

Preparación y caracterización de un polímero conductor: Polianilina (PANI)

César Espinoza, Juan Carlos Apesteguy, Juan Rukavina Mikusic, María C. Di Stefano, Nicole Moschovich¹

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química, Investigación y Desarrollo en Tecnologías Químicas Aplicadas, IDETQA, Medrano 951, (C1179AAQ), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

espinoza_cesar2@hotmail.com

Recibido el 7 de junio de 2018, aprobado el 28 de junio de 2018

Resumen

El objetivo de este trabajo consiste en preparar mediante un proceso de oxidación química Polianilina (PANI), un polímero de notable estabilidad química que aporta altos valores de conductividad cuando es utilizado como relleno de un material compuesto. El polímero obtenido es caracterizado a través de DRX (difracción por rayos X) y medida su conductividad a distintas temperaturas, permitiendo verificar un comportamiento semiconductor con mecanismos de conducción uni y tridimensionales de acuerdo a los dopantes utilizados.

PALABRAS CLAVE: POLIMERO CONDUCTOR – DOPADO - POLIMERIZACION QUIMICA

Abstract

The objective of this work is to prepare by means of a chemical oxidation process Polyaniline (PANI), a polymer of remarkable chemical stability that provides high conductivity values when it is used as a filling of a composite material. The polymer obtained is characterized through XRD (X-ray diffraction) and its conductivity is measured at different temperatures, making it possible to verify a semiconductor behavior with uni and tri-dimensional driving mechanisms according to the dopants used.

KEYWORDS: CONDUCTOR POLYMER – DOPED - CHEMICAL POLYMERIZATION

¹ Han participado de la elaboración de este trabajo: Matías Klaparda, Alexander Maritato, Claudio Labandeira, Juan Targize, Fabricio Mosca e Ignacio Manfredini

Introducción

Un polímero es un compuesto químico, natural o sintético, formado esencialmente a partir de la repetición de unidades estructurales idénticas. Su versatilidad ha abierto la posibilidad de fabricar compuestos capaces de ofrecer una combinación de propiedades y una diversidad de aplicaciones imposibles de obtener con metales, cerámicos o polímeros solos.

Los materiales compuestos muestran una enorme relevancia desde el punto de vista de la ingeniería. Sus atributos son superiores o de algún modo más importantes que los de sus componentes considerados individualmente. La mayoría de ellos están formados por dos fases: una continua, la matriz, y otra dispersa integrada por partículas o por fibras (cortas o largas).

Dentro de los materiales compuestos, los conductores resultan de vital importancia (Sánchez, 2017; Flinn, 1991). En esencia, el carácter intrínsecamente aislante ha sido desde siempre el limitante fundamental para el desarrollo industrial de los polímeros. Por esta razón, desde su descubrimiento en el año 1977 (Sirakawa, 2001; Heeger, 2001), han sido motivo y tema fundamental en numerosos trabajos de investigación.

Los polímeros utilizados como conductores se componen de un "esqueleto" con átomos de carbono e hidrógeno, unidos entre sí por una serie alternativa de enlaces dobles y simples (...=C-C=C-C=C-...). Es decir, presentan hiperconjugación de enlaces que permiten el paso de un determinado flujo de electrones. Suelen

portar también otros átomos, nitrógeno o azufre por ejemplo.

En la Figura 1 se observan los monómeros de los respectivos polímeros conductores: poliparafenilo, politiofeno, polipirrol y la polianilina.

En la Tabla 1 se muestran valores de conductividad y la constitución básica de algunos polímeros conductores (Gerstle, 1985).

Enlaces C-C simples y dobles alternados

Cinco anillos asociados conteniendo átomos de N y alternadamente simples y dobles enlaces C-C

Cinco anillos asociados conteniendo átomos de S y alternadamente simples y dobles enlaces C-C

Anillos bencénicos unidos por átomos de N

Síntesis de polímeros conductores

Resulta factible sintetizarlos y doparlos a partir de medios tanto químicos como electroquímicos.

Básicamente a partir del dopado de alguno de los polímeros mencionados en la Tabla 1, proveedores de enlaces dobles conjugados, se logra incrementar su conductividad eléctrica a niveles similares a la de algunos metales. Esta propiedad – transformación en polímeros intrínsecamente conductores – abre la posibilidad también de su utilización en un sinnúmero de distintas aplicaciones, algunas de ellas absolutamente especializadas.

