

# PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS ELECTRO-CONDUCTORES A BASE DE POLIANILINA, POLIPROPILENO Y POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

**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** - Entre muchas de las aplicaciones potenciales de los materiales compuestos poliméricos electro-conductores se encuentra su uso como fibras antiestáticas, con propiedades mecánicas adecuadas, para la fabricación de alfombras. Este tipo de materiales generalmente consiste de estructuras fibrilares continuas electro-conductoras embebidas en una matriz polimérica aislante. El presente trabajo reporta sobre la experimentación para preparar este tipo de materiales utilizando un complejo a base de polianilina (PANIPOL) para formar las estructuras fibrilares electro-conductoras. Para tal fin, se prepararon mezclas binarias con PANIPOL, y polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (PEBD) como matrices aislantes, respectivamente. Las mezclas se elaboraron con diferentes contenidos en peso de PANIPOL, las cuáles se procesaron en un extrusor mono-husillo Brabender de laboratorio utilizando un dado capilar para obtener extruidos en forma de cordón. Se evaluaron las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos con una máquina de pruebas universales Shimadzu. Los resultados correspondientes a los extruidos PANIPOL-PP indican que el módulo inicial y la tenacidad a la ruptura tienden a disminuir con el incremento de PANIPOL en la mezcla. La misma tendencia general se observó en los extruidos PANIPOL-LDPE, sin embargo, la caída de las propiedades mecánicas fue mucho más rápida en esta mezcla.

## Introducción

Los polímeros intrínsecamente electro-conductores se conocen desde hace algunos años. Sin embargo, desde su descubrimiento en la década de los 70's han tenido inconvenientes en su procesamiento y en sus propiedades mecánicas finales, por lo que se usan diversos métodos y técnicas para superar estos problemas. Una de las formas generalmente empleadas para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales es mezclarlos con polímeros con propiedades mecánicas superiores, de tal manera que el material compuesto resultante posea las propiedades adecuadas para su eventual uso en diferentes situaciones [1,2]. La polianilina es uno de los materiales electro-conductores más empleados en las mezclas de polímeros debido a su buena estabilidad en condiciones ambientales y a su relativa alta conductividad eléctrica [3], además de su fácil disponibilidad y buen precio. El Polipropileno (PP) y el polietileno de baja densidad (PEBD) son dos termoplásticos de uso general, con buenas propiedades y bajo costo.

## Sección Experimental

Para la elaboración de los compuestos 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/m<sup>3</sup>) y LDPE (BASF Lupolen 1810 E, temperatura de fusión = 108°C, densidad = 919 kg/m<sup>3</sup>); y como relleno conductor un complejo de polianilina (clave CXL300X35 de Panipol Ltd, temperatura máxima de procesamiento = 230°C, intervalo de temperaturas de procesamiento = 100-225°C, densidad = 1100 kg/m<sup>3</sup>). 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 materiales compuestos en forma de cordón se procesaron las mezclas en un extrusor mono-husillo de laboratorio Brabender (Modelo 8-319) con dos zonas de calentamiento (relación longitud/diámetro = 20, diámetro = 19 mm). Se empleó un husillo con razón de compresión de 2:1 y un dado capilar de 2 mm de diámetro interno (relación longitud/diámetro = 7.5) acoplado a la 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

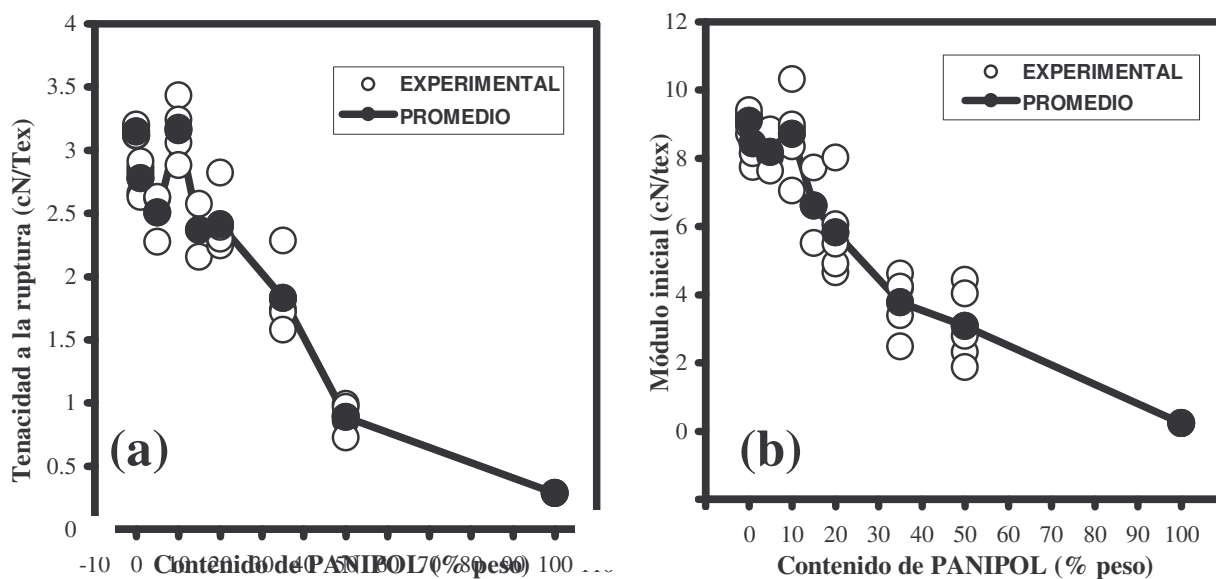
metro de longitud y un sistema de estiramiento con rodillos giratorios con controlador de velocidades discretas.

