



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO CON NANOTUBOS DE CARBONO Y PARTÍCULAS INORGÁNICAS

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
E INGENIERO CIVIL EN MATERIALES**

ÓSCAR HELMUT FABIÁN ARIAS TOLOSA

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO, CHILE
SEPTIEMBRE DE 2010

RESUMEN DE LA MEMORIA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO
E INGENIERO CIVIL EN MATERIALES
POR: ÓSCAR ARIAS T.
FECHA: SEPTIEMBRE DE 2010
PROF. GUÍA: Dr. HUMBERTO PALZA C.

**PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO CON
NANOTUBOS DE CARBONO Y PARTÍCULAS INORGÁNICAS**

El estudio de materiales compósitos constituidos por una matriz polimérica y un relleno de nanotubos de carbono (NTC) ha concentrado gran interés de investigación, debido a las notables propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que es posible conseguir empleando bajas concentraciones de nanotubos. En este contexto, ha surgido gran interés en los últimos años por el estudio de nanocompósitos híbridos, en los cuales se añade un segundo relleno además de NTC, y en los que ha sido posible presentar propiedades similares a las de un nanocompósito no híbrido, pero con la ventaja de poder emplear concentraciones de NTC aún más bajas.

El objetivo del presente trabajo de título consiste en el estudio de las propiedades eléctricas de nanocompósitos de polipropileno (PP) con nanotubos de carbono y partículas inorgánicas (arcilla y cobre), analizando el efecto de las condiciones de su procesamiento (específicamente, tratamiento de recocido).

Los nanocompósitos fueron preparados por medio de mezclado en fundido y posteriormente prensados. Los materiales empleados fueron polipropileno, NTC de pared múltiple, arcilla modificada y nanopartículas de cobre, y se utilizó un megóhmetro para llevar a cabo la caracterización eléctrica.

Los resultados obtenidos para nanocompósitos PP/NTC muestran un punto de percolación en torno a 4,5%p/p de NTC, con conductividades eléctricas de hasta 10 [S/m] (para 8%p/p NTC).

La adición de arcilla como segundo material de relleno en el nanocompósito no produjo aumentos significativos en la conductividad eléctrica.

La adición de cobre como segundo material del relleno en el nanocompósito produjo los mejores resultados en cuanto a conductividad eléctrica, disminuyendo el punto de percolación por debajo de 2%p/p NTC y alcanzando una conductividad del orden de 1 [S/m] para 4%p/p NTC y 50%p/p cobre.

El tratamiento de recocido mostró ser un método efectivo para aumentar la conductividad eléctrica en nanocompósitos PP/NTC, siendo posible disminuir el límite de percolación hasta 2,5%p/p NTC. En híbridos de cobre, este tratamiento constituyó un método aún más efectivo, disminuyendo el punto de percolación por debajo de 1%p/p NTC, y siendo posible alcanzar valores en el orden de 1 [S/m] (para 4%p/p NTC y 50%p/p cobre).

Se concluye finalmente, que tanto el tratamiento de recocido como la incorporación de nanopartículas de cobre constituyen formas efectivas de mejorar la conductividad eléctrica en nanocompósitos de polipropileno y nanotubos de carbono. Los bajos límites de percolación encontrados, principalmente para los híbridos de cobre, abren una amplia gama de opciones de investigación a futuro, en cuanto a forma, tamaño y tipo de material que se añade como segundo relleno, y en cuanto a condiciones de procesamiento para la fabricación del híbrido.

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Nanocompósitos Poliméricos	1
1.2 Conductividad Eléctrica en Polímeros.....	2
1.3 Nanotubos de Carbono y Compósitos	4
1.4 Punto de Percolación Eléctrica	7
1.5 Tratamiento de Recocido en compósitos de NTC	11
1.6 Nanocompósitos Híbridos.....	14
Capítulo 2: Alcances del Trabajo de Título	20
2.1 Motivación	20
2.2 Descripción General y Justificación	20
2.3 Objetivos	21
2.3.1. Objetivos generales.....	21
2.3.2. Objetivos Específicos	21
2.4 Materiales de Trabajo	22
2.5 Preparación de Muestras	23
2.6 Determinación de la Conductividad Eléctrica	24
2.7 Tratamiento de Recocido	27
2.8 Otros equipos empleados	28
Capítulo 3: Resultados y Discusiones.....	29
3.1 Caracterización de la conductividad eléctrica	29
3.2 Conductividad de compósitos PP/NTC	32
3.3 Recocido de compósitos PP/NTC	35
3.4 Conductividad de compósitos híbridos PP/NTC/arcilla.....	38
3.5 Recocido de compósitos híbridos PP/NTC/arcilla	41
3.6 Compósitos híbridos PP/NTC/cobre	44
3.7 Recocido de compósitos híbridos PP/NTC/cobre	46
3.8 Caracterización de nanocompósitos por TGA.....	48
3.9 Observación por Microscopio Óptico	52
Capítulo 4: Conclusiones	53
Capítulo 5: Referencias	55

Capítulo 1: Introducción

1.1 Nanocompuestos Poliméricos

Los polímeros son un tipo de material que desde hace muchos años tiene amplio uso en nuestra sociedad, desde el nivel doméstico hasta el nivel industrial, debido principalmente a sus buenas propiedades mecánicas, buena procesabilidad, baja densidad y bajo costo.

En los últimos años, se han desarrollado mezclas de polímeros con sustancias nanométricas, conformando una nueva gama de materiales denominados nanocompuestos. Estos materiales exhiben nuevas o mejores propiedades que el polímero por sí mismo, y se caracterizan por conservar su carácter de bajo peso y bajo costo, ambas muy importantes en un sinnúmero de aplicaciones.

Los **nanocompuestos poliméricos** [1] son materiales que están formados por una fase continua (*matriz*) de polímero y una fase dispersa (*relleno*) que se caracteriza por ser un nanomaterial, es decir, un material que presenta alguna de sus dimensiones en escala nanométrica (10^{-9} metros). La dispersión de estas partículas en una matriz polimérica permite conseguir una serie de propiedades que, en términos generales, tienden a ser mejores incluso que las propiedades que presentan los compósitos de idéntica composición, pero cuyos rellenos son macroscópicos. Tradicionalmente, la utilización de rellenos microscópicos para reforzar un polímero ha permitido incrementar de manera notable propiedades mecánicas tales como la rigidez (módulo de elasticidad), pero con el inconveniente de una reducción de la tenacidad, la transparencia y la calidad superficial, a la vez que incrementa el peso y la viscosidad del fundido, debido a las altas concentraciones de material de relleno que es necesario incorporar a la matriz. Por el contrario, la reducción en el tamaño de las partículas de relleno (en el rango de nanómetros), así como el porcentaje de carga incorporado (inferior al 10%p/p) produce un incremento

notable en las propiedades del nanocompósito, sin comprometer otras propiedades como el peso, la tenacidad y la transparencia, que típicamente se ven afectadas.