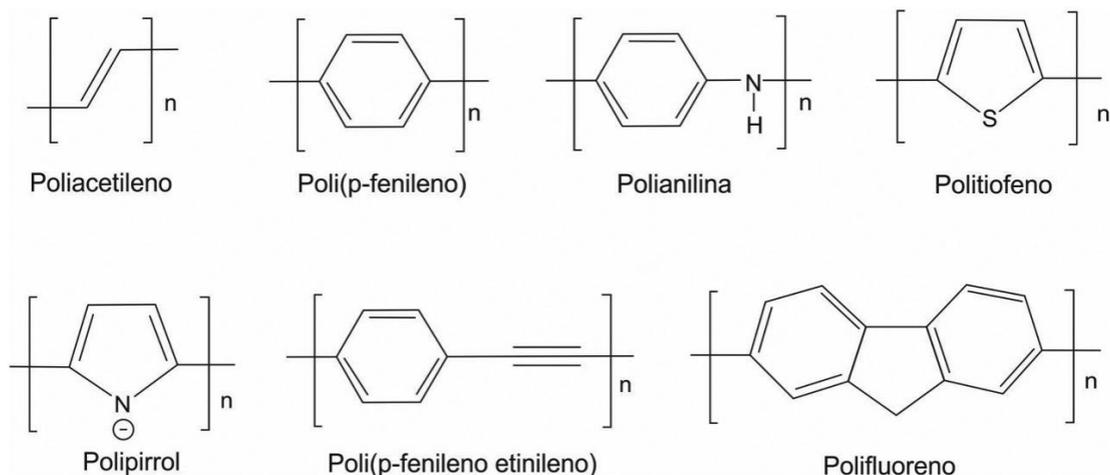


Fig. 1. Monómeros de polímeros conductores

Tabla 1. Conductividad de algunos polímeros

Polímero	Conductividad Máxima (S/cm)	Estructura
Poliacetileno	$1,5 \cdot 10^7$	Enlaces C-C simples y dobles alternados
Polipirrol	$2,0 \cdot 10^5$	Cinco anillos asociados conteniendo átomos de N y alternadamente simples y dobles enlaces C-C
Politiofeno	$1,0 \cdot 10^4$	Cinco anillos asociados conteniendo átomos de S y alternadamente simples y dobles enlaces C-C
Polianilina	$1,0 \cdot 10^3$	Anillos bencénicos unidos por átomos de N

Tabla 2. Propiedades físicas de la anilina

Masa Molar	93,12 g/mol
Densidad	1,022 g/cm ³
Punto de ebullición	184,4 °C
Punto de fusión	-6,2 °C
Solubilidad en H ₂ O (T ambiente)	3,5 % m/m

Tabla 3. Nomenclatura de las diferentes estructuras de PANI

Nombre	Abreviatura
Leucoemeraldina sal	LES
Leucoemeraldina base	LEB
Emeraldina sal	ES
Emeraldina base	EB
Pernigranilina sal	PNS
Pernigranilina base	PNB

Dentro de los polímeros conductores la polianilina (PANI) es uno de los más utilizados como relleno debido a su estabilidad química y alta conductividad. No sufre degradación cuando se la mezcla a su vez con diferentes polímeros.

Resulta conocida la existencia en el mercado de complejos conductores a base de PANI los que:

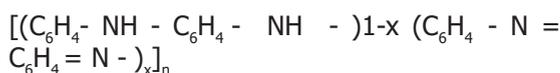
- Son solubles en ciertos solventes de uso común.
- Pueden ser procesados fácilmente por métodos térmicos, extrusión por ejemplo. La utilización de determinados aditivos permite disminuir la viscosidad en su mezcla con otros polímeros termoplásticos. Enorme grado de ventaja en cuanto comparación se efectúe con otros tipos de rellenos conductivos (ej., negro

de humo, partículas metálicas, etc.).

- Pueden también ser utilizados en la preparación de mezclas poliméricas conductivas a partir de límites de percolación muy bajos.

En la Tabla 2 se muestran las principales propiedades físicas de la anilina (C₆H₇N):

La fórmula que mejor representa a la estructura de una cadena (considerando cuatro anillos entre bencénicos y quinónico) de PANI es:



La nomenclatura de las diferentes estructuras de la polianilina y sus respectivas abreviaturas se indican en la Tabla 3.

PANI – Polianilina

Preparación

La polianilina (PANI) se prepara por oxidación química o electroquímica a partir de anilina líquida. Los oxidantes químicos utilizados son: persulfato de sodio, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno. Dada la baja solubilidad del monómero en agua se lo solubiliza en ácido clorhídrico con obtención de cloruro de anilinio.

Oxidación química con persulfato de sodio

Forma ácida: ES-HCl

En un vaso de precipitados se mezcla con agitación magnética 1,20 g ($5,04 \cdot 10^{-3}$ moles) de persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y 20 ml (0,02 moles) de ácido clorhídrico (HCl) 1 M a 0 °C en baño de hielo (solución A). En otro vaso de precipitados se mezclan también con agitación magnética 2 ml de anilina (0,022 moles) y 30 ml de HCl 1 M a 0 °C en baño de hielo (solución B). La relación molar persulfato/anilina es de 0,23. Se agrega la solución B a la solución A y agita magnéticamente durante una hora. Inicialmente la solución resultante incrementa su temperatura en aproximadamente 5 °C para luego ser estabilizada en 0 °C mediante baño de hielo. Al comienzo del proceso, la solución presenta una coloración verde, dando por resultado finalmente un color azul profundo. El precipitado obtenido se filtra con papel (banda blanca), lavándolo en reiteradas ocasiones con agua destilada, Luego metanol. Se seca en estufa de vacío a 60 °C. El sólido final toma una coloración verde oscura.

Forma básica: EB

Para obtener la polianilina en su forma básica, al sólido obtenido se lo suspende en un vaso de precipitados con 60 ml (0,06 moles) de NH_3 1 M. Se lo deja bajo agitación hasta el día siguiente. Se vuelve a filtrar con papel banda blanca. El sólido final obtenido es de color azul.

Oxidación con cloruro de hierro (III): ES-DBSA

La diferencia fundamental respecto al método anterior radica en que la polimerización de la anilina se realiza mediante cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Además en este caso se agrega ácido dodecilbencensulfónico (DBSA) que actúa como surfactante y participa en el dopaje de la polianilina.

Solución A: se agregan a temperatura ambiente 35 g (0,129 moles) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 36 ml de agua destilada y 9 ml de HCl 1 M. Se mezclan con agitación magnética.