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 (barril del extrusor) y 110°C (zona del dado). Para las mezclas PP-PANIPOL el perfil fue de 190°C (barril) y 180°C (dado). El diámetro aproximado de los extruidos obtenidos varió entre 0.9 y 1.6 mm. Para fines comparativos, también se procesaron las matrices sin relleno conductor bajo las mismas condiciones empleadas para el procesamiento de las mezclas. De los extruidos obtenidos se cortaron al azar 5 muestras, con una longitud aproximada de 21 cm. y se les determinó el diámetro promedio. La densidad lineal de las muestras requerida por los cálculos se obtuvo siguiendo la norma ASTM D 1577 (opción A) [4]. Las muestras se acondicionaron en atmósfera estándar ( $50 \pm 5$  % de humedad relativa y  $23 \pm 2$  °C de temperatura) durante al menos 40 hrs., conforme a la norma ASTM D 618 [5]. Las propiedades mecánicas de los extruidos obtenidos fueron evaluadas según la norma ASTM D 2256 [6] en una máquina de pruebas universales Shimadzu AGI, utilizando mordazas neumáticas, a una velocidad de cabezal de 475 mm y con una apertura entre mordazas de 10 mm. Las propiedades evaluadas fueron Tenacidad a la Ruptura (breaking tenacity), entendiéndose ésta como la fuerza máxima soportada por la muestra llevada a ruptura con respecto a su densidad lineal; y el Módulo Inicial

## Resultados y Discusión

### Sistema PP-PANIPOL

La Figura 1 muestra la variación de la tenacidad a la ruptura y del módulo inicial con respecto al contenido en peso de PANIPOL en la prueba de tracción del sistema PP-PANIPOL.



**Figura 1** (a) Variación de la tenacidad a la ruptura respecto al contenido en peso de PANIPOL. (b) Variación del módulo inicial respecto al contenido en peso de PANIPOL.

En la figura 1(a) se observa que la tenacidad a la ruptura promedio de los extruidos tiende en general a disminuir conforme se va aumentando la cantidad de relleno conductor, comportamiento bastante predecible si se toma en cuenta que PANIPOL es un material muy quebradizo. Se puede observar que la pendiente de la curva de valores promedio va disminuyendo con el incremento del contenido en peso de PANIPOL y que los valores experimentales son razonablemente reproducibles. La tenacidad a la ruptura promedio del extruido con un contenido en peso de 10% de PANIPOL aparece con un comportamiento diferente a lo esperado, siendo el valor más alto del gráfico. Es precisamente en esta formulación en la

que se observó un comportamiento inusual de las propiedades mecánicas con respecto a las del resto de las formulaciones, lo cual probablemente se debió a problemas de inhomogeneidad durante el procesamiento para obtener los extruidos. Es decir, es probable que los extruidos correspondientes a esta formulación nominal (10 % en peso de PANIPOL) no tengan la composición real esperada, y de ahí la incongruencia observada en los resultados experimentales con respecto al de las otras formulaciones. Los valores experimentales altos de la tenacidad a la ruptura de esta formulación se deben principalmente a la menor densidad lineal de los extruidos obtenidos, y esto posiblemente se explicaría por la mayor fuerza en el jalado aplicado durante el proceso de obtención. La fuerza de jalado durante el procesamiento no fue la misma para cada una de las formulaciones debido al contenido diferente de PANIPOL en los diferentes extruidos. La que se hizo fue simplemente establecer un compromiso entre la velocidad de extrusión y la velocidad mínima de jalado necesaria con la finalidad de aplicar cierta tensión al extruido, evitando al mismo tiempo su ruptura.