1.2 Conductividad Eléctrica en Polímeros

En la Figura 1, se presenta la distribución de orbitales de energía para distintos compósitos, desde el metano hasta el polietileno, con sus respectivas bandas de valencia (VB, del inglés *valence band*) y bandas de conducción (CB, del inglés *conduction band*). Se observa que la separación (o *band gap*) entre ambas bandas va disminuyendo a medida que aumenta el peso molecular, debido a que hay mayor cantidad de orbitales presentes en la molécula. Para polímeros, como el polietileno, la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción es extremadamente grande, generando conductividades eléctricas teóricas tan bajas como 10^{-47} [S/cm], que en la práctica no han logrado medirse, debido a que siempre hay presente en el material otras sustancias que pueden actuar como portadores de carga eléctrica [2].

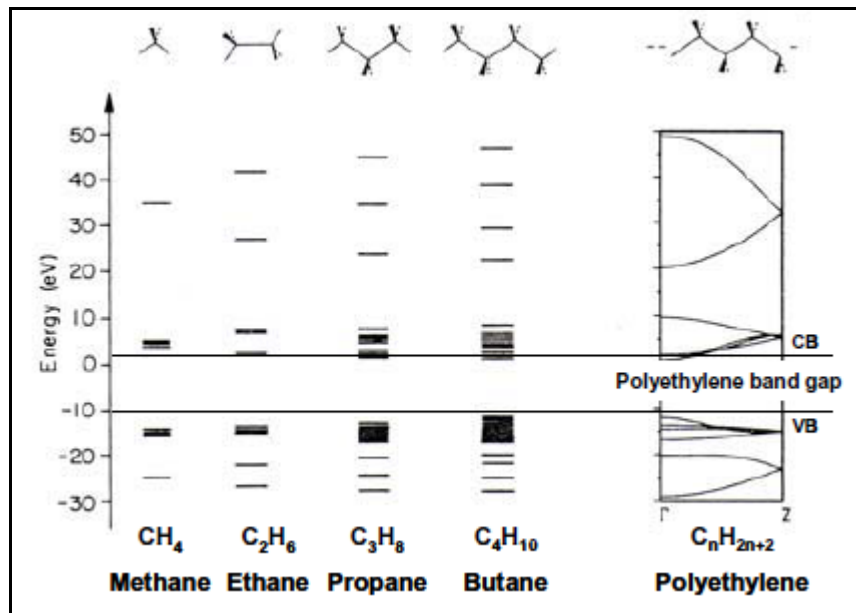


Figura 1: Bandas de valencia y conducción para distintos compuestos [2]

Dos factores son importantes a tener en consideración: por una parte, el “grado de desorden físico”, que está relacionado con la presencia de distintas conformaciones de las moléculas que componen el polímero (no siempre se

tienen cadenas totalmente lineales, las cuales constituyen un estado de baja energía), cada una de las cuales presenta estados de energía distintos, permitiendo así que existan estados de transición localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción, a través de los cuales la carga eléctrica puede fluir. También es posible que estos estados de transición, en lugar de localizarse entre ambas bandas, se superpongan unos con otros, generando un estado de alta densidad electrónica, en cuyo caso el mecanismo de transporte de carga eléctrica es a través del denominado efecto túnel: los electrones son capaces de saltar desde un estado de energía más bajo directamente hasta un estado de energía mucho más alto, sin pasar por estados de transición.

Por otro lado, se tiene el “grado de desorden químico”, que se vincula con la presencia de sustancias extrañas en el material aislante (aditivos, productos secundarios en la producción, impurezas). Dado que estas sustancias extrañas pueden presentar propiedades eléctricas diferentes a las del material aislante que las contiene, pueden ser capaces de introducir niveles de energía adicional en la separación de bandas [2].

Cuando se está en presencia de un conductor, como en el caso de partículas metálicas, por ejemplo, es posible considerar un mecanismo de conducción por contacto de partículas. Sin embargo, cuando lo que se tiene son partículas conductoras distribuidas en una matriz aislante (como NTC en polipropileno, por ejemplo), se ha observado que la conductividad eléctrica se lleva a cabo por medio del efecto túnel descrito previamente, ya que las partículas (o nanotubos, siguiendo con el mismo ejemplo) no se encuentran en contacto unas con otras, sino que están separadas por la fase continua. En esta situación, el efecto consiste en la capacidad de los electrones para moverse entre estas partículas, atravesando una barrera aislante muy delgada (del orden de nanómetros de espesor) [3].

1.3 Nanotubos de Carbono y Compósitos

Los nanotubos de carbono (NTC) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito y los fullerenos. Fueron descubiertos en Japón por Sumio Iijima en 1991, bajo la denominación “microtubos helicoidales de carbón grafito” [4].

Los nanotubos de carbono (NTC) han ganado terreno en los últimos años como uno de los materiales más duros y resistentes jamás conocidos por el hombre. Además, su alta conductividad eléctrica ha despertado el interés por aplicaciones relacionadas con artefactos eléctricos y con el área de las comunicaciones. Todas estas propiedades atractivas que presentan los nanotubos de carbono constituyen un desafío respecto a la posibilidad de traducir estas propiedades (que se observan a niveles nanométricos), al nivel macroscópico, que es donde pueden ser útiles en un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas. Este paso de lo nanométrico a lo macrométrico puede conseguirse por medio de la inserción y dispersión de los nanotubos en una matriz adecuada, como es el caso de los polímeros.

Los NTC pueden presentarse en distintas configuraciones, dependiendo de la cantidad de paredes por las que estén formados, clasificándose en NTC de pared simple (SWNT, del inglés *single wall nanotubes*) y de pared múltiple (MWNT, del inglés *multiple wall nanotubes*). En la Figura 2 se presenta un esquema de cada uno de estos tipos de NTC. En la Figura 3 se presentan imágenes por microscopio electrónico de distintos NTC de pared múltiple.

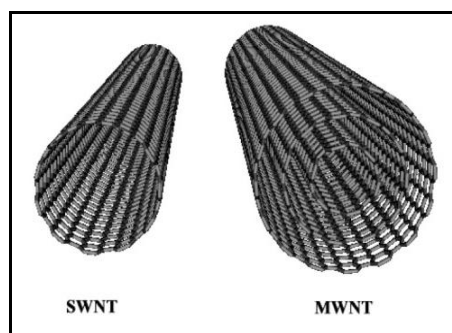


Figura 2: Esquema de Nanotubos de Carbono de pared simple (SWNT) y pared múltiple (MWNT) [5]

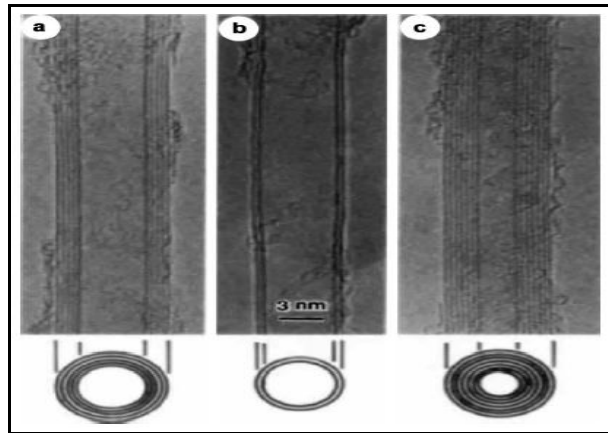


Figura 3: Imagen TEM de distintos tipos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) [5]

Como ya se expuso anteriormente, los nanotubos de carbono se caracterizan por una serie de propiedades que lo identifican como un material único y de grandes proyecciones en términos de aplicaciones futuras. Entre otras propiedades, los NTC poseen alta flexibilidad, baja densidad y una gran razón de aspecto (típicamente sobre 1000), mientras que los datos teóricos y algunos datos empíricos indican un extremadamente alto módulo de Young (del orden de 1500 [GPa]) y resistencia a la tensión (del orden de 4 [GPa]). Los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) pueden ser tanto metálicos como semiconductores, mientras que los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) presentan la capacidad para transportar electrones a través de grandes distancias, sin presentar interrupciones significativas, lo cual los convierte en materiales con conductividad eléctrica comparable a la del cobre (ver Tabla 4). Es, por tanto, esta combinación de propiedades mecánicas y eléctricas lo que convierte a los NTC en un excelente refuerzo para una gran gama de aplicaciones [6].