Solución B: se agregan en un vaso de precipitados 5,6 g (0,06 moles) de anilina líquida, 3 g ($9,19 \cdot 10^{-3}$ moles) de ácido dodecilbencensulfónico (DBSA; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), 20 ml de H_2O destilada y 4,5 ml de HCl 1 M, agitándose magnéticamente durante 15 minutos.

Luego se agrega gota a gota a través de una ampolla de decantación la solución A a la solución B. Una vez finalizada esta operación, continúa la agitación hasta el día siguiente, manteniéndose el pH ácido. Luego de quitar del agitador, se filtra y lava primero con agua destilada y luego con metanol. Se seca en estufa de vacío a 65 °C. El color de la muestra sólida es verde oscuro.

Caracterización de los sólidos obtenidos

Análisis de difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X se realiza con un difractor modelo Rigaku equipado con un tubo de cobre con una longitud de onda de $\approx 0,154$ nm. La intensidad de la difracción se mide para ángulos 2θ desde 10 a 60 grados con intervalos de 0,05 grados para las muestras EB y ES-HCl y desde 20 grados para la muestra ES-DBSA. Se examinan los polvos de las muestras previamente molidos y ubicados homogéneamente sobre un vidrio con ayuda de grasa de vacío.

En las Figuras 2,3 y 4 correspondientes a los tres difractogramas se observan principalmente las señales características de las regiones cristalinas tanto de las formas ácidas como básica de la polianilina.

En los tres casos a partir de $2\theta = 30^\circ$ y hasta el final del barrido, los tres gráficos presentan un comportamiento típico de un material amorfo, siendo que la cristalinidad de la polianilina depende de la forma de obtención, la humedad residual de la muestra y del dopante utilizado.

Los picos en las dos muestras ácidas son más pronunciados comparados con la muestra básica. La intensidad de los picos está relacionada con las condiciones empleadas durante el proceso de polimerización.

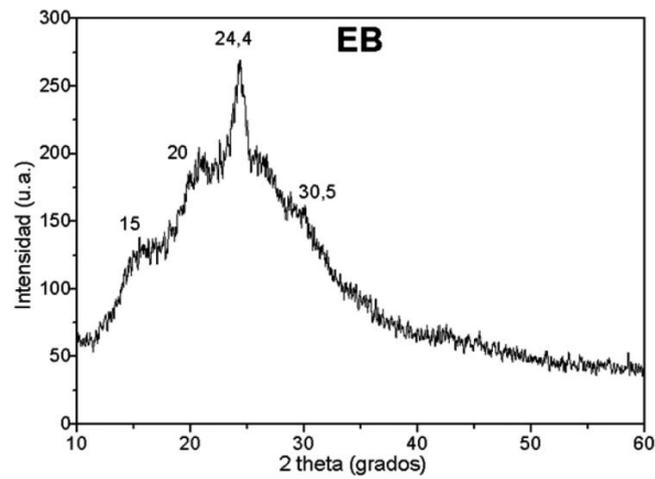


Fig. 2. Difractograma individual de la muestra EB

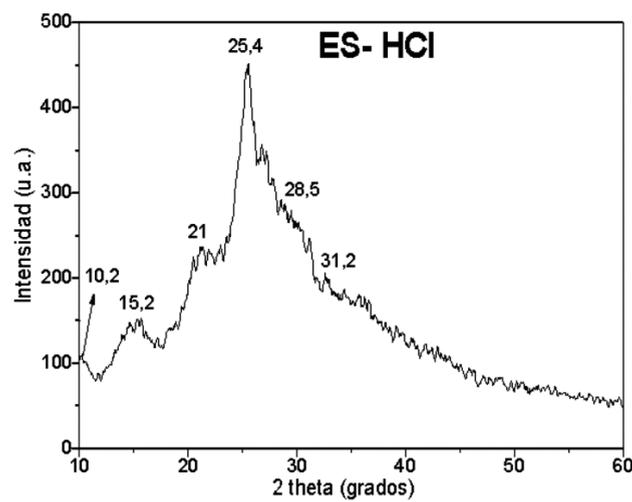


Fig. 3. Difractograma individual de la muestra ES-HCl

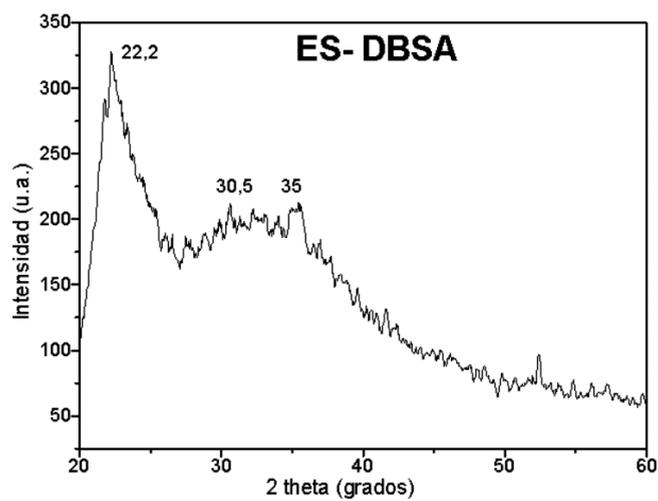


Fig. 4. Difractograma individual de la muestra ES-DBSA

El pico que siempre se presenta, independientemente de la forma final (ácida o básica) y del método utilizado para sintetizarla, se establece para el entorno de $2\theta = 22^\circ - 26^\circ$:

- Para la muestra EB (Figura 2), el pico de mayor intensidad se encuentra en un valor de $2\theta = 24,4^\circ$, ubicándose los restantes aproximadamente en 15° , 20° y $30,5^\circ$ respectivamente. Estos últimos son de muy baja intensidad.
- En la muestra ES-HCl (Figura 3) los picos se encuentran para valores aproximados de 2θ (y sus respectivas direcciones cristalográficas): $10,2^\circ$ (001); $15,2^\circ$ (011); 21° (020); $25,4^\circ$ (200); $28,5^\circ$ y $34,8^\circ$ (311) respectivamente.
- En la muestra ES-DBSA (Figura 4), los picos se encuentran en $2\theta \approx 22,2^\circ$; $30,5^\circ$ y 35° . Estos dos últimos aparecen prácticamente superpuestos, dada la obtención de una zona de pico amplio.

