

## **Polímeros conductores**

Gabriela Ohanian<sup>a</sup>, Osvaldo Ridolfi<sup>b</sup>, Laura Musri<sup>a</sup>, Vanesa Flores<sup>a,b</sup>, Evelyn Sisler<sup>a,b</sup>, Jimena Martínez<sup>a</sup>,  
Rocío Mannl<sup>a</sup>, Natalia Barrionuevo<sup>a,b</sup>, Josefina Graffigna<sup>a,b</sup>, Ramiro Gómez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, UTN Facultad Regional Mendoza, Rodríguez 273,  
Ciudad Mendoza, M5502AJE, Mendoza, Argentina

<sup>b</sup>LAC, UTN Facultad Regional Mendoza, Rodríguez 273, Ciudad Mendoza, M5502AJE, Mendoza,  
Argentina

gohanian@frm.utn.edu.ar

### **Resumen**

Los polímeros conductores conjugados, presentan propiedades que los han hecho objeto de estudio de la Ciencia de los Materiales. La conjugación de dobles enlaces, permite la deslocalización de electrones pi a través de la molécula, generando la posibilidad de conducir electricidad, con propiedades similares a los metales y/o semiconductores.

Además del interés científico, estos materiales presentan diversas posibilidades de aplicaciones tecnológicas y en biomedicina, ya que se ha observado que pueden presentar un funcionamiento similar al de los músculos naturales. Entre los primeros polímeros conductores más estudiados se encuentran el poliacetileno (PA), politiofeno (PTf), polianilina (PAni) y polipirrol (PPy).

El objetivo de este proyecto es la obtención de un polímero orgánico a base de anilina, la polianilina (PAni), por medio de una oxidación química a baja temperatura, que presente propiedades intrínsecamente conductoras, y que pueda expandirse y contraerse a un bajo potencial. El mismo será evaluado posteriormente para su aplicación en músculos artificiales.

En la presente investigación, se sintetizó polianilina por oxidación del monómero anilina con persulfato de amonio. Puesto que la oxidación de la anilina es exotérmica, se siguió el progreso de la reacción por medición de la temperatura en función del tiempo. Se analizó la conductividad de cuatro muestras de polímero, observándose un orden de magnitud de la conductividad desarrollada de  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , el cual es un valor aceptable para este tipo de polímeros ya que los materiales semiconductores tienen conductividades entre  $10^{-10}$  -  $10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .

**Palabras Clave:** polímero conductor - polianilina(PAni) - músculos artificiales.

### **1 Introducción**

En la última mitad del siglo XX, los polímeros conductores han tenido un gran auge por ser materiales orgánicos que combinan las propiedades de los metales y/o semiconductores y con gran versatilidad en cuanto a sus aplicaciones tecnológicas. [1]

Para tener propiedades conductoras, estos materiales sintéticos deben presentar un sistema de enlaces pi conjugados, que permite la deslocalización de electrones a través de la molécula y genera la posibilidad de conducir electricidad. Estos se denominan conductores intrínsecos, dado que la capacidad de conducir la corriente eléctrica es una propiedad inherente a la naturaleza del material. La conductividad de un polímero neutro es del orden de  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>. Se logra una conductividad mayor similar a la de los metales, ( $10^1$  a  $10^4$  S.cm<sup>-1</sup>) por dopado del material, que consiste en la introducción de cargas móviles en el sistema conjugado por un proceso reversible de óxido reducción de la matriz polimérica.

La PANi es el polímero conductor sobre el cual se centra esta investigación. La elección está fundamentada en el empleo del monómero anilina, de bajo costo y fácil accesibilidad, simplicidad de síntesis, estabilidad ambiental y posibilidad de variar su conductividad de forma controlada modificando parámetros como temperatura, concentración de anilina o el medio reaccionante.

Se llevará a cabo una síntesis química por polimerización oxidativa a partir del monómero anilina en medio ácido [2]. El oxidante usado es persulfato de amonio. Las condiciones ácidas se emplean para favorecer la solubilización de la anilina en agua y evitar la formación de productos excesivamente ramificados no deseados. Generalmente, se utilizan el oxidante y el monómero en una relación estequiométrica, aunque existen autores que han trabajado también en exceso o defecto de oxidante respecto a la anilina [3].

El polímero presenta diferentes estructuras de acuerdo a su grado de oxidación. El estado de oxidación correspondiente al polímero completamente reducido se llama leucoesmeraldina, y consiste en unidades bencénicas unidas a través de grupos amino. El estado de semioxidación, la única forma conductora de la PANi, se denomina esmeraldina, y se obtiene al convertir la mitad de los grupos amino en imino. El estado completamente oxidado, que consiste en grupos quinoides unidos a través de dobles enlaces a los nitrógenos, se denomina pernigranilina.

Las diferentes investigaciones, a nivel internacional, han obtenido resultados muy alentadores con respecto al uso de este tipo de polímeros en actuaciones que emulan microfibrillas de músculos biológicos [4]. El desarrollo de músculos artificiales permitiría trabajar en aplicaciones para micro robótica, sondas, equipos ópticos y en sistemas de detección y alarma.

