

MORFOLOGÍA Y LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO (iPP) CON NANOTUBOS DE CARBONO DE MÚLTIPLES PAREDES (MWCNT). I. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO

A. Sáenz-Galindo, B. M. Huerta-Martínez, J. L. De la Peña-Solís, V. J. Cruz-Delgado, C. A. Ávila-Orta*

*Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140. Saltillo, Coah, México 25253.
cavila@ciqua.mx*

En este trabajo se estudió el impacto de la morfología en la conductividad eléctrica de nanocompuestos de polipropileno isotáctico (iPP) con nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT). Se prepararon muestras con contenidos de MWCNT entre 0 y 1% en peso. Los MWCNT fueron dispersados homogéneamente mediante mezclado en solución, seguido de la nanoestructuración mediante cristalización no-isotérmica a partir del estado fundido. Se utilizaron velocidades de enfriamiento (VE) constante en un intervalo de 1 a 20 °C/min. Mediante un análisis de Ozawa se determinó el mecanismo de nucleación y el tipo de crecimiento cristalino, observando que el iPP puro presenta un índice $n \sim 3$, mientras que en el caso de nanocompuestos con 0.6 % de MWCNT fue de 2, lo que indica un cambio en el tipo de crecimiento cristalino. Por otra parte, el aumento en VE provoca una disminución en la temperatura de cristalización y el orden estructural, aumentando la conductividad eléctrica, la cual se manifiesta desde una concentración de 0.2 % de MWCNT, independiente de la VE. Se concluyó que el tratamiento térmico juega un papel fundamental en la nanoestructuración impactando en la morfología, donde el transporte de electrones entre los MWCNT depende de esta última.

Introducción

Con el uso de partículas con dimensiones nanométricas tales como los nanotubos de carbón (CNT) (Iijima, 1991) se ha logrado mejorar e incluso modificar las propiedades originales de diversas matrices, entre ellas cerámicos y polímeros (Khare, 2005). Las propiedades como material aislante de diversos plásticos han limitado su aplicación en el campo de la electrónica, sin embargo recientemente se ha demostrado que con la adición de tan solo 1 – 2 % en peso de CNT estos materiales se comportan como semiconductores (Dávila-Rodríguez, 2005). No obstante, la capacidad de conducir electricidad depende de varios factores: la dispersión, la concentración y la morfología presente en el nanocompuesto (Assouline, 2003). En este trabajo se estudia el efecto de la velocidad de enfriamiento y contenido de nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) sobre la morfología y la conductividad eléctrica de polipropileno isotáctico (iPP). Lo anterior permite determinar el mecanismo de nucleación y el tipo de crecimiento cristalino, mediante un análisis de Ozawa, y relacionar la morfología desarrollada en el nanocompuesto con las propiedades que exhibe.

Sección Experimental

Los MWCNT empleados en este estudio fueron comprados a NanoLab Inc., grado PD30L15, poseen un diámetro exterior de 30 ± 15 nm y una longitud de 1-5 μ m, con una

pureza >95 %, el análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS) muestra un contenido de 1% de impurezas principalmente Fe/Co, además de poseer un área superficial de 200 – 400 m²/g (datos proporcionados por el proveedor). El iPP fue comprado a Sigma-Aldrich numero de catalogo 42,811-6 y posee un peso molecular promedio en peso de 12,000 g/gmol y un índice de polidispersidad de 2.4. Los solventes como xileno y metanol fueron grado reactivo y empleados tal como se recibieron.

El procedimiento para el mezclado en solución comprendió la disolución de aproximadamente 1 g de iPP en 40 ml de xileno durante 50 minutos a 120° C y con agitación magnética. De forma simultánea la cantidad de MWCNT requeridos fueron dispersados a temperatura ambiente en 50 ml de xileno empleando una sonda de ultrasonido “Sonicator” de Cole-Palmer con una potencia de 750W y con una amplitud de 30%, durante 10 min. A continuación ambas soluciones fueron mezcladas durante 10 min a 120° C. Posteriormente, la solución iPP/MWCNT/xileno fue vertida en 200 ml de metanol frío (0-4°C) para precipitar la mezcla. El precipitado de iPP/MWCNT fue recuperado, filtrado y secado al vacío a una temperatura de 50° C durante 4 hrs (Dávila-Rodríguez, 2005).