Luego:

- La muestra ES-HCl presenta el perfil mejor definido de las tres, siendo esto indicativo de una mayor cristalinidad. Al tener el ácido clorhídrico dopante una estructura simple en comparación con el DBSA, se favorecería el crecimiento homogéneo de las cadenas de PANI.
- La muestra EB, es la que presenta picos de menor intensidad y más anchos, lo que se relaciona con una pobre cristalinidad.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las Figura 5 se muestra una micrografía SEM para la muestra ES-DBSA cuya morfología presenta partículas esféricas de tamaño uniforme entre 50 y 100 nm.

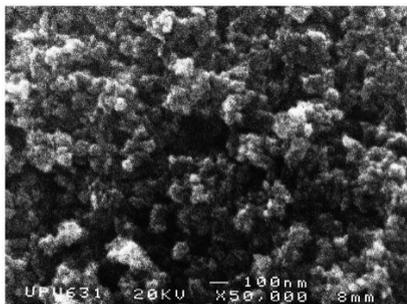


Fig. 5. Micrografía SEM de polvos de ES-DBSA

Propiedades de transporte: Resistividad (ρ) vs. Temperatura

Para temperaturas correspondientes a comportamientos típicamente de semiconductor, la dependencia de la conductividad con la temperatura tanto para pastillas como para películas de PANI, puede explicarse a partir de la expresión de Arrhenius. Además, y dado que el mecanismo de conducción en un sistema poco cristalino (caso de los polímeros semiconductores) está regido por el denominado "arreglo de saltos variable" (VHR), la conductividad puede ser expresada por la expresión de Mott:

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp \left[- \left(\frac{T_o}{T} \right)^{1/n} \right]$$

Donde:

σ : conductividad [$S \cdot cm^{-1}$] y
n puede tomar los valores:

- 2 si la conducción es en una dimensión a lo largo de la cadena polimérica
- 3 si es en dos dimensiones y
- 4 si es en tres dimensiones (conductividad entre cadenas del polímero).

La constante T_o se denomina temperatura de Mott y tiene la siguiente expresión:

$$T_o = 8 / L_C Z N(E_F) k_B$$

Para $n = 2$, y

$$T_o = 16 / L_C^3 Z N(E_F) k_B$$

En el caso que $n = 4$,

Donde resultan ser:

L_C : longitud de localización[m]

$N(E_F)$: densidad de estados en el nivel de Fermi [J⁻¹]

k_B : es la constante de Boltzmann [J.K⁻¹]

Z: número de cadenas vecinas más próximas

Así, del gráfico $\ln \sigma$ vs. $T^{-1/n}$, se puede obtener la temperatura característica de Mott T_o , valor correspondiente a una energía efectiva de separación entre los estados localizados. Resulta ser en definitiva una medida del grado de desorden en la región amorfa.

En la Figura 6 se muestra la dependencia de

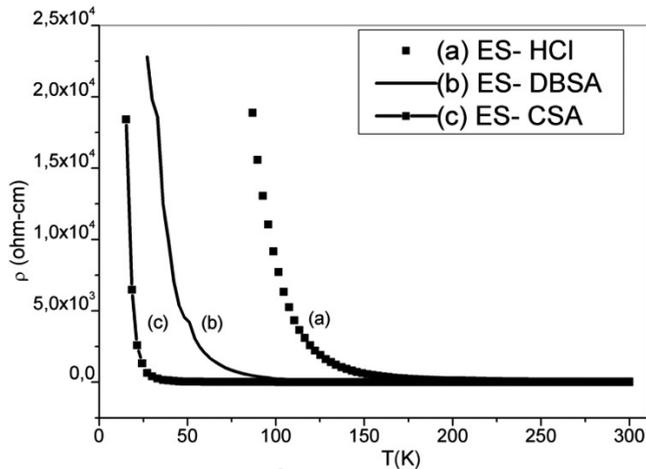


Fig. 6. Curvas de resistividad en función de la temperatura absoluta para: (a) ES- HCl, (b) ES-DBSA y (c) ES- CSA

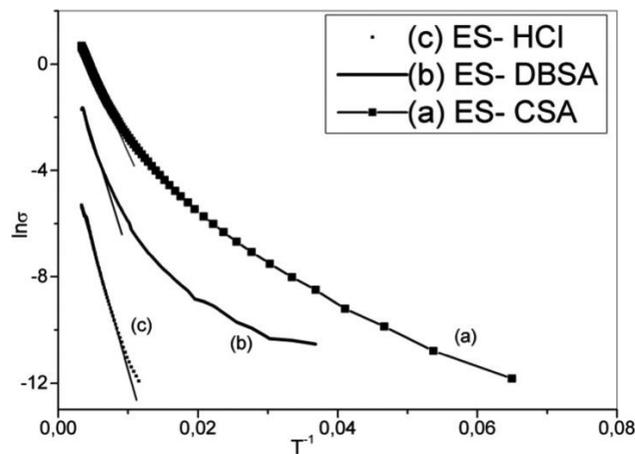


Fig. 7. Curvas del logaritmo natural de la conductividad en función de la inversa de la temperatura absoluta para: (a) ES-HCl, (b) ES-DBSA y (c) ES-CSA

la resistividad con la temperatura de las tres muestras, medidas en el rango de temperaturas comprendido entre 10 y 300 K, con el equipo PPMS (Quantum Design). La medición se realiza sobre las muestras en forma de pastillas compactadas de polianilina dopada con ácido clorhídrico, con ácido dodecilsulfónico (DBSA) y HCl y con ácido canforsulfónico (CSA). Sobre las pastillas se adhieren contactos de cobre mediante pintura de plata.

