N.K. Guimarda, N. Gomez, C.E. Schmidt, *Progress in Polymer Science*, 32, 876 (2007).
- [4] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta*, 614, 1 (2008).
- [5] K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, *Materials Letters*, 58, 1371 (2004).
- [6] G.J. Cruz, M.G. Olayo, O.G. López, L.M. Gómez, J. Morales, R. Olayo, *Polymer*, 51, 4314 (2010).



- 
- [7] K.A. Noh, D-W. Kim, C-S. Jin, K-H. Shin, J.H. Kim, J.M. Ko, *Journal Power Sources*, 124, 593 (2003).
- [8] A. Reung-U-Rai, A. Prom-Jun, W. Prissanaroon-Ouajai, S. Ouajai, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2), 27 (2008).
- [9] L.M. Gómez, M.P. Morales, G.J. Cruz, M.G. Olayo, J.C. Palacios, J. Morales, R. Olayo, *Macromolecular Symposia*, 283-284 (1), 7 (2009).
- [10] Kim J., Cho S., Choi S., Baek S., Lee D., Kim O., Park S-M., Ree M. Novel Electrical Properties of Nanoscale Thin Films of a Semiconducting Polymer: Quantitative Current-Sensing AFM Analysis. *Langmuir*, 23 (17), 2007, 9024–9030.
- [11] M.E. Sánchez Vergara, M.A. Ruíz Farfán, A. Ortiz, M. Rivera, C. Álvarez Toledano, *Revista Mexicana de Física*, 51 (5), 535 (2005).
- [12] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, H. Fukunaga, *Acta Materialia*, 56 (13), 2929 (2008).
- [13] K. Nakajima, T. Nishi, *Netsu Sokutei*, 33 (4), 183 (2006).
- [14] V. Eichhorn, S. Fatikow, T. Wortmann, C. Stolle, C. Edeler, D. Jasper, O. Sardan, P. Boggild, G. Boetsch, C. Canales, R. Clavel, *Conferencia Internacional en Robótica y Automatización. Centro Internacional de Conferencias Kobe, Japón*, 1826 (2009).
- [15] Y. Mendez; C. Zuniga; F. Gomez-Baquero, A. Duarte-Ruiz, *Revista de Ingeniería*, 29, 41 (2009).
- [16] E. de la Rosa Cruz, *Ide@s CONCYTEG*. Año 2, Núm. 24, 412 (20 agosto de 2007).
- [17] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics*, 61, 173 (1999).
- [18] U. Retter, A. Widmann, K. Siegler, H. Kahlert, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 546, 87 (2003).
- [19] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, *Powder Technology*, 221, 351 (2012).
- [20] Y.P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis, E.V. Lebedev, *Powder Technology*, 140, 49 (2004).
- [21] A. Celzard, J.F. Marêché, F. Payot, G. Furdin, *Carbon*, 40, 2801 (2002).
- [22] S. Hernández López, E. Viguera Santiago, *Capítulo de libro. Soya: Una revisión/Libro 2*, ISBN 980-953-307-517-9. En prensa 2012.
- [23] S. Kirkpatrick, *Reviews of Modern Physics* 45(4), 574 (1973).



---

Lista de Figuras

Figura 1. Morfología de polipirrol comercial.

Figura 2. Diagrama experimental usado para la determinación de conductividad de polipirrol [19-22].

Figura 3. Variación de conductividad de PPy comercial en términos de la presión.

Figura 4. Diagrama esquemático representativo de las etapas de deformación: a y b corresponden al modelo de percolación clásico y c a la transición al semicontinuo.

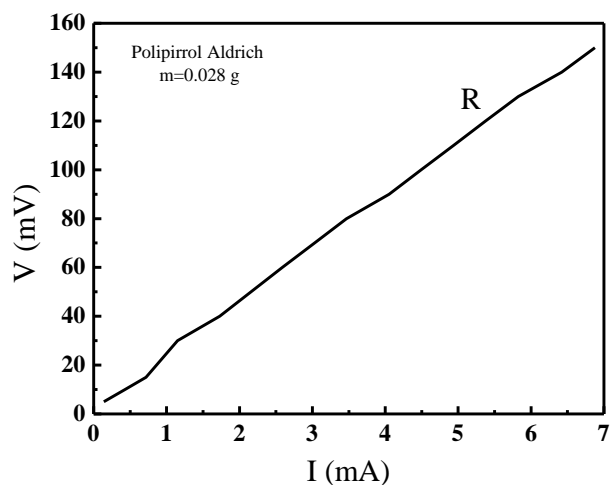
Figura 6. Conductividad de PPy comercial en términos de la altura.

Figura 7. Conductividad y resistencia eléctrica de PPy, 0.8cm corresponde a la altura inicial cuando el polvo no esta compactado. La línea punteada alrededor del umbral de compactación (0.2cm) separa el comportamiento por percolación del semicontinuo.

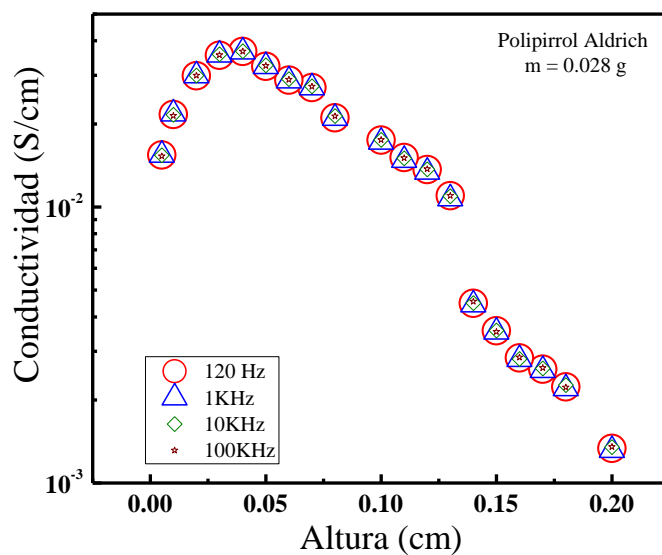


### Anexo 3

En la Gráfica 1 se observa que el polipirrol Aldrich presenta un comportamiento típico de materiales Ohmicos, por lo que su conductividad eléctrica no varía respecto a la frecuencia aplicada (Gráfica 2).



Gráfica 1. Relación V/I de polipirrol Aldrich.



Gráfica 2. Conductividad eléctrica de las partículas de polipirrol Aldrich a diferentes frecuencias.