La formación del nanocompuesto comprendió la compactación del sólido recuperado en la etapa anterior para formar una pastilla mediante una prensa mecánica. La pastilla formada fue calentada hasta 190° C durante 3 min, con la finalidad de borrar la historia termomecánica; posteriormente fue enfriada con una velocidad controlada de 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15 y 20° C/min hasta temperatura ambiente usando una platina Mettler-Toledo FP-82HT. Las pastillas con historia térmica definida fueron empleadas para las mediciones de resistencia eléctrica, la cual fue medida en dos puntos y se llevaron a cabo con un equipo “Source Meter” modelo Keithley 2400.

Para llevar a cabo los estudios de cristalización dinámica de los nanocompuestos de iPP/MWCNT así como del homopolímero y para conocer las temperaturas de inicio de cristalización T_{on} y del pico de cristalización T_p , se empleo un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Mettler-Toledo modelo TA 2920, calibrado con estándar de indio. El análisis de Ozawa fue llevado a cabo empleando el procedimiento descrito por el autor (Ozawa, 1971).

Resultados y Discusión

Conductividad eléctrica en nanocompuestos de iPP/MWCNT

La introducción de un relleno de tamaño nanométrico capaz de conducir la corriente eléctrica como los MWCNT disminuye la resistencia al paso de la corriente en el nanocompuesto. En la **Figura 1**, puede apreciarse este efecto desde una concentración de tan solo 0.2 % en peso, logrando con ello una reducción de 12 ordenes de magnitud respecto del valor de conductividad eléctrica del iPP puro (1×10^{-18} S/cm) (Brandup, 1999). A su vez se observa también que al incrementar la velocidad de enfriamiento la resistencia al paso de corriente disminuye sensiblemente, este efecto puede ser atribuido a un mayor desorden estructural en la matriz del iPP lo cual conlleva a una menor distancia entre los MWCNT, promoviendo así que el salto de electrones se lleve a cabo con mayor facilidad.

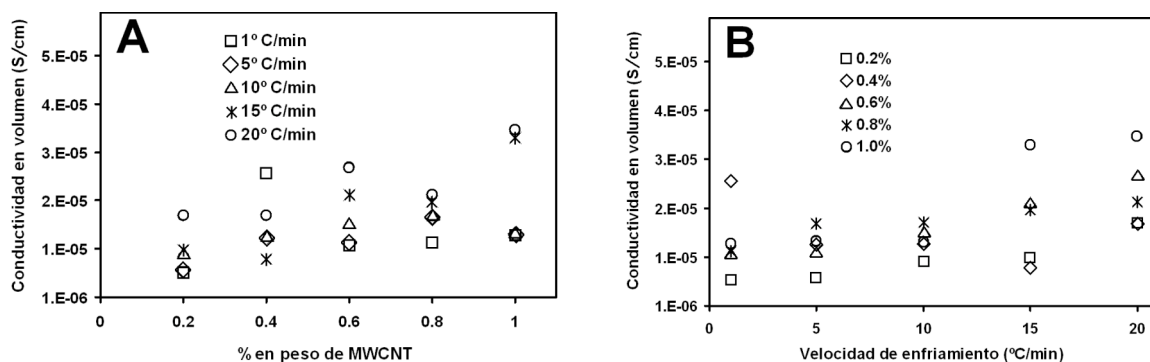


Figura 1. Conductividad en volumen para las muestras de iPP/MWCNT con diferente porcentaje en peso de MWCNT (A) y en función de la velocidad de enfriamiento (B).

Conforme el contenido de MWCNT se incrementa también la conductividad del material compuesto aumenta, lo anterior se debe a la formación de redes conductoras entre los CNT que se encuentran dispersos en la matriz polimérica. No obstante, los resultados obtenidos por Ming-Kan (2005) muestran un incremento notable en conductividad eléctrica después de un 2% en peso de CNT.

Cristalización No-Isotérmica de Nanocompuestos de iPP/MWCNT

En la **Figura 2**, se muestran las trazas de DSC para el homopolímero y los nanocompuestos de iPP/MWCNT con diferente porcentaje en peso de CNT como función de la velocidad de enfriamiento. Puede observarse que la velocidad de enfriamiento promueve un incremento de la temperatura de inicio de la cristalización (T_{on}) y de la temperatura del pico de cristalización (T_p) para el homopolímero de iPP conforme la velocidad de enfriamiento disminuye, lo cual conduce a una estructura cristalina con mayor orden. Asimismo el nanocompuesto de iPP con 0.6 % en peso de MWCNT muestra un incremento en la temperatura de cristalización similar al del homopolímero. En ambos casos, al incrementar la velocidad de enfriamiento, por ejemplo -20°C/min , el orden estructural comienza a perderse y el tamaño de los cristales poliméricos se reduce. Con la introducción de 0.6 % en peso de MWCNT en la matriz de iPP se observa un desplazamiento de la T_{on} y la T_p hacia mayores temperaturas.

