

# Elaboración de composites conductores de Poliestireno-nanofibras de carbón empleando la técnica de sol-casting.

L. L. Jiménez-Valdés<sup>1\*</sup>, A. Márquez Lucero<sup>2</sup>, F. Avalos B.<sup>1</sup> y J. C. Ortiz<sup>1</sup>.

<sup>1\*</sup>Universidad Autónoma de Coahuila. Blvb. V. Carranza esquina González Lobo, Col. República. Saltillo, Coah. E-mail [jimenezvaldes@yahoo.com.mx](mailto:jimenezvaldes@yahoo.com.mx).

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes N° 120, Complejo Industrial. Chihuahua. Chihuahua.

## Resumen

La preparación de los composites conductores de poliestireno-nanofibras de carbón se realizó por casting sobre sustrato de aluminio; para ello se requirió de la selección de un buen solvente para el plástico y la posterior determinación de la concentración a la cual se presenta el cambio de condiciones diluidas a semidiluidas y concentradas del sistema polímero-solvente, para finalmente incorporar en cada uno de los diferentes regímenes un 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 20 % de nanofibras de carbón. La caracterización eléctrica de los diferentes composites indicó que a partir de un régimen diluido y 20 % de carga se obtienen los valores más altos de conductividad eléctrica.

## Introducción

Los composites conductores están formados por un polímero aislante y una carga conductora embebida en la matriz polimérica y distribuida al azar cuya naturaleza y concentración permiten el cambio de un material aislante a uno conductor [1]. Las cargas conductoras más comúnmente utilizadas son las de carbón entre las que sobresalen el negro de humo, las fibras y las nanopartículas [2-4]. La formación de un composite conductor depende fundamentalmente de la dispersión [5-6] de las partículas conductoras en la matriz polimérica de forma tal, que se obtenga una fase continua, a una concentración crítica denominada umbral percolativo. La dispersión de la carga en el polímero por el método en solución, ayuda a entender el proceso de intercalación y conduce al diseño de materiales con propiedades deseadas ya que considera la calidad del solvente para el polímero, la cual se determina conociendo su parámetro de solubilidad, calculado a partir de valores de viscosidad intrínseca en una serie de solventes [7]. En un buen solvente, las interacciones soluto/solvente son atractivas, siendo indicadas por un valor pequeño del coeficiente de Huggins ( $k_H$ ).

Se encuentra reportado [8-9] que el estudio de las propiedades de flujo de una solución, permite determinar la concentración de la misma a la cual se observa un cambio crítico de régimen diluido (SD), de cadenas individuales; a uno semidiluido (SSD), en el cual las cadenas poliméricas se superponen o interpenetran; para finalmente obtener un régimen concentrado (SC), caracterizado porque las moléculas se encuentran embebidas las unas en las otras; esto nos permite conocer la concentración en la cual predominan las interacciones intermoleculares o las intramoleculares, consideraciones importantes para la realización del presente trabajo, ya que la concentración percolativa es determinada principalmente por la interacción entre el polímero y la carga; al predominar las primeras, es difícil lograr una dispersión de las partículas; si lo hacen las segundas, son requeridas altas concentraciones de carga para poder obtener el nivel percolativo [10-12], con el cual se obtiene un material conductor. La conductividad del material obtenido se midió a partir de la resistencia, dependiente de la corriente y el voltaje en función del contenido de carga [13].

## Parte Experimental

**Materiales.** Como matriz polimérica se utilizó poliestireno (Ps) en pellets, proporcionado por BASF (México). Como solventes se emplearon: tetrahidrofurano

(THF) OPTIMA de Fisher, 99.9%; tolueno (Tol) de Jalmek (México) al 99.5%; benceno (Bz) al 99.9% de EM Science; Xileno (Xi) 99.4 % de Fisher Scientific y cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) al 99.99 % de Productos Químicos Monterrey. La nanofibra (NFC) empleada fue abastecida por ASI (EEUU) con el nombre comercial de Pyrograf III, PR19HHTLD (contenido de hierro < 100 ppm; área superficial: 15-25 m<sup>2</sup>/gr; diámetro: 100 a 200 nm; longitud: 30 a 100 nm).