La última generación de músculos artificiales basados en polímeros conductores se ha acercado a músculos naturales en varios aspectos fundamentales, como trabajar a bajo potencial de 100 mV - 2V (60-150 mV es el potencial del pulso nervioso), el mismo material es conductor electrónico, iónico y es actuador y sensor de las condiciones de trabajo [5].

## **2 Desarrollo**

### **2.1 Materiales y métodos**

*Preparación de polianilina:* En un vaso de precipitado, con baño de hielo, se colocaron soluciones acuosas de persulfato de amonio (agente oxidante), ácido clorhídrico 1M y anilina, en relación estequiométrica, con agitación constante a temperatura ambiente durante 30 min hasta obtener una solución de coloración verde. El producto de la reacción se lavó con agua destilada, se filtró y se llevó a una estufa a 30°C, hasta peso constante, para obtener un polvo muy fino. Durante el proceso de síntesis se controló la temperatura de reacción por medio de un Phmetro multiparamétrico AD8000.

*Medición de conductividad:* Se pesó 1 g de polímero seco que fue comprimido a 2 Tm por 20 min en prensa neumática, para formar pastillas de 15 mm de diámetro y 4,5 mm de espesor. En un circuito en serie constituido por una fuente variable (VARIOSTAT) de tensión continua, la muestra y un amperímetro (BRYMEN modelo BM815), se realizó la medición. Con un voltímetro (KYORITSU modelo KEW1051) se registró la tensión aplicada sobre la muestra. La muestra de PANi se prensó entre dos cables conductores con terminales tipo ojal. Para facilitar la conexión de los instrumentos de medición y las maniobras de inversión de polaridad de la muestra, se utilizó una bornera de conexión.

### **2.2 Resultados y conclusiones**

*Condiciones de preparación de polianilina:* Para evitar el sobrecalentamiento del sistema, se controló la temperatura de la reacción exotérmica, por baño de hielo. Se graficaron los perfiles de temperatura en función del tiempo, observando que después de un período de inducción, comienza la polimerización y la temperatura de la mezcla de reacción aumenta; pasa por un máximo y el medio se enfría una vez que finaliza la reacción.

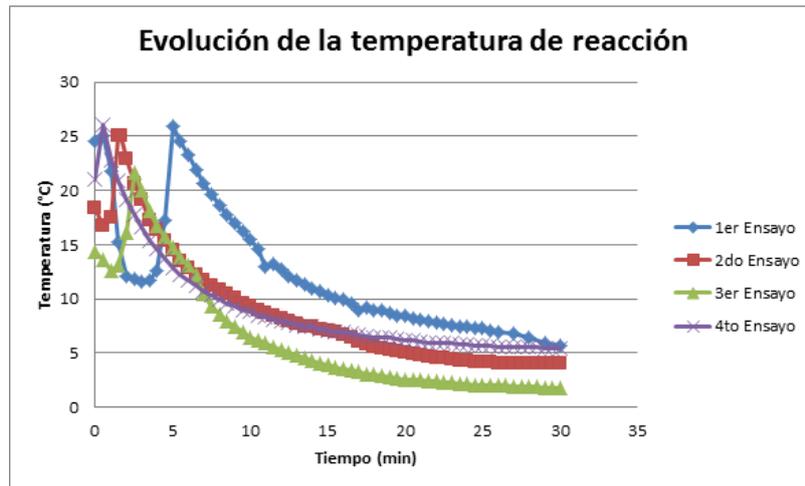


Fig. 1. Evolución de la temperatura de reacción con el tiempo

En la figura 1 se pueden observar las curvas de temperaturas de reacción obtenidas en cuatro ensayos realizados a diferentes temperaturas ambiente, 18°C, 17°C, 15°C y 18°C respectivamente. Comparando las curvas se puede advertir que, si bien los picos están muy por debajo de la temperatura a la cual el polímero puede desnaturizarse (+90°C), cuando la temperatura ambiente es menor, el pico de temperatura alcanzado en la polimerización también lo es (3er ensayo). La temperatura ambiente, influye en los valores de temperatura a la cual finaliza la polimerización.

*Conductividad:* Para determinar las características de conductividad de las muestras de polianilina dopada se utilizó una curva de I vs. V. Los valores de tensión se varían en forma ascendente con la muestra excitada con una polaridad que se toma de referencia (polaridad base). Luego, alcanzado el valor máximo de tensión de excitación con la polaridad de referencia, se invierte la polaridad de excitación (polaridad inversa) y se toman lecturas para algunos valores de tensión que se varían en forma descendente.