En la figura 1(a) también se observa que la tenacidad a la ruptura promedio tiende a estabilizarse ligeramente en los extruidos con contenidos de relleno que van del 5 al 20% en peso (a excepción del extruido con 10% en peso de PANIPOL), es decir, los valores son semejantes, debido a que las mezclas con mayor cantidad de relleno conductor en este intervalo fueron tensionadas más que las otras, por lo que su densidad lineal disminuyó y, por consiguiente, aumento ligeramente su tenacidad. El intervalo de valores de la tenacidad a la ruptura promedio mencionado coincide con el intervalo de formulaciones en el cual se observa la zona de percolación de la conductividad eléctrica del sistema y el inicio de su estabilización, tal como se ha reportado en un estudio anterior [7], por lo que es probable que en esta zona se formen cada vez mas estructuras fibrilares de PANIPOL que promueven el aumento paulatino de la conductividad hasta llegar a un nivel estable. Es probable que debido a la naturaleza fibrilar posiblemente obtenida por PANIPOL, el promedio de las áreas de la sección transversal de todas las estructuras fibrilares sea mucho menor que el área de la sección transversal de la matriz, la cual soporta casi en su totalidad la carga aplicada. Esto significaría que la formación de estructuras fibrilares de PANIPOL en la zona de percolación e inicio de estabilización de la conductividad no contribuyen de manera significativa a la disminución de las propiedades mecánicas bajo tensión, lo cual no ocurriría si el PANIPOL se encuentra en forma de grumos con mayor área de sección transversal, tal y como se observó para las formulaciones con contenidos de PANIPOL de 35 % en adelante.

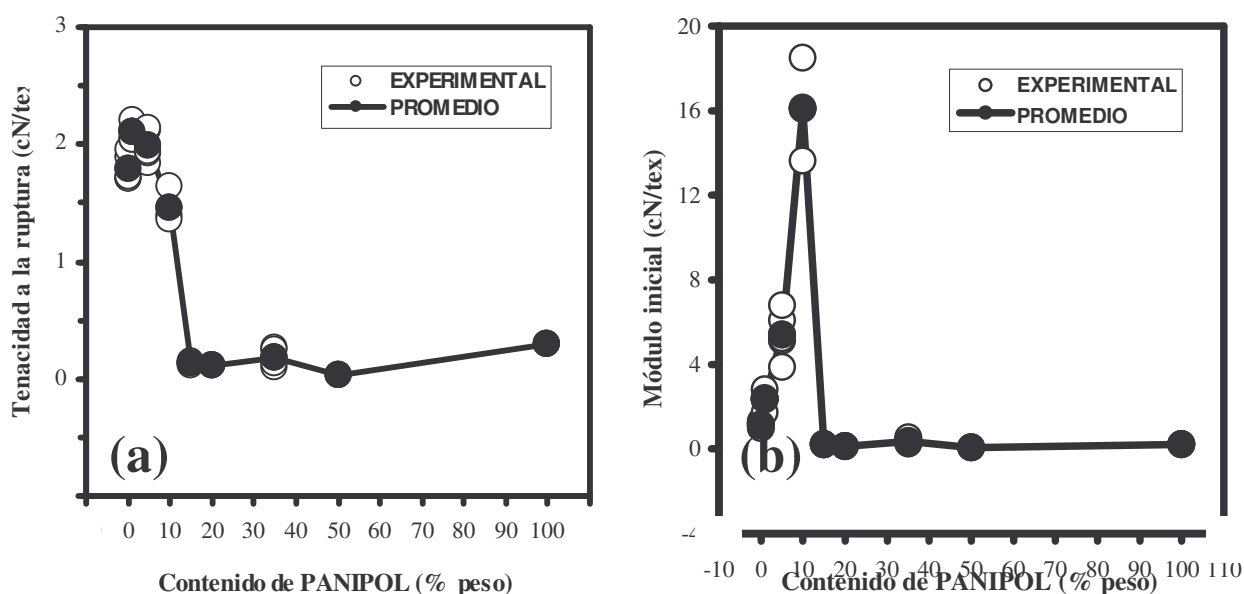
En la figura 1(b) se grafica el comportamiento del módulo inicial contra el contenido en peso de PANIPOL en los extruidos. La curva promedio es muy similar a la de la tenacidad a la ruptura. Es decir, en general el módulo inicial promedio va disminuyendo conforme aumenta el contenido de relleno conductor en la mezcla, comportamiento esperado debido a la naturaleza quebradiza del relleno. El comportamiento de la variación del módulo inicial respecto al contenido de PANIPOL es congruente con el comportamiento de la variación de la tenacidad a la ruptura. Esto indica que los extruidos se deforman con mayor facilidad bajo menores niveles de fuerza conforme aumenta el contenido de relleno conductor.

### Sistema LDPE-PANIPOL

La Figura 2 muestra la variación de la tenacidad a la ruptura y del módulo inicial con respecto al contenido en peso de PANIPOL, en la prueba de tracción del sistema LDPE-PANIPOL.