#### *Metodología.*

*Viscosimetrías.* Al Ps disuelto en el solvente específico se le determinó la concentración y se procedió a realizar las mediciones de viscosidad intrínseca en un viscosímetro tipo Ubbelohde N° 2 [14], en un baño BLUE M de Electric Company con agua a una temperatura de 25.7 °C ± 0.1 °C; para ello se calculó la viscosidad relativa de la relación  $\eta_{\text{rel}} = t_x/t_o$ , donde  $t_x$  y  $t_o$  corresponden al tiempo del paso de la solución y el solvente respectivamente. El valor de la viscosidad intrínseca se determinó con los valores de  $\eta_{\text{red}}$  mediante la extrapolación gráfica obtenida de la ecuación de Huggins:  $\eta_{\text{red}} = (t_x - t_o)/t_o c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$  y punto crítico a una concentración teórica de polímero igual a cero. El valor del coeficiente de Huggins,  $k_H$ , se calculó dividiendo el valor de la pendiente de la recta obtenida de la gráfica respectiva entre el valor  $[\eta]^2$ .

*Concentración crítica.* La viscosidad en función de la concentración se obtuvo a partir de soluciones con diferentes concentraciones peso/volumen que comprendieron un intervalo del 0.1 % al 9.1 % de Ps en tolueno; para ello la viscosidad del material disuelto en ultrasonido marca VWR 50T durante 3 horas se analizó a diferentes velocidades de corte, 10<sup>-2</sup> a 10<sup>2</sup>, en un Rheometer Paar Physica, MCR 300, utilizando una geometría híbrida de cilindro–cono CC27.

*Preparation of nanocomposites.* Al Ps disuelto en tolueno se le agregó un 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 20 % de nanofibra disgregada en tolueno por sonicación en un ultrasonido VWR modelo 50T por dos horas, al final de las cuales, la solución polimérica es incorporada a las nanopartículas disgregadas; ambas soluciones se juntan para proseguir con la sonicación de la mezcla que ha formado sistemas (peso Ps-NFC en 100 ml solvente) en condiciones diluidas (SD), 1%; semidiluidas (SSD), 5.54% y concentrado (SC), 7.5% por 1:30 horas para finalmente depositar la solución sobre sustrato de aluminio. El solvente se evaporó a temperatura ambiente para posteriormente desmoldar y secar la película durante siete días en estufa VWR, a 60 °C y un vacío de 20 pulgadas de Hg.

*Caracterización eléctrica de materiales.* La resistencia eléctrica de las diferentes probetas de nanocomposites colocadas entre electrodos de bronce separados 2 cm. entre sí, se midió utilizando un multímetro Fluke 8060 A. Con los resultados obtenidos se calculó la resistividad en función de la resistencia, la longitud y área de la probeta medida, aplicando para ello la relación  $\rho = RL/S$ .

### **Resultados y Discusiones.**

Las propiedades estáticas y dinámicas de los sistemas en solución son influidos tanto por la concentración como por la longitud de la cadena polimérica y por la calidad del solvente utilizado, por lo que la preparación de nanocomposites conductores por intercalación en solución de la carga conductora en el polímero, demanda el conocimiento de tres factores determinantes para logara el éxito en la obtención del nanocomposite: definición de un buen solvente para el polímero; determinación de la concentración del sistema polímero-nanocarga/solvente, a la cual se pasa de condiciones diluidas a semidiluidas y concentrada del sistema y finalmente la determinación de la concentración crítica de umbral percolativo, la cual convierte al material de aislante en conductor.