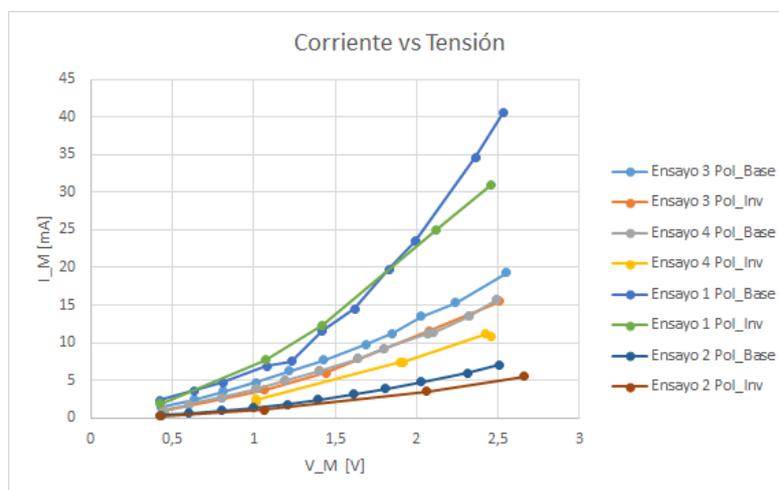


Fig. 2. Evolución de la corriente con el aumento de la tensión.

Las muestras exhibieron una curva I vs V de tipo exponencial (Fig. 2), lo cual indica que su conductividad aumentó frente a incrementos de tensión aplicada entre sus caras. No se registró una variación de temperatura significativa en el exterior de la muestra ante la aplicación de valores constantes de tensión continua. Al invertir la polaridad de excitación, se apreció una disminución de la conductividad generalizada en todo el recorrido descendente. Es decir, en apariencia el material exhibiría algún tipo de fenómeno de histéresis. Los polímeros dopados poseen conductividades de entre  $10^{-8}$  y  $10^5$  S  $\text{cm}^{-1}$ . El orden de magnitud desarrollado por la conductividad en la pastilla de polímero es de  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , valor aceptable al tratarse de este tipo de polímeros.

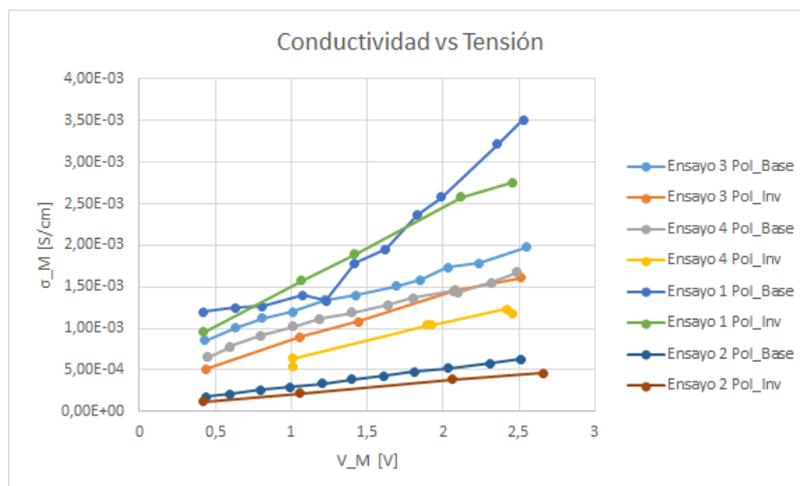


Fig. 3. Evolución de la conductividad con la tensión.

Los valores de conductividad, son afectados por la etapa de secado; es deseable que esta sea lo más corta posible. Para estos ensayos el tiempo promedio de secado en estufa fue de 7 días, excepto la muestra del ensayo 2 que pasó en la estufa el doble de tiempo que las otras tres muestras.

### 3 Avances

Con la serie de datos obtenidos, se ha comprobado el grado de conductividad del polímero, necesario para tener un parámetro de referencia en la siguiente etapa del proyecto, en la cual se explorará la posibilidad de elaborar hilos conductores de polianilina a los que se le realizarán las mismas pruebas que a las pastillas de polímero.

### Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Mendoza por brindarnos su apoyo y el espacio para el desarrollo de este proyecto de investigación. Deseamos expresar nuestro agradecimiento a la Ing. Graciela Affranchino por facilitar equipamientos e instalaciones y al Ing. Claudio Gonzalez por su participación.

### Referencias

- [1] César Alfredo Barbero, (2005). Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología. Revista SAM. Volumen 2, páginas 4-17.
- [2] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress in Polymer Science, Volume 34, Issue 8, Pages 783-810. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000355>
- [3] Travers, J. P.; Chroboczek, J.; Devreux, F.; Genoud, F.; Nechtschein, M.; Syed, A.; Genies, E. M.; Tsintavis, C. (1985). Transport and Magnetic Resonance Studies of Polyaniline. Molecular Crystals and Liquid Crystals, Volume 121, Pages 195-199. doi: 10.1080/00268948508074861
- [4] Gu, Bon; Ismail, Yahya; Spinks, Geoffrey; Kim, Sun; (2009). A Linear Actuation of Polymeric Nanofibrous Bundle for Artificial Muscles A Linear Actuation of Polymeric Nanofibrous Bundle for Artificial Muscles. Chemistry of Materials. Volume 21, Pages 511-515. doi: 10.1021/cm802377d
- [5] Otero, Toribio F. (1997). Los polímeros conductores como materiales biomiméticos. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, volumen 39, págs. 230-237. Recuperado de <http://boletines.secv.es/upload/199736230.pdf>