En la Tabla 1 se presentan el módulo de Young y el coeficiente de Poisson de nanotubos de carbono reportados en distintas publicaciones [7].

Author	E (TPa)	ν	Year	Method
Yakoson	5.5	0.19	1996	MD
Zhou et al.	0.77	0.32	2001	Theoretical
Lu	1.0	0.28	1997	MD
Tu	4.7	0.34	2002	Theoretical
Chnag and Gao	1.33	0.26	2003	MD
Kristnan et al.	1.25	–	1998	Theoretical
Li and Chou	1.06	–	2003	FEM
Yu et al.	0.27–0.95	–	2000	Experimental
Li et al.	0.79	–	2000	Experimental
Demczyk et al.	0.9	–	2002	Experimental
Natsuki et al.	0.73–1.1	–	2003	Molecular and solid mechanics
Li et al.	0.8	–	2005	Experimental
Tserpes et al.	2.3–2.4	–	2005	Structural mechanics and FEM
Lau et al.	0.44	–	2004	MD

Tabla 1: Propiedades mecánicas de nanotubos, publicadas en diversas investigaciones [7]

El primer nanocompósito polimérico que empleó NTC como relleno fue reportado en el año 1996 [6]. A partir de entonces, se han reportado un sinnúmero de publicaciones (ver Figura 5) dedicadas al procesamiento y a las propiedades mecánicas y/o eléctricas de los nanocompósitos poliméricos fabricados. Sin embargo, los NTC consisten normalmente de una mezcla de nanotubos con distintos diámetros, largos y grados de torsión, sin descontar la presencia de impurezas y otros tipos de defectos. Más aún, la aglomeración de los NTC afecta dramáticamente las propiedades mecánicas de los nanocompósitos fabricados. Finalmente, debido a su pequeño tamaño, los NTC se encuentran normalmente doblados o torcidos, de manera que los nanotubos individuales que se encuentran dispersos por la matriz polimérica sólo son capaces de exhibir una parte de sus potenciales propiedades. Esto debe tenerse en cuenta al momento de analizar los resultados obtenidos experimentalmente, ya que hasta el día de hoy no es posible alcanzar las propiedades óptimas de los NTC.

En la Tabla 2 se presentan propiedades térmicas y mecánicas de compósitos a base de resina epoxy y nanotubos de carbono [7].

Thermal and mechanical properties of nanotube/epoxy samples				
Sample type	T_g (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	Flexural strength (MPa)	Micro-hardness (HV)
Pure epoxy	54.47	7.282	74.3	10.8
SWNT/epoxy	57.34	7.852	50.3	12.9
MWNT/epoxy	55.28	6.752	–	–
Coiled NT/epoxy	50.94	0.745	60.8	16.6

Tabla 2: Propiedades térmicas y Mecánicas de compósitos a base de resina epoxy y nanotubos de carbono [7]

1.4 Punto de Percolación Eléctrica

Los compósitos conformados por un relleno conductor eléctrico disperso en un polímero aislante se vuelven conductores cuando el contenido de relleno excede un valor crítico, conocido como **punto de percolación**. El punto de percolación eléctrica se caracteriza por un aumento drástico en la conductividad, en varios órdenes de magnitud, lo cual se atribuye a la formación de una red conductora tridimensional del material de relleno dentro de la matriz. El punto de percolación normalmente se determina por medio de una gráfica de conductividad versus carga de relleno, en la cual existen tres zonas claramente definidas: una zona de baja conductividad (donde la cantidad de relleno es demasiado baja y el compósito se comporta eléctricamente como la matriz aislante), una zona de aumento de la conductividad en varios órdenes de magnitud (que corresponde a una carga crítica de material de relleno, en que la probabilidad de que se formen redes de interconexión es muy alta) y una zona de conducción (que corresponde al momento en que el relleno ya es capaz de formar una red interconectada a lo largo de todo el material); la zona en que se produce el aumento en la conductividad se define como **límite de percolación**. Los compósitos de nanotubos/polímeros exhiben bajos puntos de percolación eléctrica debido a la alta razón de aspecto y la dimensión nanométrica de los nanotubos. Para compósitos de NTC de pared simple en matriz polimérica, han sido reportado valores del punto de percolación tan bajos como 0,005%vol, mientras que puntos del orden de 0,002%vol se han

alcanzado en compósitos poliméricos empleando NTC de pared múltiple alineados y flexibles.

La forma característica de un gráfico para la determinación del punto de percolación se presenta en la Figura 4, donde se observa claramente que existe una composición de NTC en la matriz polimérica en que la conductividad comienza a incrementarse.

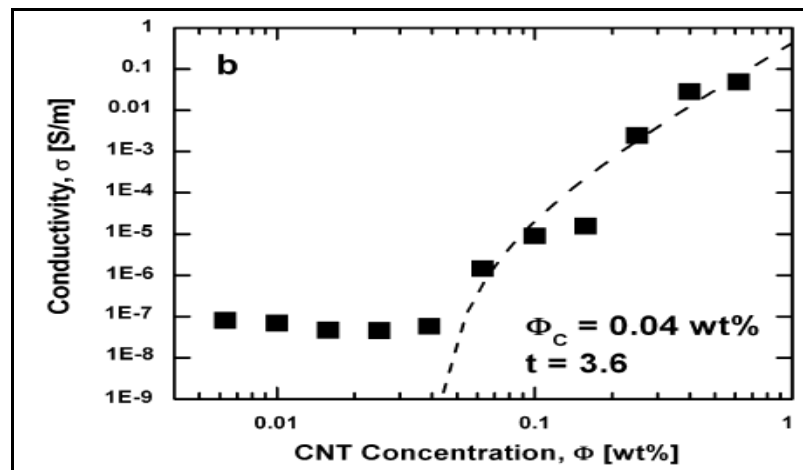


Figura 4: Gráfico de conductividad eléctrica versus concentración de NTC en nanocompósitos de matriz polimérica (resina epoxy) [8]

En la Figura 5 se presenta una referencia de puntos de percolación mínimo para distintos nancompósitos poliméricos de NTC [8]. Este punto es muy sensible a variaciones de diversos factores, entre los cuales se cuentan los siguientes: condiciones de fabricación (temperatura, velocidad de mezcla, viscosidad y orientación del relleno), formulación (contenido de relleno, peso molecular y cristalinidad del polímero, interacciones entre las partículas y entre polímero y partículas) y parámetros espaciales (factor de forma de las partículas conductoras, zonas muertas a las cuales las partículas no son capaces de llegar).