La figura 1 muestra el comportamiento de la viscosidad reducida en función de la concentración, a partir de cuya gráfica se obtienen tanto los valores de  $[\eta]$  como los de  $k_H$  para poliestireno en tolueno; los resultados obtenidos con el resto de los solventes utilizados se presentan en la tabla I. Estos resultados indican la mayor o menor interacción existente entre los segmentos del polímero y de las moléculas de los diferentes solventes, mostrando que una mayor interacción entre el solvente y el polímero, causa que la madeja polimérica se encuentre más hinchada, pues un buen solvente, en el cual las interacciones son atractivas, provoca valores altos de viscosidad, observándose que el valor para  $\text{Tol} > \text{THF} > \text{Bz} > \text{CHCl}_3 > \text{Xi}$  debido al mayor o menor volumen hidrodinámico ocupado por la madeja polimérica, el cual motiva un mayor tiempo en el recorrido de la solución a través del viscosímetro y por valores bajos del coeficiente de Huggins, en los que  $\text{Tol} < \text{THF} < \text{Bz} < \text{CHCl}_3 < \text{Xi}$ , causados por las interacciones más o menos atractivas entre el soluto y el solvente. Considerando que el aumento de la viscosidad intrínseca corresponde a una mejor calidad del solvente, mientras que una disminución revela que las interacciones polímero/polímero son favorecidas con respecto a las interacciones polímero/solvente, Mathew [7] sostiene que el parámetro de solubilidad del solvente en el cual la viscosidad intrínseca del polímero es más alta equivale al parámetro de solubilidad del polímero, al considerar que la disolución solo se da entre moléculas de polaridad semejante; bajo este criterio, el valor del parámetro para el poliestireno sería de  $\delta = 9.1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ .

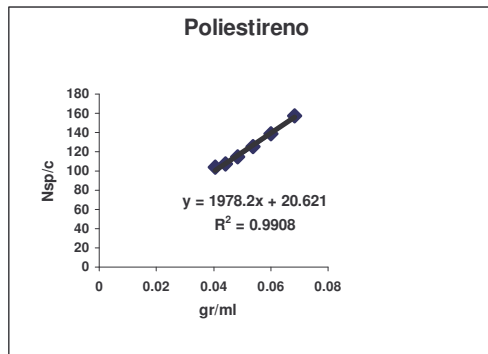


Figura 1. Viscosidad intrínseca, Ps en tolueno

Tabla I. Parámetro de solubilidad<sup>15</sup>, viscosidad intrínseca y coeficiente de Huggins del poliestireno.

Solvente	$\delta$ (Cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$[\eta]$ ml/gr	k
Tetrahidrofurano	9.1	14.0	9.34
Cloroformo	9.3	5.96	48.43
Tolueno	9.1	20.62	4.65
Benceno	9.2	8.51	28
Xileno	8.8	3.46	453.37

La figura 2, muestra el comportamiento de la viscosidad a diferentes velocidades de corte de soluciones con contenidos variados de poliestireno en tolueno, observándose claramente como el efecto de las interacciones hidrodinámicas y las intra e intermoleculares existentes en los diferentes sistemas, se cancelan a altas velocidades de corte, a las cuales solo se observa el efecto de la concentración sobre los valores de viscosidad obtenidos. Lo anterior llevó a seleccionar los valores de viscosidad obtenidos a una velocidad de  $5.01187 \times 10^6 \text{ 1/s}$ , para conocer la concentración de la solución a la cual se pasa de un régimen a otro y el cual es indicado por los cambios en la linealidad de los puntos.

Los datos obtenidos en la figura 3, en la cual se representa la viscosidad en función de la concentración a una misma velocidad de corte, muestra dos cambios, los cuales fueron determinados mediante la regresión lineal más cercana a uno entre los puntos considerados indicativos de un cambio de pendiente. Estos cambios se presentaron a concentraciones del 1% para el sistema diluido, régimen de cadenas individuales en el cual prevalecen las interacciones intramoleculares; 5.54% para el semidiluido en el cual

las cadenas se superponen y empiezan a interpenetrar y 7.4 % para el concentrado, caracterizado por el enmarañamiento molecular que domina el comportamiento dinámico de las macromoléculas.