- En la muestra dopada con ácido clorhídrico (ES-HCl) desde temperatura ambiente y hasta los 160 K la resistividad se mantiene aproximadamente constante, incrementándose luego abruptamente a medida que la temperatura desciende. Finalmente, 87 K es la última temperatura de medición.
- En el caso de la muestra (ES-DBSA) hasta

los 97 K la resistividad con la disminución de la temperatura se mantiene aproximadamente constante. A temperaturas menores la resistividad aumenta constantemente hasta alcanzar el valor máximo a los 27 K.

- Por último, la muestra (ES-CSA), presenta resistividad aproximadamente constante hasta 36 K, para finalmente llegar a una temperatura mínima de medición de 15 K.

La energía de activación (E_a) de la expresión de Arrhenius se corresponde con el gap banda llena- banda vacía. A fin de poder calcularse grafica en primer lugar (Figura 7) el logaritmo natural de la conductividad en función de la inversa de la temperatura absoluta para las tres muestras analizadas previamente. Luego, se ajusta mediante una función lineal cada una de las curvas en el rango de temperaturas en

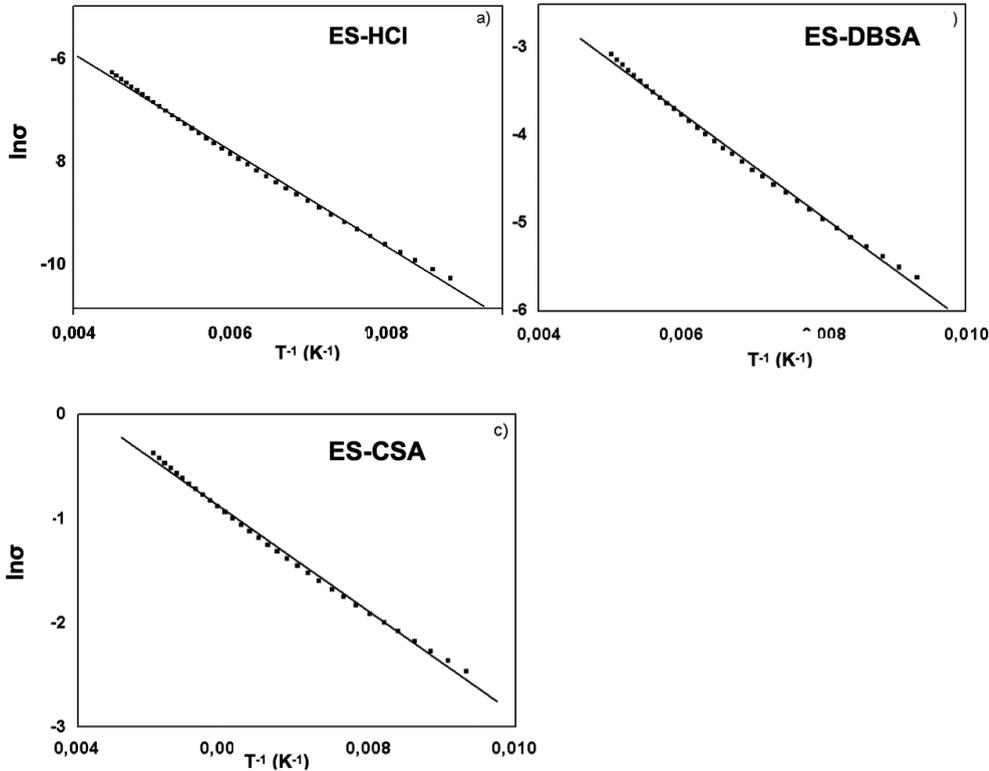


Fig. 8. Ajuste de las curvas de conductividad ($\ln \sigma$) en función de la inversa de la temperatura absoluta para: (a) ES-HCl, (b) ES-DBSA y (c) ES-CSA

el que la muestra presenta comportamiento semiconductor. El valor de la pendiente de la recta de ajuste multiplicado por la constante de Boltzmann permite obtener un valor numérico para la energía de activación.

A partir de la Figura 8 (a, b y c) se obtiene el término independiente y la pendiente, que representan la conductividad a 300 K (σ_{300K}) y la Energía de activación (E_a), respectivamente.

En la Tabla 4 se muestran los valores de conductividad y energía de activación (E_a) obtenidos a partir de los gráficos de las Figuras 6 y 8 respectivamente.

Tabla 4. Valores de conductividad y energía de activación para las tres muestras

muestra	σ_{300K} (S.cm ⁻¹)	E_a (ev)
ES- HCl	0,005	0,080
ES-DBSA	0,18	0,051
ES- CSA	2,0	0,042

Los valores de pendientes obtenidos se encuentran en concordancia con los perfiles térmicos que se observan en las curvas de resistividad (Figura 6) porque la muestra menos conductora

(ES-HCl) es la que presenta mayor E_a y por ello mayor pendiente (en valor absoluto).