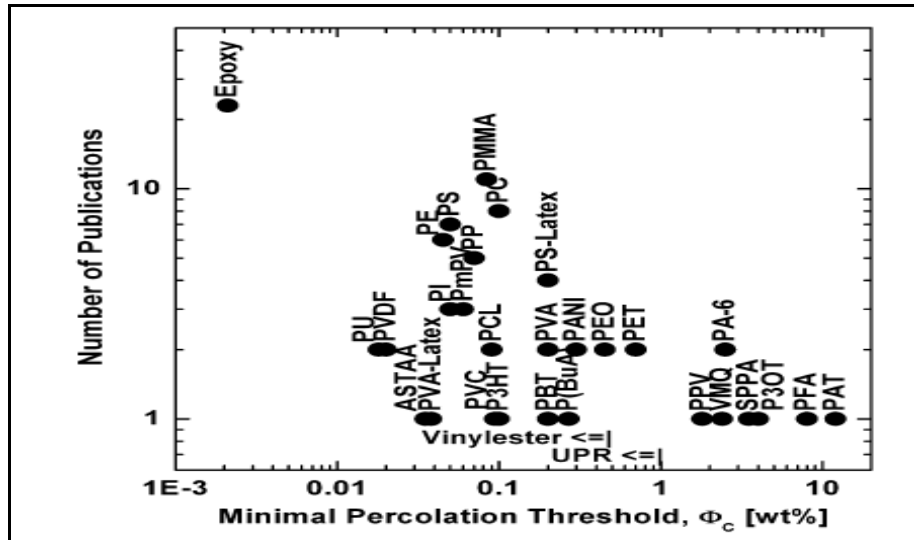


Figura 5: Número de publicaciones y mínimo punto de percolación encontrado para distintas matrices poliméricas [8]

En particular, algunas características cuyo efecto sobre el punto de percolación eléctrica de compósitos polímero/NTC se ha estudiado son: razón de aspecto, dispersión y alineamiento [9]. Se ha reportado [10] que es posible alcanzar menores puntos de percolación empleando una mayor razón de aspecto en los nanotubos; asimismo, los nanotubos que se encuentran bien dispersos en la matriz normalmente presentan mayor razón de aspecto que los aglomerados de nanotubos, de manera que el punto de percolación tiende a disminuir cuando la dispersión se mejora. A pesar de lo anterior, debe tenerse en cuenta que una pequeña aglomeración de los nanotubos es de todos modos deseable, ya que es posible disminuir el punto de percolación al incrementar la interacción local entre los nanotubos [11]. Respecto al alineamiento de los nanotubos en la matriz polimérica, se trata de un aspecto de gran importancia en la conductividad eléctrica, ya que un mayor alineamiento significa que los puntos de contacto entre los nanotubos se ven disminuidos, lo cual se traduce en una reducción en la conductividad eléctrica y un mayor punto de percolación, comparados con aquellos compósitos en que los nanotubos se encuentran orientados de manera aleatoria. Estudios sobre este aspecto [12] se han llevado a cabo, donde el alineamiento es controlado por medio de rotación en fundido y es medido a través difracción de rayos X, empleando el “ancho a la mitad de la intensidad máxima” (FWHM, por sus siglas en inglés *full with half maximum*), donde FWHM= 0 corresponde a un alineamiento perfecto,

mientras que FWHM= 180 corresponde al estado isotrópico. Este resultado puede observarse en la Figura 6.

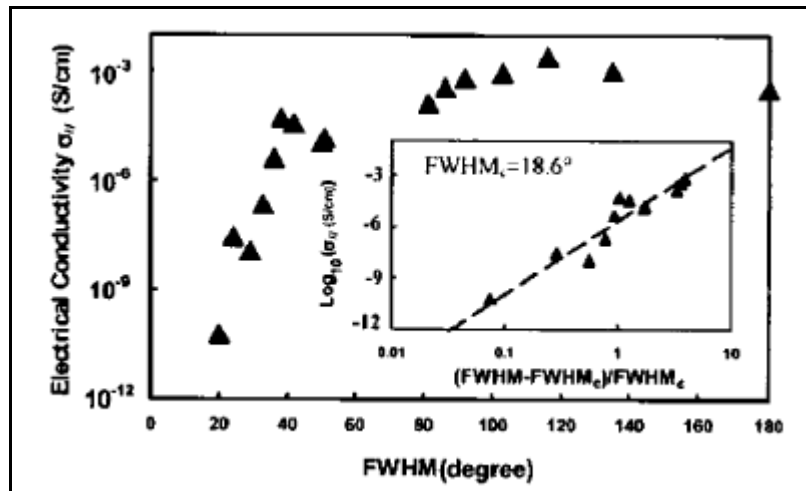


Figura 6: Efecto del alineamiento de los nanotubos de carbono sobre la conductividad eléctrica del compuesto [12]

Hacia el año 2009, cerca de 200 publicaciones habían sido reportadas respecto al punto de percolación de NTC en diferentes sistemas poliméricos [8]. La variación de parámetros, tales como el método de síntesis, el tratamiento y la dimensionalidad, así como el tipo de polímero y el método de dispersión, ha dificultado una comprensión más profunda de los procesos involucrados. En la Tabla 3, se presentan valores reportados en particular para un compuesto cuya matriz es polipropileno (PP), donde se observa que existe una gran diferencia en el punto de percolación encontrado, el cual puede llegar a ser tan bajo como 0,07%p/p, dependiendo de diversos factores. También es interesante destacar que las máximas conductividades reportadas son del orden de 10^0 [S/m].

Matriz	Relleno	Dispersión	Punto de Percolación [p/p]	σ_{max} [S/m]
PP	MWCNT (CVD)	Extrusión	0,07	-
PP	MWCNT (CVD)	Sonicado+ Extrusión	0,4	10^{-1} para 0,07%p/p
PP	MWCNT	Extrusión (alta velocidad)+ Prensado en caliente	0,44	2×10^0 para 9%p/p
PP	MWCNT (CVD)	Extrusión+ Prensado en caliente	1,5	2×10^{-1} para 5%p/p
PP	MWCNT (CVD)	Extrusión+ Prensado en caliente	2	5×10^{-1} para 10%p/p
PP	MWCNT (CVD)	Extrusión+ Prensado en caliente	2.62	10^{-4} para 2,6%p/p

Tabla 3: Punto de percolación y conductividad eléctrica obtenidos por distintos métodos de dispersión de nanotubos de carbono en polipropileno [8]

1.5 Tratamiento de Recocido en compósitos de NTC

El recocido es un tratamiento térmico que se emplea ampliamente en materiales metálicos, que consiste en calentar el material a altas temperaturas (aproximadamente $\frac{3}{4}$ de la temperatura de fusión), con el fin de estabilizar su microestructura.

En el contexto del presente trabajo, se define recocido como el procedimiento a través del cual se lleva a cabo un calentamiento de un compuesto hasta alcanzar el estado fundido. Investigaciones recientes han sido efectuadas para sistemas de polímero/NTC, una de las cuales se presenta en la Figura 7.

