

PREPARACIÓN DE FILAMENTOS POLIMÉRICOS ELECTRO-CONDUCTORES A BASE DE POLIANILINA

A. Caballero-Can, L.M. Rangel-Rodríguez, C.V. Cupul-Manzano, R.H. Cruz-Estrada*

*Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C., Unidad de Materiales, Calle 43, No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México, * rhcruze@cicy.mx*

Abstract- Se empleó un complejo electro-conductor a base de polianilina (PANIPOL) para la elaboración de mezclas binarias con polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (LDPE), respectivamente. Se prepararon mezclas con diferentes porcentajes en peso de PANIPOL, las cuales se procesaron en un extrusor mono-husillo Brabender de laboratorio utilizando un dado para filamentos. Se analizó la relación voltaje aplicado-corriente inducida en los filamentos para comprobar si ésta es de carácter Ohmico. Posteriormente se calcularon las conductividades de los filamentos con la ayuda de un instrumento de medición Keithley. Se realizaron análisis de microscopía en filamentos tratados con diferentes solventes con la finalidad de observar la morfología adquirida por las fases del material compuesto. Los resultados obtenidos indican que a bajos porcentajes de PANIPOL es evidente la formación de estructuras alargadas del complejo electro-conductor distribuidas en forma heterogénea en la matriz. Sin embargo, a mayores porcentajes se observó mayormente la formación de grumos. En general, se observó que la relación voltaje aplicado-corriente inducida es de carácter Ohmico en el intervalo de voltajes de 1 a 130 V; y que el comportamiento de la conductividad con respecto al contenido de PANIPOL es característico de un sistema de percolación.

Introducción

Los polímeros intrínsecamente electro-conductores tales como la polianilina, el polipirrol y otros similares, se han estado empleando para la elaboración de una nueva generación de materiales compuestos poliméricos en los que se requiere que posean cierto nivel de conductividad eléctrica y buenas propiedades mecánicas. Este tipo de materiales tienen aplicaciones potenciales como dispositivos para almacenamiento de energía, empacamientos antiestáticos, aparatos electro-ópticos, y soldadura de plásticos, entre otros [1, 2].

Para el diseño de un compuesto termoplástico electro-conductor se requiere que exista un balance apropiado entre la conductividad eléctrica, las propiedades mecánicas y las condiciones de procesamiento [3]. Por lo tanto, para una aplicación determinada, siempre se estará en la búsqueda de técnicas, métodos y condiciones de procesamiento que mejoren la conductividad y el control de ésta; así como también las propiedades mecánicas del producto final.

Sección experimental

Para la elaboración de los filamentos poliméricos electro-conductores se prepararon mezclas binarias, utilizando como matrices PP (Indelpro Valtec HP423-M, temperatura de fusión = 160°C, índice de fluidez = 3.8 g/10 min, densidad = 900 kg/m³) y LDPE (BASF Lupolen 1810 E, temperatura de fusión = 108°C, densidad = 919 kg/m³), y como relleno conductor un complejo de polianilina (clave CXL300X35 1CO142, de Panipol LTD, temperatura máxima de procesamiento = 230°C, intervalo de temperaturas de procesamiento = 100-225°C, densidad = 1100 kg/m³).

Todos los materiales se emplearon sin darles ningún tratamiento previo al mezclado. Antes de la extrusión, los materiales en forma de pellets se mezclaron manualmente para elaborar mezclas con contenidos de 1, 5, 10, 15, 20, 35 y 50 % en peso de PANIPOL en cada una de las matrices de PP y LDPE. Para la formación de los filamentos, las mezclas se procesaron en un extrusor mono-husillo de laboratorio Brabender (Modelo No. 8 319) con dos zonas de calentamiento (relación longitud/diámetro = 20, diámetro = 19 mm), empleando un husillo con una razón de compresión de 2:1 y un dado capilar de 2 mm de diámetro interno (relación longitud/diámetro = 7.5) acoplado al extremo de salida del extrusor. El sistema de procesamiento incluyó un baño de agua corriente a temperatura ambiente a la

salida del dado capilar de alrededor de un metro de longitud y un sistema de estiramiento con rodillos giratorios a velocidad variable.