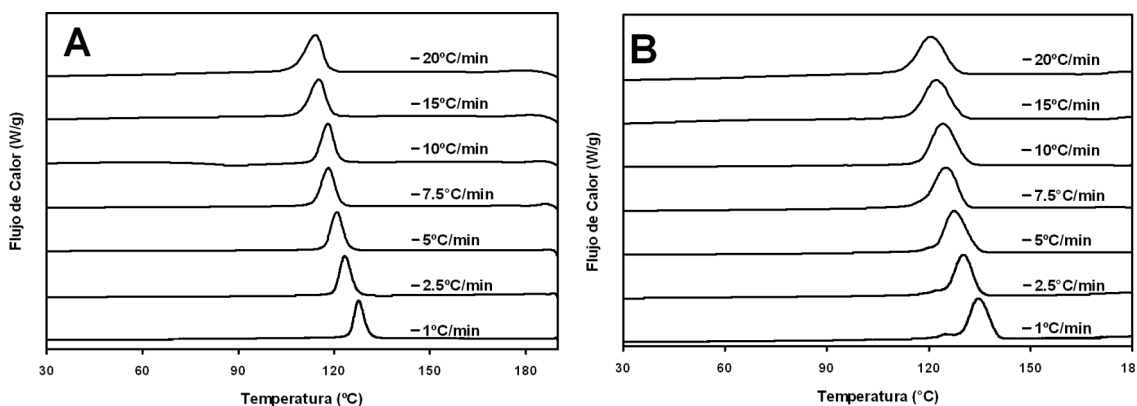


Figura 2. Trazas de DSC para la cristalización no-isotérmica a diferentes velocidades de enfriamiento, para las muestras de homopolímero de iPP (A) y de iPP/MWCNT con 0.6 % en peso de MWCNT (B).

Este efecto ha sido atribuido a la capacidad que poseen los MWCNT como agentes de nucleación, además de ser un indicio de que el nanocompuesto presenta una buena dispersión de los mismos en la matriz polimérica. Sin embargo Leelapornpisit (2005) señala que la velocidad de enfriamiento tiene un efecto despreciable sobre la T_{on} y la T_p , y que la presencia de MWCNT promueve un incremento de la cristalinidad en el compuesto.

Morfología de nanocompuestos de iPP/MWCNT

La determinación del índice de Ozawa nos permite conocer la morfología que desarrollan los cristales poliméricos en función de la velocidad de enfriamiento constante bajo condiciones de cristalización no-isotérmica. La ecuación de Ozawa en su forma lineal tiene la siguiente forma:

$$\ln[-\ln(1-\theta)] = \ln K + n \ln (1/\varphi) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde θ representa la fracción cristalina a una determinada temperatura, φ es la velocidad de enfriamiento, n es el índice de Ozawa que representa la geometría de crecimiento similar al exponente de Avrami y K es la constante de velocidad isotérmica. Los valores reportados para n oscilan entre 1 – 4, dependiendo del tipo de nucleación y de la geometría desarrollada (Hammami, 1995). La aplicación de la ecuación 1 considera solo aquellos valores de fracción cristalina comprendidos entre 5 – 95%. En la **Figura 3** se muestran los resultados obtenidos para el homopolímero de iPP y para el nanocompuesto de iPP con 0.6 % en peso de MWCNT. En la caso de iPP puro puede apreciarse que el índice de Ozawa exhibe valores cercanos a 3 lo que indica un crecimiento con una geometría esférica y un tipo de nucleación heterogénea; conforme la temperatura disminuye n también disminuye y el crecimiento es solo en dos dimensiones lo cual se debe al choque de esferulitas en crecimiento o llenado de espacio y también a la aparición de cristalización secundaria. Por otro lado, el nanocompuesto de iPP/MWCNT muestra valores de $n \sim 2$ a altas temperaturas, lo cual da lugar a sugerir que la geometría de crecimiento es en forma de discos con nucleación heterogénea. En este caso se considera que los MWCNT actúan como núcleo de crecimiento y que los cristales de iPP crecen en forma de discos en un arreglo similar al de un cristal tipo shish-kebab. Al disminuir la temperatura, se presenta una disminución en el índice de Ozawa hasta valores de $n \sim 1$ donde se considera que el choque entre los discos limita el crecimiento de los cristales a una sola dimensión; lo anterior se puede relacionar también con la aparición de cristalización secundaria. Para el caso del nanocompuesto de iPP/MWCNT con 1% en peso, los datos obtenidos no permitieron la adecuada determinación del índice de Ozawa y no son presentados en este trabajo.