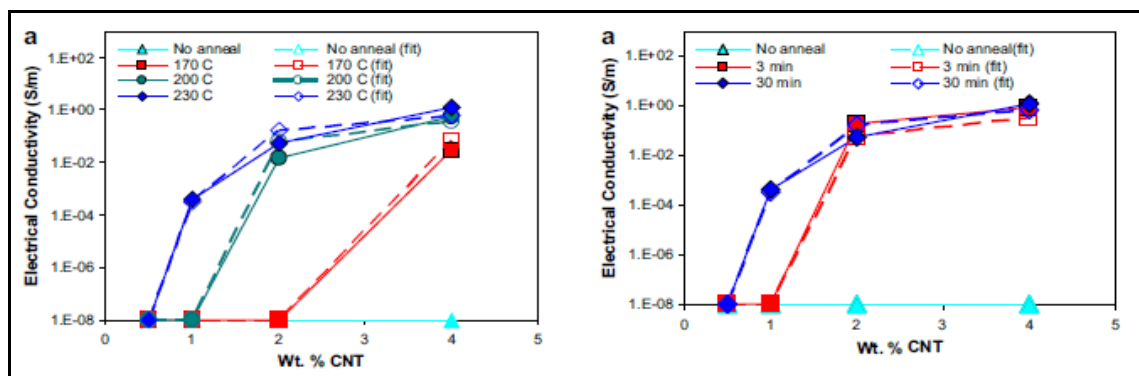


Figura 7: Tratamiento de recocido en un sistema de poliestireno y nanotubos de carbono: efecto de la temperatura (izq.) y efecto del tiempo de recocido (der.) [13]

En la Figura 7 (izquierda) se observa que [13], para un tiempo dado, al afectar el recocido a mayores temperaturas es posible disminuir el punto de percolación (de hecho, sin recocido el compósito no conduce electricidad, para ninguno de los casos estudiados) y alcanzando conductividades tan altas como 10^0 [S/m]. Por otro lado, en el gráfico de la derecha de la misma figura es posible apreciar que el tiempo de recocido también juega un rol en la mejora de la conductividad del compósito, pero no tan significativo como la temperatura. El mecanismo por el cual es posible mejorar la conductividad eléctrica en el tratamiento de recocido tiene relación con la interacción que los NTC tienen entre sí. Cuando se fabrica el compósito por mezclado en fundido, los NTC tienden a orientarse en la dirección de las líneas de flujo del polímero durante el tiempo de mezclado, obteniéndose entonces un compósito con NTC alineados, lo cual disminuye la conductividad eléctrica, como ya se describió en la sección 1.4 (“Punto de percolación eléctrica”). Al efectuar el tratamiento de recocido en fundido, los NTC ya no están forzados a seguir líneas de flujo y tienen, por tanto, mayor libertad para interactuar entre sí, disminuyendo la distancia que los separa, formando entonces redes de interconexión que favorecen la conductividad eléctrica. La Figura 8 presenta evidencias del desalineamiento que se produce después del recocido, mientras que en Figura 9 se presenta una secuencia del acercamiento que se produce entre los NTC durante el recocido [14].

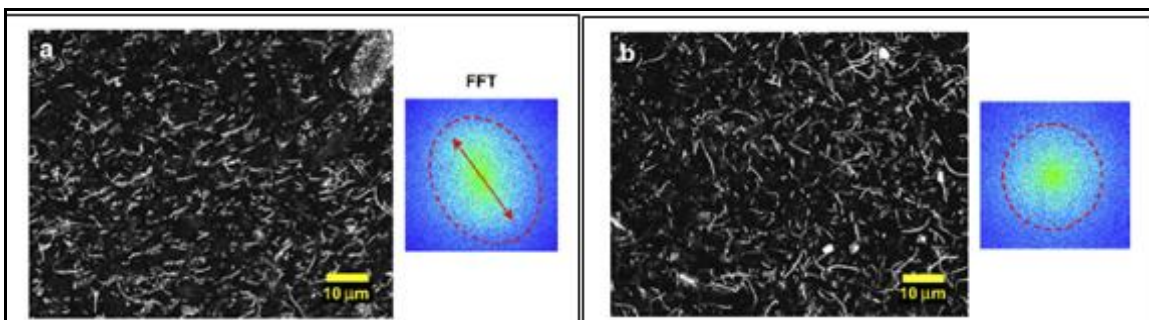


Figura 8: Alineamiento (a) y desalineamiento (b) de los nanotubos de carbono que ocurre después del mezclado en fundido y después del recocido, respectivamente. La imagen (b) muestra una orientación aleatoria del NTC que le entrega un carácter global isotrópico [13]

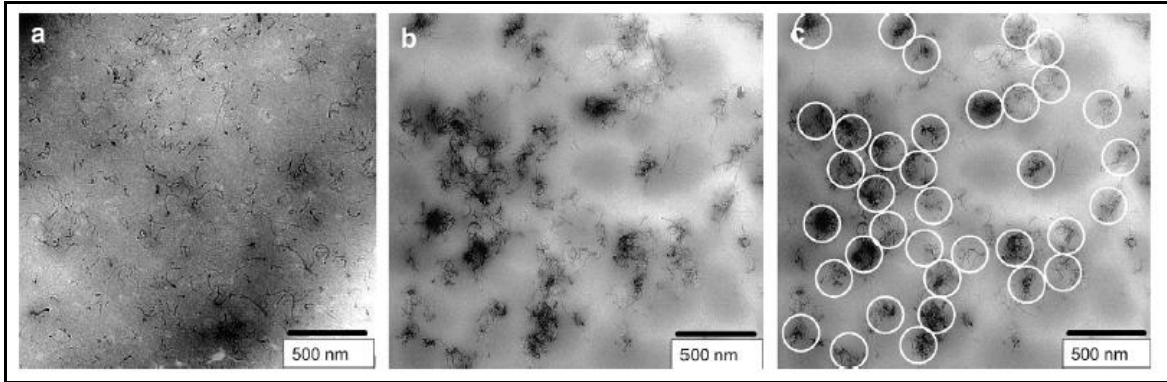


Figura 9: De izq. a der., se presenta el efecto de aglomeración de los nanotubos de carbono durante el tratamiento de recocido. La imagen (a) corresponde a tiempo inicial [14]

En el contexto de los tratamientos térmicos como el recocido, es importante mencionar también el efecto que tiene un enfriamiento lento del compuesto posterior al recocido, lo cual se presenta en Figura 10.