A continuación se grafica para cada una de ellas el logaritmo natural de la conductividad ($\ln \sigma$) vs $T^{-1/n}$ para $n = 2$ y 4 (Figuras 9, 10 y 11). Luego, de la pendiente de dicha recta de ajuste elevada al cuadrado o a la cuarta, puede estimarse la temperatura de Mott (T_0) para cada sistema.

Estos valores se muestran en la Tabla 5.

La Figura 6 muestra el comportamiento semiconductor de las tres muestras ya que la conductividad decrece al disminuir la temperatura.

En primer lugar puede deducirse que:

- La muestra más conductora a Ambiente es la de polianilina básica dopada en estado sólido con CSA
- En segundo lugar la muestra sintetizada utilizando cloruro férrico como agente oxidante y dopado con DBSA.
- Por último la de polianilina dopada con ácido clorhídrico.

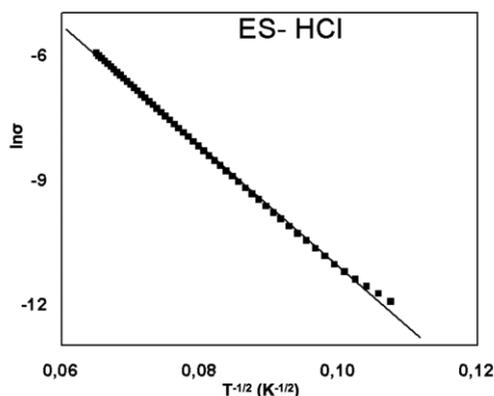


Fig. 9. Ajuste de la curva de conductividad con T-1/2 para ES-HCl

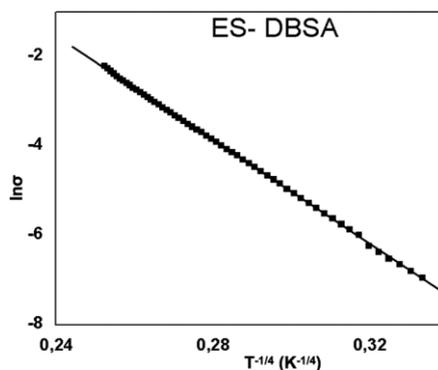


Fig. 10. Ajuste de la curva de conductividad con T-1/4 para ES-DBSA

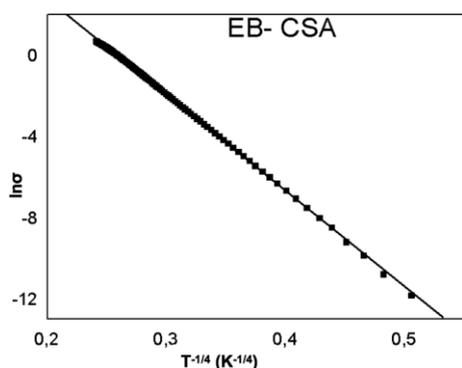


Fig. 11. Ajuste de la curva de conductividad con T-1/4 para ES-CSA

En los tres casos, las curvas de resistividad muestran perfiles térmicos similares.

A medida que la temperatura desciende aparece un ligero incremento hasta un cierto valor a partir del cual la resistividad registra un incremento considerable.

Todo lo descrito se ve corroborado por el mejor ajuste de la curva de conductividad con $T^{-1/2}$, lo que implica conductividad unidimensional.

En la muestra ES-DBSA, los iones Fe^{2+}/Fe^{3+} se ubicarían entre cadenas paralelas de PANI

mientras se produce la reacción química para obtener PANI, siendo éste el vehículo para el transporte intercadenas.

La Figura 8 muestra el ajuste lineal de la conductividad de todas las muestras en función de

la inversa de T. Se observa un comportamiento lineal desde T ambiente hasta valores de T > 100 K y no lineal para T < 100 K. Por lo tanto la ecuación de Arrhenius es válida para T > 100 K. En ese rango la E_a se puede considerar independiente de la temperatura.

La muestra con mayor energía de activación, ES-HCl, es por ende la menos conductora.

En lo referente al mecanismo de transporte, se puede inferir que la muestra ES-HCl se comporta de manera diferente a ES-DBSA y ES-CSA. La primera presenta un mecanismo unidireccional ($n=2$) y las otras dos en tres dimensiones ($n=4$), en la mayor parte del rango de temperatura.

El mecanismo unidimensional ($T^{-1/2}$) se refiere al transporte intracadena, para lo cual es necesario que éstas estén estiradas. El mecanismo

Tabla 5. Valores de temperatura de Mott (en Kelvin) para n=2 y n=4

Muestra	R (ajuste n= 2)	To (K) n = 2	R (ajusten=4)	To (K) n = 4
ES- HCl	0,9985	$2,0 \cdot 10^4$	0,9969	$3,8 \cdot 10^7$
ES- CSA	0,9960	$4,6 \cdot 10^3$	0,9998	$4,9 \cdot 10^6$
ES-DBSA	0,9978	$1,0 \cdot 10^4$	0,9999	$1,1 \cdot 10^7$

tridimensional (T-1/4) es intercadena, debiendo para ello estar las cadenas unidas mediante los agentes dopantes.

Estas dos condiciones justificarían el hecho que, hasta relativamente bajas temperaturas, principalmente las muestras ES-DBSA y ES-CSA presentan valores altos de conducción.

La T_0 (Mott) a su vez es indicativa del grado de desorden del polímero en cada una de ellas.