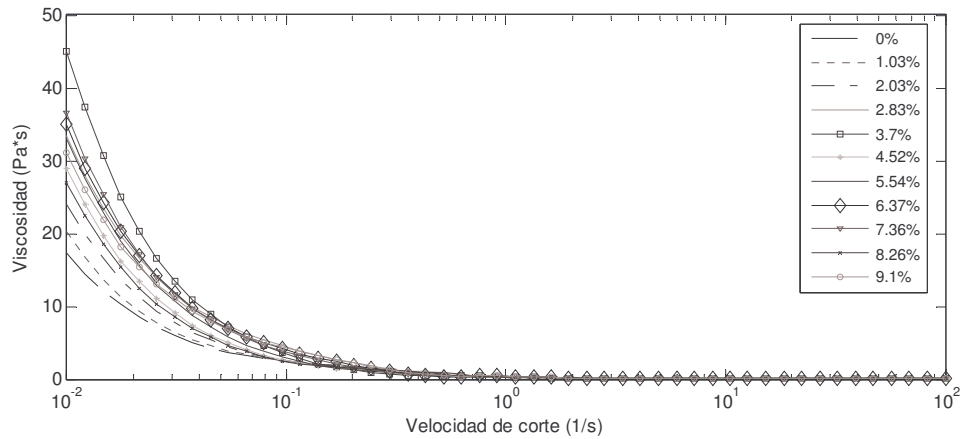


Figura 2. Viscosidad de soluciones Ps-tolueno en función de la velocidad de corte

La conductividad eléctrica de los materiales, considerada como el inverso de la resistividad, es expresada como función del contenido de carga para composites preparados bajo diferentes regímenes de solución en la figura 4; en ella se observa que a bajos contenidos de carga, el comportamiento no es lineal, observándose como al disminuir los huecos entre partículas de carga, debido a una mayor concentración de la misma, la conductividad aumenta exponencialmente, asociándose este comportamiento con una conductividad por efecto túnel [5-6]. El análisis de esta misma figura indica que la fracción máxima de empaquetamiento, a la cual se obtiene el número crítico de contactos necesario para alcanzar la percolación, corresponde al 5% de carga, concentración a la cual se observa un cambio de comportamiento no lineal a lineal [10,12], en el cual la conductividad se presenta por contacto entre partículas de carga. A partir de este contenido de carga también se observan valores de conductividad muy similares entre los materiales elaborados bajo condiciones semidiluidas y concentradas. Los preparados en sistemas diluidos, superiores en décadas, llegan a presentar valores de conductividad de  $279.33 \text{ (ohm}\cdot\text{m)}^{-1}$ , obtenido este valor al utilizar un 20% de carga; lo anterior puede ser atribuido a que la baja concentración de polímero facilita la formación de redes conductoras en el sistema, lo cual parece confirmarse en el comportamiento observado a bajos contenidos de carga, donde los materiales preparados en condiciones diluida y semidiluida presentan valores parecidos de conductividad eléctrica.

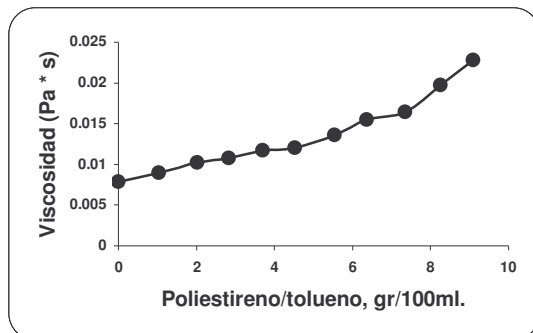


Figura 3. Viscosidad en función del cambio de concentración del poliestireno en tolueno a una misma velocidad de corte.