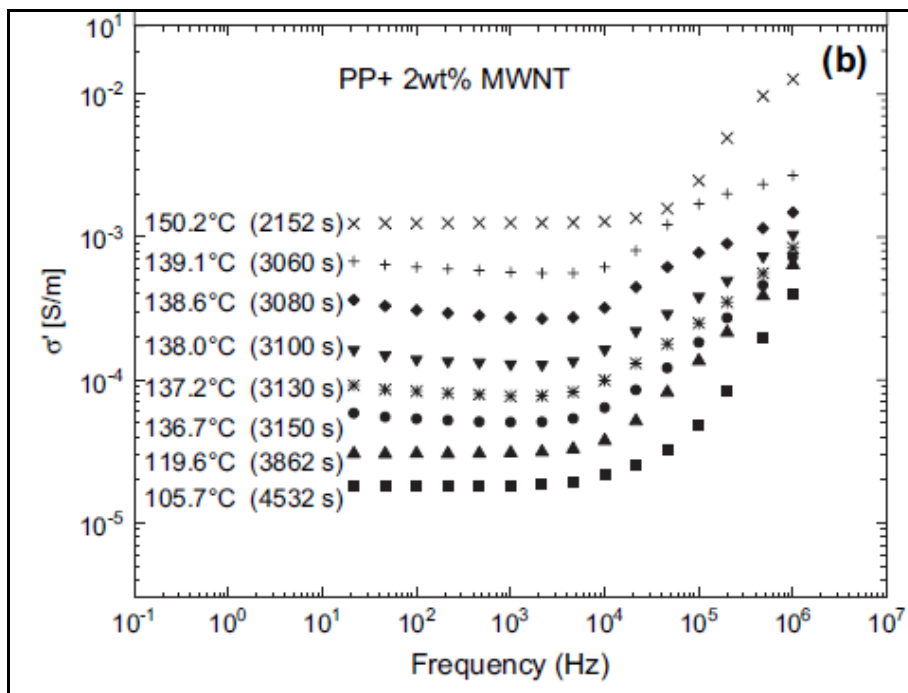


Figura 10: Efecto sobre la conductividad eléctrica de un enfriamiento frío del compuesto polímero/NTC [14]

Puede observarse que un enfriamiento lento conlleva a una disminución de la conductividad eléctrica del compuesto, principalmente debido a la cristalización de la matriz polimérica, la cual genera un distanciamiento de los NTC, perdiéndose así el efecto positivo del recocido [14].

1.6 Nanocompuestos Híbridos

Tradicionalmente, el concepto de un material compuesto está asociado con una *matriz* (que constituye la fase continua del compuesto) y un *relleno* (que constituye la fase dispersa del material). Sin embargo, también es factible incluir una segunda fase dispersa (un segundo tipo de relleno) con el objetivo de añadir alguna propiedad al compuesto o mejorar aún más las propiedades ya existentes. En el contexto del presente trabajo, se definirá como *nanocompuestos híbridos* aquellos en que existe más de una fase de relleno.

Como se mencionó previamente, los NTC exhiben propiedades mecánicas y eléctricas únicas. A pesar de ello, al momento de traspasar el nanomaterial (NTC) a un macromaterial (nanocompuesto polimérico), se presentan problemas en la fabricación de los nanocompuestos poliméricos de NTC, ya que existen dificultades técnicas para conseguir una buena dispersión y alineación, debido a la aglomeración inevitable que se produce durante el proceso de manufactura.

Una forma de conseguir un nanocompuesto de alta resistencia y térmicamente estable es mediante un tratamiento de recocido al compuesto (como ya se mencionó en la sección anterior), lo cual ayuda a que los NTC interactúen entre sí, permitiendo formar conexiones a través de la matriz. Otra alternativa corresponde a la inclusión de arcillas (principalmente, montmorilonita) como un segundo relleno, generándose así un nanocompuesto híbrido formado por tres componentes. La razón de incluir estas arcillas radica en la distribución exfoliada que pueden alcanzar en matrices de polímeros suaves, contribuyendo así a reducir la aglomeración de NTC [14].

El mecanismo por el cual la adición de un material aislante como la arcilla ayuda a mejorar la conductividad eléctrica del compuesto PP/NTC ha sido motivo de estudio, en lo que se conoce como **teoría del volumen libre** [15]. En la Figura 11, se presentan distintos esquemas que explican esta teoría. En la primera imagen (a), se tiene un flujo de electrones pasando a través de un compuesto de polímero/NTC, donde las redes de NTC ayudan al transporte de la carga eléctrica. En el otro extremo, la imagen (c) presenta un caso en que

se han añadido partículas de un segundo relleno, pero localizándolas específicamente en la Sección II de la matriz polimérica, con el objeto de hacer explícita la teoría del volumen libre: al añadir este segundo relleno, los NTC tienen menos volumen libre, por lo que se consigue un mayor confinamiento, lo que conlleva a que exista un acercamiento promedio mayor al caso (a). Esta situación sería análoga a lo que ocurre en la realidad, que se presenta en la imagen (b) de la figura.

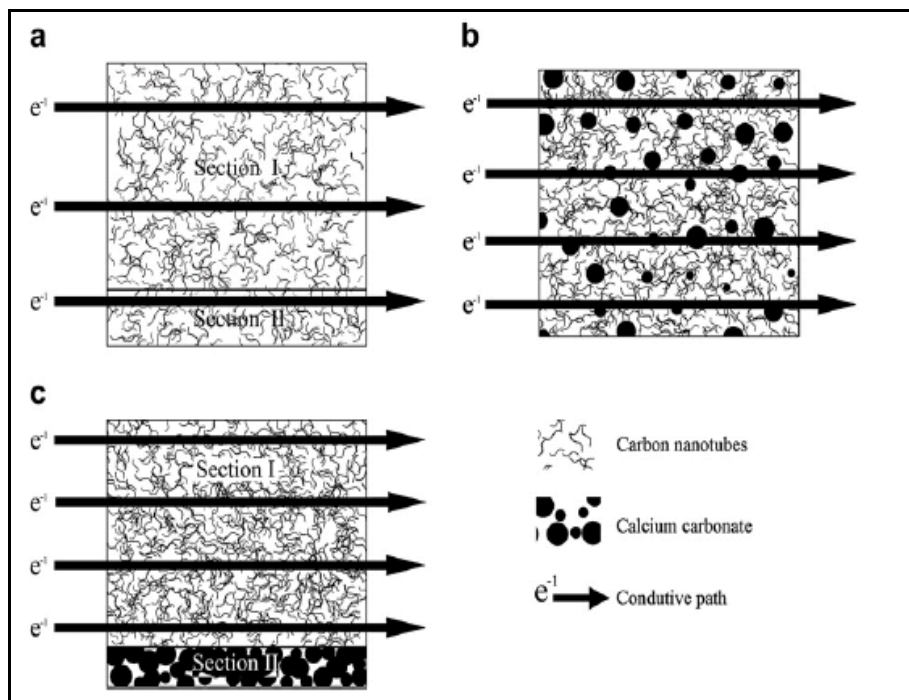


Figura 11: Explicación de la Teoría del volumen libre [15]

En Figura 12, se observa una comparación por SEM entre un compuesto polímero/NTC (imagen superior) y un compuesto híbrido polímero/NTC/arcilla (imagen inferior). Puede notarse que en el primer caso, los NTC tienden a encontrarse menos dispersos (altamente aglomerados), mientras que al añadirse la arcilla los NTC tienden a dispersarse mejor en la matriz polimérica, lo cual se observa en una mayor cantidad de zonas pobladas de NTC (áreas oscuras en la imagen) [16].