Todas las mezclas se procesaron a una velocidad de rotación del husillo de 5 rpm. El perfil de temperaturas empleado para el procesamiento de las mezclas LDPE-PANIPOL fue de 120°C en el barril del extrusor y 110°C en la zona del dado. Para las mezclas PP-PANIPOL el perfil fue de 190°C en el barril y 180°C en el dado. El diámetro aproximado de los filamentos obtenidos varió entre 0.9 y 1.6 mm. En la mayoría de los casos se obtuvieron filamentos continuos de las mezclas procesadas. Para fines comparativos, también se procesaron las matrices sin relleno conductor bajo las mismas condiciones empleadas para el procesamiento de las mezclas.

Para saber si la relación voltaje aplicado-corriente inducida en los extruidos de las mezclas cumplía con la ley de Ohm, se aplicaron diferentes niveles de voltaje a varias muestras en el intervalo de 1 a 210 V (capacidad máxima de alimentación), y se observó si la corriente inducida en la muestra variaba en forma directamente proporcional con respecto al voltaje aplicado. Para esto, se cortaron 10 muestras al azar de cada formulación de 5 cm de longitud cada una. Se les midió el diámetro en tres secciones con la ayuda de un vernier digital, y se obtuvo el promedio. Para disminuir la resistencia de contacto con los electrodos se pintaron aproximadamente 0.5 cm de los extremos de cada muestra con pintura de plata. Las muestras así preparadas se acondicionaron durante 48 hrs (50 % +/- 5 % de humedad relativa y 21°C +/- 2°C) de acuerdo a la norma estándar ASTM D 618. La comprobación del cumplimiento de la ley de Ohm se llevó a cabo con la ayuda de un instrumento Keithley modelo 2400C.

La conductividad volumétrica de cada muestra se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{RA} = \frac{4l}{\pi d^2 R} = \frac{4II}{\pi d^2 V} \quad (1)$$

en donde σ = conductividad volumétrica en siemens por cm (S/cm), R = resistencia de la muestra en ohms (Ω), l = longitud de la muestra en cm, A = área de la sección transversal de la muestra en cm^2 , d = diámetro de la muestra en cm, V = voltaje en voltios (V) e I = intensidad de corriente a través de la muestra en amperios (A). La corriente inducida en las muestras se midió utilizando el mismo instrumento Keithley. Finalmente, se graficaron las conductividades volumétricas de cada muestra contra el contenido en peso de PANIPOL.

Para conocer la morfología adquirida por el relleno conductor en la matriz se llevó a cabo la extracción selectiva de una de las fases del material compuesto. De esta manera, sería posible observar por microscopía la forma de las marcas dejadas (o “huellas”) en la superficie de las muestras analizadas al extraer uno de los componentes y así relacionarlas con la morfología original del relleno conductor. Los solventes elegidos para la extracción fueron el xileno y el tolueno. Para esto se cortaron muestras al azar de aproximadamente 0.5 cm de longitud de los extruidos, tanto de las mezclas, así como del PP y LDPE puros. También se analizaron pellets de PANIPOL puro sin procesar.

Todos los extruidos se cortaron longitudinalmente con un escalpelo en dirección perpendicular con respecto a la dirección de la extrusión de las mezclas. Las muestras se pesaron y se depositaron cada una en viales, a los cuales se les agregó una cantidad tal del solvente apropiado (aproximadamente 4 ml por vial), de manera que se asegurara lo más posible la inmersión de las muestras en el solvente. La extracción se llevó a cabo durante 7 días sin agitación. Posteriormente, se retiró el solvente y las muestras se lavaron con agua destilada, y se pusieron a secar en una estufa a 70°C durante 48 hrs. Finalmente, las muestras se pesaron nuevamente y se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un instrumento marca JEOL 6360 LV. No se aplicó recubrimiento conductivo a las muestras para el análisis.

Resultados y Discusión

Con respecto a la comprobación del cumplimiento de ley de Ohm, se observó que la mayoría de las curvas voltaje-corriente correspondientes a los extruidos PP-PANIPOL mostraron secciones lineales en

el intervalo de voltajes de 1 a 130 V aproximadamente, lo cual indicó un comportamiento Ohmico en ese intervalo de voltajes. Para los extruidos LDPE-PANIPOL, el comportamiento Ohmico se observó principalmente en el intervalo de 1 a 170 V. Para determinar las conductividades se calculó la resistencia de cada muestra utilizando valores de voltaje y sus correspondientes valores de corriente inducidos en los intervalos de voltajes antes mencionados.