Efectos de los distintos dopantes

Los dopantes orgánicos (CSA y DBSA) tienen como función adicional al dopaje incrementar la solubilidad de PANI en solventes orgánicos (m-cresol, cloroformo) a fin de favorecer el procesamiento de estos materiales y formar películas.

- El CSA se une a la PANI a través del ion hidrógeno quedando el anión canforsulfonato como contraión. Esto produciría un aumento de la conductividad en tres dimensiones ($n=4$) comparado con las otras dos muestras.

- El DBSA actúa como dopante al mismo tiempo que como surfactante durante el mecanismo de polimerización de PANI permitiendo un mejor ordenamiento de las cadenas del polímero.

En el caso del dopaje con HCl:

- Al tener éste una estructura simple no logra ser tan efectivo en la interconexión entre cadenas como para conducir en tres dimensiones

- No permite estirar las cadenas enrolladas del polímero al momento de efectuarse el dopaje en solución, de manera tal que se puedan unir los iones hidrógeno a los átomos de nitrógeno de la PANI

- Las cadenas de PANI "estiradas" se encontrarían dentro de las regiones cristalinas, guardando entre ellas cierto paralelismo y estando no muy cercanas unas de otras. Por lo tanto la conductividad va a ocurrir a lo largo de cada cadena comprendida dentro de los límites de la zona cristalina donde efectivamente la unión entre cadenas sería muy pobre.

- Con el descenso de la temperatura el pasaje de electrones de una cadena a la otra, para que la conducción se efectúe en tres dimensiones, sería también casi nulo.

- Dentro de las zonas amorfas (S), las cadenas están entrelazadas. Por lo tanto no pueden formar un camino que permita desplazar a los

polarones o bipolarones.

A partir del análisis de los distintos dopantes, resulta ser la muestra dopada con HCl la de menor conductividad.

Metodología de medición de la conductividad a altas temperaturas

Para determinar la conductividad (resistividad) a temperaturas superiores (entre 0 y 160 °C) de una muestra de PANI (ES-HCl) compactada se diseña y efectúa el siguiente procedimiento en el laboratorio. Se apoya la muestra sobre una superficie plana de cobre plateada interponiendo pintura conductora de grafito. Sobre la cara superior se adhiere una sección cuadrada de cobre con la misma pintura a modo de adhesivo conductor. A corta distancia de la muestra se realiza una unión de referencia de las mismas dimensiones que la muestra con pintura conductora de un espesor aproximado a dos uniones con el objeto de tener una medición permanente del comportamiento de la pintura de grafito en las mismas condiciones de la muestra.

Esta unión permite a su vez generar información para la obtención de una medición diferencial, descontando la resistencia de la pintura conductora. Para evitar que se desarme el prototipo al subir la temperatura, se le agrega un fleje que mantiene ligeramente presionado el conjunto.

Un esquema del dispositivo se muestra en la siguiente Figura 12.

Se efectúa a su vez un esquema del circuito equivalente necesario para el ensayo (Figura 13).

En la siguiente Tabla 6 se incorporan los valores de resistencia, resistividad y conductividad, medidos desde 0 hasta 160 °C

Donde:

Temp: Temperatura [°C]

R_TOT: Resistencia total [Ω]

R_Cnt: Resistencia de contacto [Ω]

R_MUT: Resistencia media útil [Ω]

RE: Resistividad [$\Omega \cdot m$]

C: Conductividad [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]

Fig. 12. Esquema del dispositivo para medición de resistividad en función de la temperatura

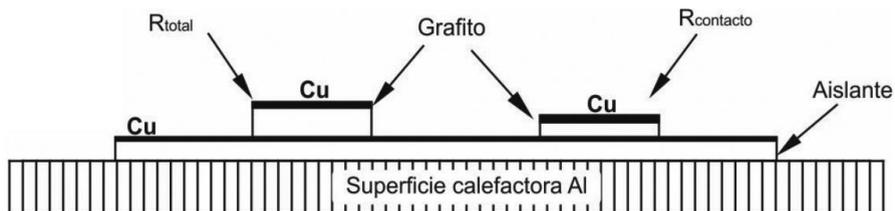


Fig. 13. Circuito equivalente para medición de conductividad

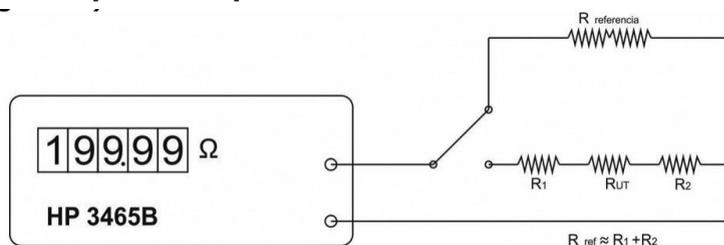


Tabla 6. Valores obtenidos de Resistividad en función de la temperatura para una muestra de PANI