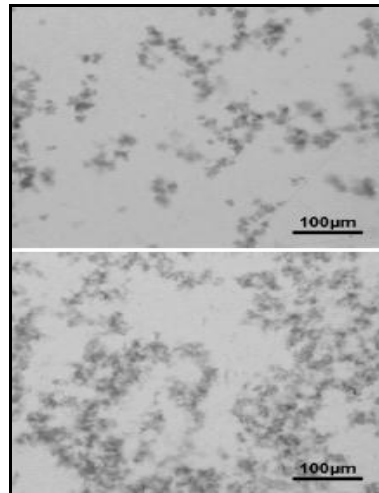


Figura 12: (arriba) Distribución de los nanotubos de carbono (manchas negras) en un compuesto polímero/NTC; (abajo) Distribución de los nanotubos de carbono (manchas negras) en un compuesto polímero/NTC/arcilla [16]

En Figura 13, puede observarse que los NTC tienden a interactuar preferentemente con la arcilla y no tanto con el polímero, de manera que es indispensable conseguir una buena dispersión de la arcilla en el compuesto para garantizar, asimismo, una buena dispersión de los NTC. Si esto no se consigue, puede haber zonas de polímero libre, aumentando así la distancia entre los NTC [16].

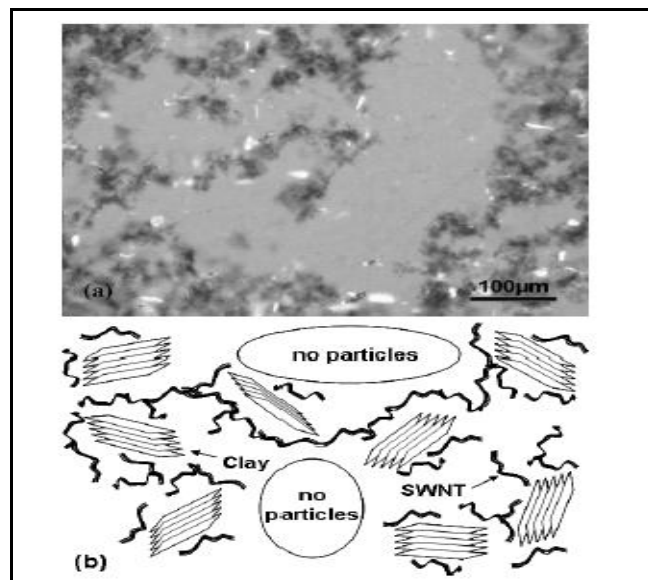


Figura 13: Interacción preferencial de los nanotubos de carbono con la arcilla [16]

En el contexto de todos los efectos que se tienen por la incorporación de arcilla para formar el híbrido Polímero/NTC/arcilla, debe tenerse presente que

el fenómeno de mejora en la conductividad eléctrica aún se encuentra en estudio, ya que se trata de un sistema muy sensible a las condiciones de trabajo y a los materiales empleados. A modo de ejemplo, a continuación se presentan distintos resultados publicados sobre híbridos de arcilla, en algunos de los cuales la adición de arcilla fue exitosa y permitió mejorar la conductividad del compuesto; sin embargo, en otros casos la adición de arcilla no funcionó y terminó siendo contraproducente, aumentando el punto de percolación.

En la Figura 14, se presenta un estudio de adición de arcilla en un compuesto a base de resina epóxica y negro de carbono. Se observa que para 0,2%p/p de arcilla, el punto de percolación baja desde aprox. 1,5%v/v de negro de carbono, hasta aprox. 1,1%v/v. Sin embargo, al agregar 2%p/p de arcilla, la conductividad eléctrica disminuye en alrededor de 1 orden de magnitud respecto al caso sin arcilla [17].

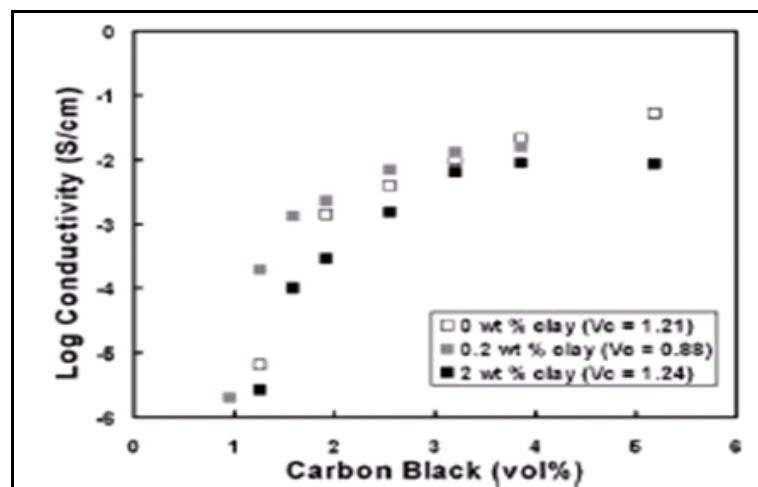


Figura 14: Efecto de la adición de arcilla en un compuesto resina epoxy/ negro de carbono [17]

En la Figura 15 se presenta un estudio de adición de arcilla para compósitos a base de resina epóxica y nanotubos de carbono de pared simple (SWNT). Se observa que para un 2%p/p de arcilla el punto de percolación disminuye desde aprox. 0,06%p/p SWNT hasta aprox. 0,02%p/p SWNT [18].

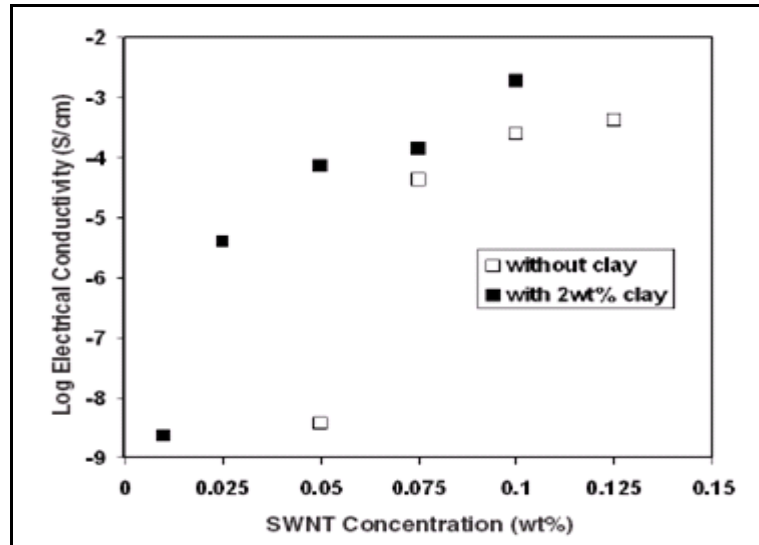


Figura 15: Efecto de la adición de arcilla en un compuesto resina epoxy/SWNT [18]

En la Figura 16 se presenta un estudio de adición de arcilla para compósitos a base de polipropileno y nanotubos de carbono de pared múltiple. En este estudio, se mantuvo fija la proporción de arcilla respecto a MWCNT en 1:9 y se observa que el punto de percolación aumenta desde 0,3%p/p MWCNT hasta 0,9%p/p MWCNT.