Los resultados del análisis por microscopía electrónica de barrido se presentan en las Figuras 1 y 2. En la Figura 1a se muestra la sección longitudinal de un extruido PP-PANIPOL con 1% en peso de PANIPOL, el cual fue tratado con tolueno. Se puede observar la formación de algunas morfologías en forma de pequeños “surcos” de diferentes longitudes distribuidos en forma no homogénea en la superficie expuesta, los cuales son paralelos a la dirección de la extrusión. Los surcos observados son probablemente las “huellas” dejadas por PANIPOL en la superficie de la muestra al ser extraído por el solvente, ya que éste extrae preferentemente el relleno conductor.

La Figura 1b muestra la sección longitudinal de un filamento de la misma mezcla, pero con 35 % de relleno conductor. Se puede notar la formación de surcos orientados en la misma dirección de la extrusión, los cuales son de mayor longitud y con un mayor grado de continuidad. Además, éstos se encuentran en mayor número que en el filamento de la mezcla con 1 % de PANIPOL. Esto se refleja en un mayor peso de material extraído por el solvente en el filamento de la mezcla con 35 % de relleno conductor, ya que la cantidad de PANIPOL en el material compuesto es mayor.

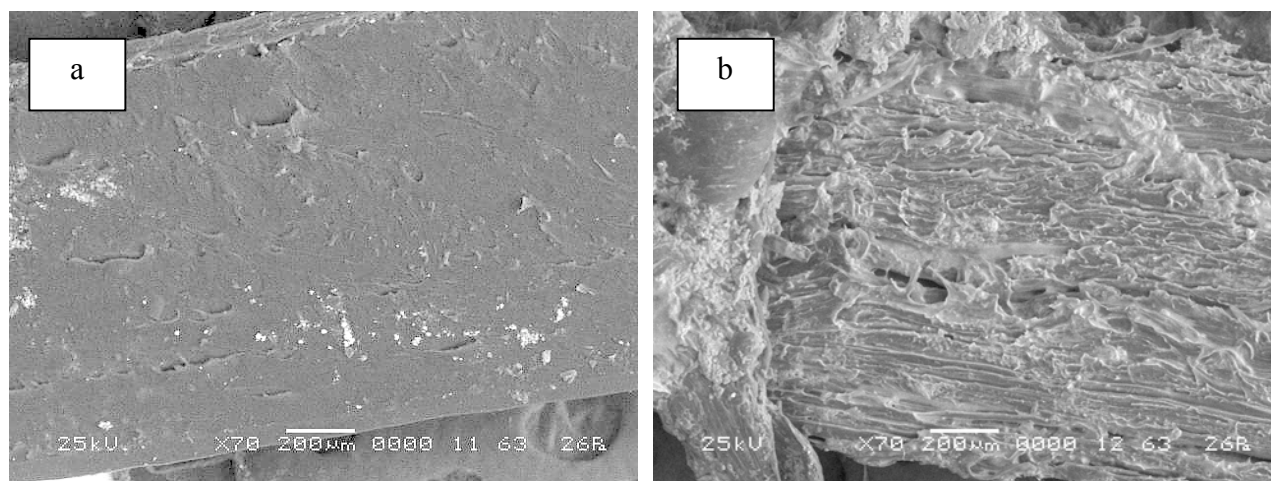


Figura 1. Fotografías SEM de la sección longitudinal de extruidos PP-PANIPOL con 1 (a) y 35 (b) % en peso de PANIPOL tratados con tolueno.

En la Figura 2a se observa la sección longitudinal de un filamento de la mezcla LDPE-PANIPOL con 5 % de relleno conductor y tratado con xileno. Se puede notar que la superficie expuesta del filamento presenta una porosidad elevada debido a la extracción, y que los surcos y agujeros que presenta tienden a alinearse en la dirección de la extrusión. El material extraído es presumiblemente PANIPOL, ya que sus fabricantes reportan que es extraído por solventes aromáticos tales como el xileno.