En la figura 2(a) se observa que la tendencia general de la curva de la tenacidad a la ruptura promedio, tal como se vio en los extruidos a base de PP, es hacia la baja conforme se incrementa la cantidad de relleno conductor. La pendiente de la curva disminuye drásticamente hasta alcanzar prácticamente el valor de cero en la mezcla con 15% en peso de PANIPOL y este valor se mantiene casi sin variación hasta el final de la curva. Es probable que en este caso el relleno conductor forme grumos en formulaciones con menor contenido de PANIPOL comparadas con los extruidos PP-PANIPOL, por lo que el valor promedio de la tenacidad a la ruptura cae más rápidamente. Esto coincide con el hecho de que la zona de percolación de la conductividad eléctrica en el sistema LDPE-PANIPOL se presenta

antes que en el sistema PP-PANIPOL, es decir la formación de las estructuras fibrilares ocurre a muy bajos contenidos de relleno conductor, ocasionando que aumente la conductividad rápidamente. Se debe notar que el sistema PP-PANIPOL tiene aproximadamente valores un 30% mayores de tenacidad a la ruptura que el sistema con matriz de LDPE.



**Figura 2** (a) Variación de la tenacidad a la ruptura respecto al contenido en peso de PANIPOL. (b) Variación del módulo inicial respecto al contenido en peso de PANIPOL.

Los datos experimentales muestran poca dispersión. El promedio de la tenacidad a la ruptura de los extruidos con bajos porcentajes de relleno conductor es mayor que el de la matriz pura posiblemente debido a un mayor estiramiento de éstas durante su procesamiento, por lo que su densidad lineal disminuyó, aumentando correspondientemente su tenacidad. El mayor estiramiento de los extruidos con poca cantidad de PANIPOL, hace que las cadenas poliméricas de la matriz se estiren más y haya una mayor cantidad de formación de cristales, soportando mayor carga, ya que el contenido de relleno y su distribución no logran hacer que falle la muestra. Sin embargo, al aumentar la cantidad de PANIPOL la falla se presenta invariablemente.

En la figura 2(b) se grafica el comportamiento del módulo inicial contra el contenido en peso de PANIPOL. Al principio el módulo inicial promedio es bajo en la curva, luego va aumentando rápidamente hasta alcanzar un máximo para el extruido con 10% de PANIPOL y después cae abruptamente hasta ser prácticamente cero para el extruido con 15% de PANIPOL, conservándose esta tendencia hasta el final de la curva. De tal manera, resulta evidente que los extruidos LDPE-PANIPOL se deforman con mayor facilidad bajo menores niveles de fuerza que los extruidos PP-PANIPOL.

## Conclusiones

Las propiedades mecánicas analizadas de los sistemas estudiados, a saber PP-PANIPOL y LDPE-PANIPOL, disminuyen en general con el incremento del relleno conductor. Sin embargo la caída de propiedades se presenta para diferentes composiciones, siendo la disminución más rápida en el sistema con matriz de LDPE. Se confirma, con base en resultados parciales reportados en un trabajo anterior [7], que en los extruidos con bajos porcentajes de PANIPOL, éste tiende a distribuirse en forma de estructuras alargadas dentro de la matriz, pero conforme se va incrementando la cantidad de relleno conductor, éstas se van formando en grumos cada vez más grandes, con la consiguiente disminución de las propiedades mecánicas. Al parecer, en el sistema LDPE-PANIPOL se forman grumos del relleno

conductor en extruidos con contenidos de PANIPOL menores que en los extruidos a base de PP. Esto aparentemente propicia que sus propiedades mecánicas bajo tensión sean más pobres que las de los extruidos PP-PANIPOL. Se debe controlar mejor la velocidad y fuerza del jalado durante el proceso de elaboración de los extruidos, ya que se piensa que esto influye de manera importante en las propiedades mecánicas.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen al CONACyT el apoyo financiero para llevar a cabo este trabajo a través del proyecto SEP-2004-C01-46395.

### **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. Ricardo H. Cruz-Estrada, Carlos V. Cupul-Manzano, *J. Mater. Sci.* 2005, 40, 6571.
4. Standard Test Method D 1577 – 01, Annual book of ASTM Standards, Vol. 07.01, p. 408.
5. Standard Test Method D 618 – 00, Annual book of ASTM Standards, Vol. 07.01, p. 36.
6. Standard Test Method D 2256 – 02, Annual book of ASTM Standards, Vol. 07.01, p. 551.
7. A. Caballero-Can, L.M. Rangel-Rodríguez, C.V. Cupul-Manzano, R.H. Cruz-Estrada *Memorias XVIII Congreso Nacional de la SPM* 2005, p. 424.