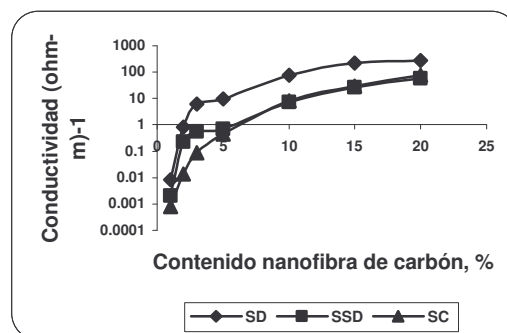


Figura 4. Conductividad eléctrica de composites con diferentes contenidos de carga, en condiciones diluidas, semidiluidas y concentrada.

### **Conclusiones.**

En resumen se puede concluir que en condiciones diluidas se obtienen composites cuya conductividad eléctrica es superior a la que se presenta en materiales elaborados en sistemas semidiluidos o concentrados en los que las cadenas poliméricas se interpenetran o se enmarañan y que estos valores incrementan exponencialmente a bajos contenidos de carga, hasta llegar a un nivel máximo con 10% de contenido de nanofibra, a partir del cual el incremento deja de ser exponencial, indicando con ello que condiciones diluidas en el sistema, favorecen la formación de redes conductoras.

### **Agradecimientos.**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología la beca otorgada para la realización de estudios doctorales, de cuya tesis forma parte el presente trabajo y a la Facultad de Ciencias Químicas de la U. A. de C. que ha facilitado el uso de sus instalaciones para la realización del mismo.

### **Referencias.**

1. T.A. Ezquerro; M.T. Connor; S. Roy; M. Kulesza; J. Fernandes-Nascimento; F.J. Baltá-Calleja *Composites Scie. and Technology*. 2001, 61, 903.
2. F. Gubbels; S. Blacher; E. Vanlathem; R. Deltour; F. Brouers; P. Teyssié *Macromolecules*. 1995, 28, 1559.
3. J. Vilčaková; P. Šaha; O. Quadrat *European Polymer Journal*. 2002, 38, 2343.
4. C.A. Cooper; D. Ravich; D. Lips; J. Mayer; H.D. Wagner *Composite Science and technology*. 2002, 62, 1105.
5. L.B. Lee *Polymer Engineering and Science*. 1992, 32, 36.
6. A. Concha; R. Quijada; R. Soto; S. Rica; M.E. Pilleux CONAMET/SAM-SIMPOSIO de MATERIALES, 2002, 747.
7. M. Mathew; K.N. Ninan; S. Thomas *Polymer*. 1998, 39, 6234.
8. M. Daoud; J.P. Cotton; B. Farnoux; G. Jannink; G. Sarma; H. Benoit; R. Duplessix; C. Picot; P.G. De Gennes *Macromolecules*. 1975, 8, 804.
9. Y.N. Kaznessis; D.A. Hill; E.J. Maginn *Journal of Chemical Physics*. 1998, 109, 5078.
10. R. Wycisk; R. Pozniac; A. Pasternak *Journal of Electrostatics*. 2002, 52, 55.
11. M. Blaszkiewicz; D.S. McLachlan; R.E. Newnham *Polymer Engineering and Scienc*. 1992, 32, 421.
12. D.M. Kalyon; E. Birinci; R. Yazici; B. Karu; S. Walsh *Polymer Engineering and Science*. 2002, 42, 1609.
13. E. Keil Sichel; P. Sichel; A.I. Medalia; P.C. Julien; J.I. Gittleman; L.P. Fox in *Carbon Black-Polymer Composites*, Ed; Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
14. M.E. Castañeda, M.C. tesis, Universidad Autónoma de Coahuila, 1987.
15. J. Brandrup; E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Ed; Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. 1989.