En la Figura 2b se muestra la sección longitudinal de un filamento de la misma mezcla, pero con 15 % de PANIPOL. Se puede observar la formación de surcos de corta longitud bastante bien alineados en la dirección de la extrusión, los cuales tienden a unirse para formar surcos de mayor longitud. También se observan agujeros relativamente grandes, en donde probablemente PANIPOL no se deformó en forma de estructuras alargadas. La cantidad en peso extraída fue muy similar en ambos filamentos, lo que puede indicar que PANIPOL no se distribuyó adecuadamente.

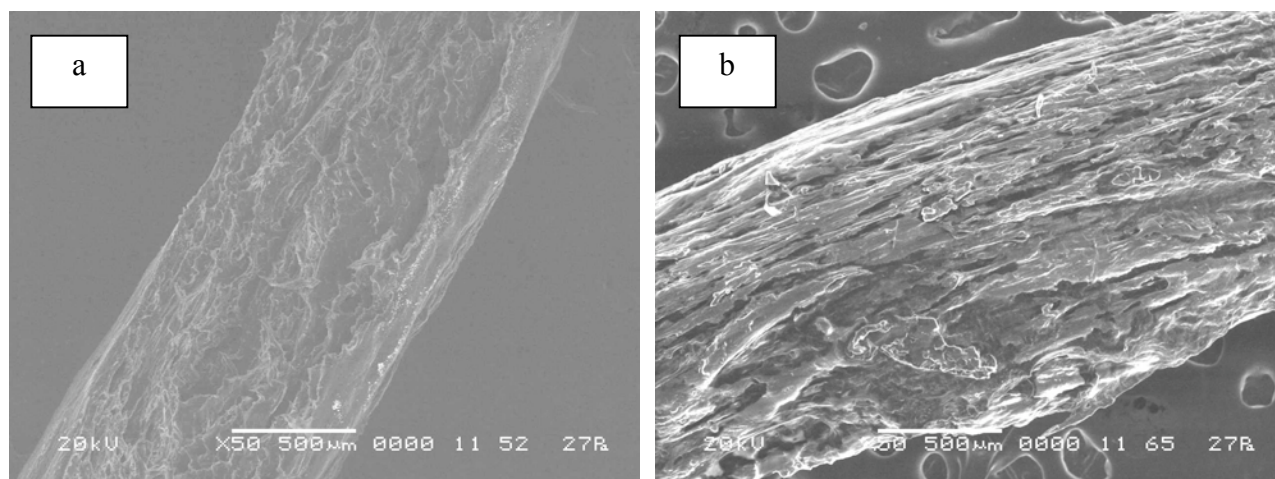


Figura 2. Fotografías SEM de la sección longitudinal de extruidos LDPE-PANIPOL con 5 (a) y 15 (b) % en peso de PANIPOL tratados con xileno.

Los resultados de la medición de la conductividad se presentan en la Figura 3. Las conductividades mostradas tanto del PP y del LDPE, así como del PANIPOL fueron tomadas de la literatura [4,5]. En la Figura 3a se muestra la variación de la conductividad volumétrica con respecto al contenido de PANIPOL en los filamentos PP-PANIPOL. Se puede notar que los datos experimentales son similares a los promedios de conductividad, por lo que se puede suponer que éstos son altamente reproducibles. También se observa que a partir del 15 % de relleno conductor, la conductividad alcanza prácticamente su máximo valor y luego tiende a estabilizarse con contenidos mayores del relleno conductor. Los extruidos con contenidos de PANIPOL de 1 y 5 % resultaron tener conductividades muy semejantes lo cual podría indicar que con bajos porcentajes de relleno conductor aun no se logra una distribución adecuada de éste en el material compuesto. Se puede decir entonces que el comportamiento de la conductividad de los filamentos PP-PANIPOL es en general característico de un sistema de percolación.

La Figura 3b muestra la variación de la conductividad con respecto al contenido de PANIPOL en los filamentos LDPE-PANIPOL. Se observa que los datos experimentales son bastante reproducibles con excepción de los materiales con 10 y 50 % de PANIPOL, en los que los datos son más dispersos. Con el 5 % de relleno conductor se alcanza prácticamente la conductividad máxima, por lo que se puede suponer que el sistema percola más rápidamente que el sistema PP-PANIPOL. A partir de este punto, la conductividad tiende a aumentar, aunque muy levemente. Las conductividades de los filamentos LDPE-PANIPOL siguen el comportamiento característico de un sistema de percolación tal y como ocurre en los filamentos PP-PANIPOL. Sin embargo, los niveles de conductividad máxima alcanzados son ligeramente inferiores que los de estos últimos.