Temp [°C]	R_TOT[Ω]	R_Cnt[Ω]	R_MUT[Ω]	RE [Ω.m]	C [Ω ⁻¹ .m ⁻¹]
0	28,61	2,14	26,47	0,794	1,259
5	28,47	2,15	26,32	0,790	1,266
10	28,00	2,20	25,80	0,774	1,292
15	27,68	2,20	25,48	0,764	1,308
20	27,43	2,20	25,23	0,757	1,321
25	26,68	2,50	24,18	0,725	1,379
30	26,20	2,44	23,76	0,713	1,403
35	25,13	2,62	22,51	0,675	1,481
40	24,31	2,66	21,65	0,650	1,540
45	23,86	2,69	21,17	0,635	1,575
50	22,54	2,72	19,82	0,595	1,682
60	21,76	2,66	19,10	0,573	1,745
70	20,35	2,69	17,66	0,530	1,888
80	19,88	2,66	17,22	0,517	1,936
85	18,65	2,64	16,01	0,480	2,082
85	17,73	2,64	15,09	0,453	2,209
90	17,08	2,65	14,43	0,433	2,310
95	16,71	2,63	14,08	0,422	2,367
100	15,92	2,61	13,31	0,399	2,504
110	14,44	2,48	11,96	0,359	2,787
120	13,40	2,44	10,96	0,329	3,041
130	12,88	2,41	10,47	0,314	3,184
140	11,27	2,39	8,89	0,267	3,750
150	10,25	2,30	7,95	0,239	4,193
160	9,21	2,30	6,91	0,207	4,824

A modo comparativo, en la Tabla 7 se muestran los valores de resistividad a temperatura ambiente, de los principales metales (excepto el grafito) conductores.

Tabla 7. Resistividad de metales y grafito a temperatura ambiente

Material	Resistividad a 25° C ($\Omega.m$)
Plata	$1,59.10^{-8}$
Cobre	$1,71.10^{-8}$
Oro	$2,35.10^{-8}$
Aluminio	$2,82.10^{-8}$
Wolframio	$5,65.10^{-8}$
Niquel	$6,40.10^{-8}$
Hierro	$9,71.10^{-8}$
Platino	$10,60.10^{-8}$
Estaño	$11,50.10^{-8}$
Grafito	$60,00.10^{-8}$

En la Figura 14 se representa la curva obtenida de Resistividad en función de la Temperatura, a partir de los datos de la Tabla 6.

A partir del diseño, desarrollo e implementación de la metodología de medición de conductividad a altas temperaturas se logra determinar la conductividad (resistividad) para temperaturas superiores (entre 0 y 160°C) de una muestra de PANI - ES-HCl. Resulta factible corroborar el

aumento de la conductividad con el incremento de temperatura.

Conclusiones

A partir del análisis de por difracción de rayos X se puede deducir que:

1. Todas las muestras preparadas indican una baja cristalinidad.
2. Todas las muestras presentan únicamente los picos correspondientes a la polianilina indicando la ausencia de sales eliminadas por el lavado.
3. El pico que siempre se encuentra en la polianilina, independientemente de la forma final (ácida o básica) y del método utilizado para sintetizarla, se encuentra en el entorno de $2\theta = 22^\circ - 25^\circ$.
4. La muestra ES-HCl presenta el perfil mejor definido indicativo de una mayor cristalinidad.
5. Los estudios de transporte muestran mayor conductividad para las muestra con dopantes orgánicos ES-DSBA y ES-CSA frente a la dopada con ácido mineral (HCl).
6. Los estudios de conductividad a diferentes temperaturas indican un comportamiento semiconductor del polímero dopado:
 - Un mecanismo de conducción unidimensional para la muestra ES-HCl y
 - Un mecanismo tridimensional para las muestra con dopantes orgánicos ES-DSBA y ES-CSA
7. A partir del Figura 14 se puede observar que la polianilina tienen el comportamiento de un material con un coeficiente de temperatura negativo (NTC), es decir que a medida que aumenta la temperatura la resistividad disminuye.

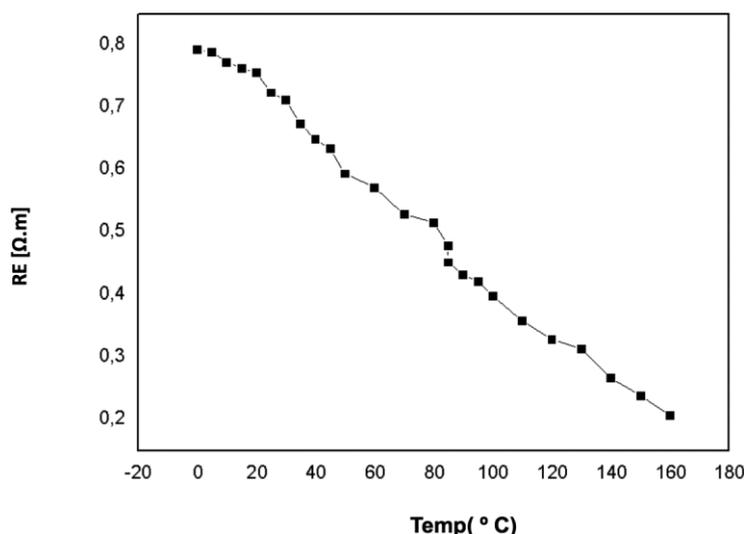


Fig. 14. Resistividad en función de la temperatura para una muestra de PANI

Referencias

FLINN R.A, TROJAN P.K., (1991). *Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones*. Ed McGraw-Hill.

GERSTLEF. P., KROSCWITZJ. I., MARKH. F., BIKALESN. M., OVERBERGERC. G., and MENGESG., eds. New York: John Wiley and Sons, (1985). "Composites" in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 3.

HEEGERA. J., (2001). *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, 2591-2611.

SÁNCHEZ JIMÉNEZ M., (2017). Estudio de mejora de las propiedades de polímeros conductores electrogenerados. Verificación de parámetros de aplicación tecnológica, Universidad Politécnica de Catalunya, Tesis doctoral Grupo Innovación en Materiales e Ingeniería Molecular (IMEM).

SIRAKAWA, H. (2001). "*Angewandte Chemie International Edition*", vol. 40, 2574- 2580.