Conclusiones

La conductividad eléctrica en los nanocompuestos de iPP/MWCNT se incrementa hasta en 12 ordenes de magnitud respecto del homopolímero de iPP con la presencia de concentraciones menores al 1% de MWCNT. La temperatura de cristalización en ambos casos, muestra un desplazamiento hacia menores temperaturas conforme la velocidad de enfriamiento aumenta, en el caso del nanocompuesto de iPP/MWCNT la T_{on} y T_p se incrementan como resultado de la capacidad como agente de nucleación de los MWCNT y debido a la dispersión de estos. La morfología desarrollada por el iPP muestra un

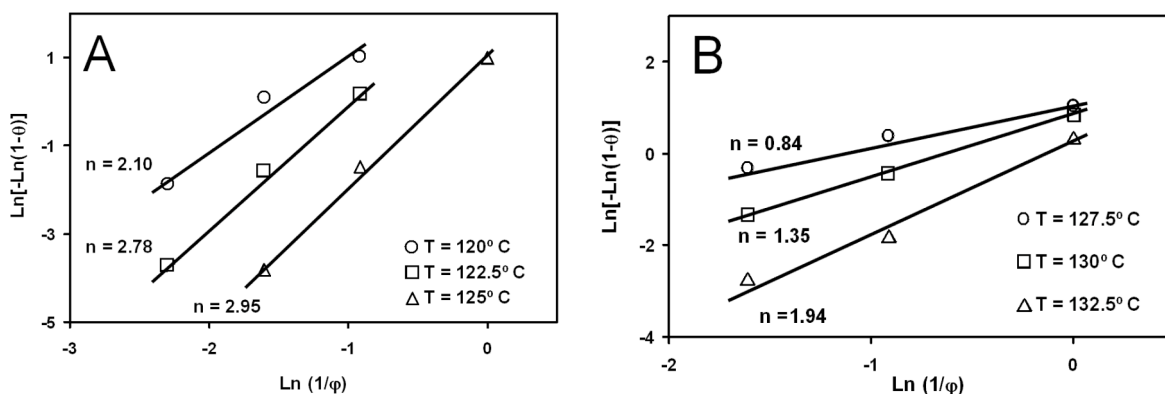


Figura 3. Graficas de $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\theta)]$ contra $\text{Ln}(1/\phi)$, para las muestras de homopolímero de iPP (A) y de iPP/MWCNT con 0.6 % en peso de MWCNT (B).

crecimiento en 3D con una nucleación de tipo homogénea y que posteriormente cambia a 2D conforme la temperatura disminuye esto es debido al choque entre entidades crecientes, mientras que el nanocompuesto exhibe un crecimiento en 2D con la presencia de 0.6 % en peso de MWCNT, sin embargo disminuye a 1D en función de la temperatura. De acuerdo con los resultados mostrados, se puede establecer una relación entre la morfología desarrollada y las propiedades que el material exhibe considerando que el método de nanoestructuración comprende el envolvimiento de los MWCNT por las cadenas poliméricas cuando la muestra es sometida a un enfriamiento a velocidad constante, cuando esta velocidad de enfriamiento es alta se origina un mayor desorden estructural en los cristales poliméricos, como lo demuestra la disminución en el índice de Ozawa. Esto tiene como consecuencia una mejora sustancial en el transporte de electrones entre los tubos dispersos en la matriz de iPP los cuales con capaces de formar redes tridimensionales en función de la concentración.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para la presente investigación a través de Proyecto CIQA F706-17.

Referencias

1. S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.
2. T. Ozawa, *Polymer*, 1971, 12, 150.
3. E. Assouline, A. Lustiger, A. H. Barber, C. A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, H. D. Wagner, *J. Polym. Sci.: Part B*, 2003, 41, 520.
4. M. V. Dávila-Rodríguez, *BSc Thesis*, Instituto Tecnológico de Saltillo, México, 2005.
5. R. Khare, S. Bose, *J. Minerals Mat. Charact. Eng.*, 2005, 4, 31.
6. S. Min-Kang, P. Soo-Jin, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 395, 44.
7. A. Hammami, J. S. Spruiell, A. K. Mehrotra, *Polym. Eng. Sci.*, 1995, 35, 797.
8. W. Leelapornpisit, M. T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K. C. Cole, J. Denault, B. Simard, *J. Polym. Sci.: Part B*, 2005, 43, 2445.
9. *Polymer Handbook*, J. Brandup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Ed.; Wiley, New Jersey, 1999, V/27.