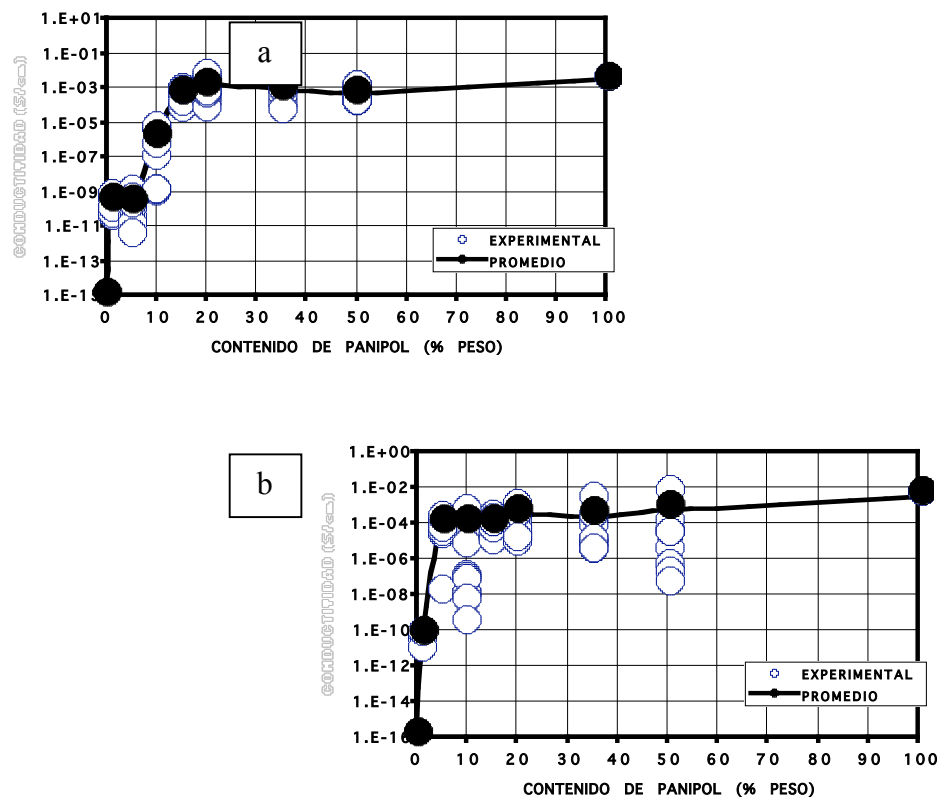


Figura 3. Variación de la conductividad volumétrica con respecto al contenido de PANIPOL en los filamentos PP-PANIPOL (a) y LDPE-PANIPOL (b).

Conclusiones

Se observó que la relación voltaje aplicado-corriente inducida es de carácter Ohmico principalmente en el intervalo de voltajes de 1 a 130 V. Los resultados de los experimentos de extracción selectiva de la fase electro-conductora, junto con el análisis microscópico de los extruidos sugieren que en los materiales con bajo porcentaje de relleno conductor, éste tiende a formar pequeñas estructuras alargadas, las cuales se alinean principalmente en la dirección de la extrusión; y que conforme aumenta el contenido de PANIPOL, estas estructuras tienden a unirse para formar otras más largas, o se unen lateralmente para formar grumos. Las conductividades de los filamentos PP-PANIPOL y LDPE-PANIPOL siguen un comportamiento característico de un sistema de percolación. Se deben estudiar con más detalle los fenómenos involucrados en estos comportamientos para conocer con mayor exactitud sus causas.

Agradecimientos

A la Ing. Silvia Andrade Canto por la toma de fotografías durante el análisis por microscopía electrónica de barrido.

Referencias

1. R.H. Cruz-Estrada *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 511.
2. R.H. Cruz-Estrada, M.J. Folkes *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 5065.
3. M. Omastová, I. Chodák, J. Pionteck *Synthetic Metals* 1999, 102, 1251.
4. R.H. Cruz-Estrada, M.J. Folkes *J. Mater. Sci. lett.* 2002, 21, 1431.
5. D.C. Miles, J.H. Briston, *Polymer technology*, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1979.