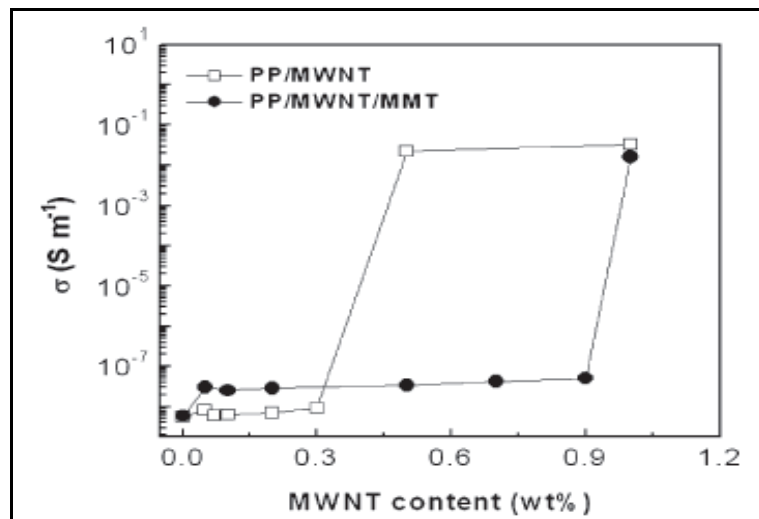


Figura 16: Efecto de la adición de arcilla en un compuesto PP/MWNT [19]

En la Figura 17 se observa un estudio del efecto de la adición de arcilla MT sobre compósitos a base de distintas matrices poliméricas y negro de carbono. Para el caso del polietilen-coetil-acrilato (EEA), se observa una disminución de 2 órdenes de magnitud en la resistividad eléctrica, en torno a

0,70%v/v MT. Para el caso con polipropileno (PP), la resistividad se mantiene constante en torno a un orden de magnitud de 3,5 (en [$\Omega \cdot \text{cm}$]). Para el caso con polietileno (PE), en cambio, la tendencia es a aumentar la resistividad eléctrica al aumentar el contenido de arcilla [20].

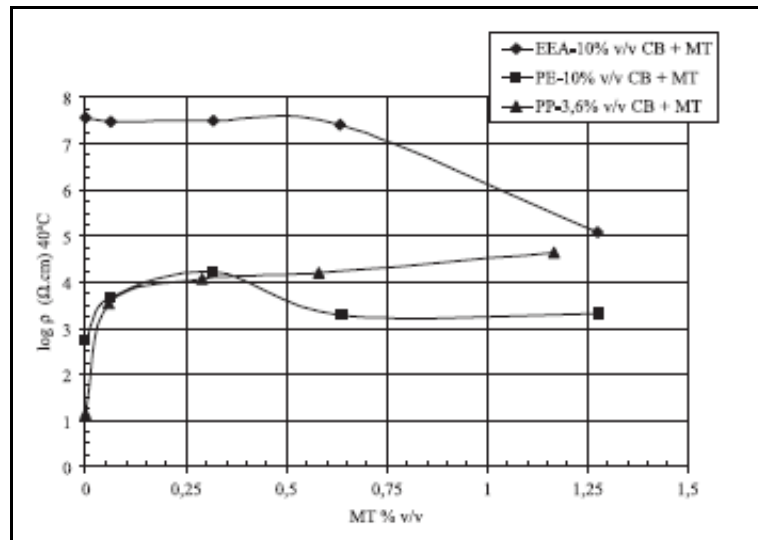


Figura 17: Efecto de la adición de arcilla en composites de negro de carbono, para distintas matrices poliméricas: polietilen-coetil-acrilato (EEA), polietileno (PE) y polipropileno (PP) [20]

Capítulo 2: Alcances del Trabajo de Título

2.1 Motivación

Entre las aplicaciones de interés para el desarrollo de polímeros conductores se tienen celdas fotovoltaicas, fotodiodos, supercondensadores, sensores, conductores imprimibles, diodos emisores de luz (LEDs) y transistores de efecto campo. En particular, la posibilidad de generar conductividad eléctrica en polímeros aislantes mediante la inclusión de nanotubos de carbono (NTC) constituye un tópico de considerable interés, donde las aplicaciones posibles abarcan la protección contra la interferencia electromagnética, el recubrimiento de superficies para conseguir conducción eléctrica con material transparente, la disipación electrostática, la fabricación de supercondensadores, el desarrollo de nuevos actuadores y/o sensores electromecánicos y otras aplicaciones que involucran electrodos. [21]

Al margen de lo anterior, la preparación de nuevos polímeros conductores, minimizando el contenido de nanotubos de carbono (NTC) constituye una motivación de enorme relevancia, dado el alto costo económico que presentan los NTC, de manera que cualquier minimización en el requerimiento de este material constituye un paso más para el desarrollo de futuras investigaciones e incluso una eventual comercialización de sus aplicaciones.

2.2 Descripción General y Justificación

Se busca determinar la posibilidad de desarrollar nuevos materiales conductores con el objeto de optimizar el requerimiento de materias primas, minimizando así los costos de fabricación.

El proyecto en que se enmarca el presente Trabajo de Tesis busca establecer el efecto que tiene la presencia de diferentes rellenos inorgánicos

(arcillas y metales) sobre las propiedades eléctricas de un nanocompósito polimérico de nanotubos de carbono (NTC).

2.3 Objetivos

2.3.1. OBJETIVOS GENERALES

Estudiar la conductividad eléctrica en nanocompósitos de polipropileno con nanotubos de carbono y partículas inorgánicas (arcilla y cobre), tomando en cuenta las condiciones de su procesamiento.

2.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos que se busca alcanzar en el presente Trabajo de Título son los siguientes:

(1) Preparación y determinación de la conductividad eléctrica de nanocompósitos de matriz polimérica a base de nanotubos de carbono (NTC).

(2) Preparación y determinación de la conductividad eléctrica de nanocompósitos híbridos, de matriz polimérica a base de nanotubos de carbono y arcillas.

(3) Preparación y determinación de la conductividad eléctrica de nanocompósitos híbridos, de matriz polimérica a base de nanotubos de carbono y nanopartículas de cobre.

(4) Estudiar el efecto de un tratamiento de recocido sobre la conductividad eléctrica, para todos los nanocompósitos preparados.

2.4 Materiales de Trabajo

La matriz empleada para la fabricación de los compósitos corresponde a polipropileno (PP), comercialmente denominado PH1310, facilitado por PETROQUIM. Entre sus características, se tiene: índice de fluidez de 13[g/10min], densidad de 905[kg/m³].

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron proporcionados por Bayer Material Science AG, correspondiendo a nanotubos de pared múltiple denominados comercialmente como Baytubes C150P. De acuerdo a su ficha de datos, se caracterizan por presentar una pureza de al menos 95%p/p, número de paredes entre 2 y 15, diámetro externo de entre 13 y 16 [nm], diámetro interno de 4 [nm], largo entre 1 y más de 10 [μm], y una densidad a granel de alrededor de 150 [kg/m³].

La arcilla empleada fue proporcionada por Southern Clay Products, denominada comercialmente como Cloisite 20A, y que corresponde a montmorilonita modificada con una sal de amonio cuaternaria. Se caracterizan por presentar un tamaño promedio menor a 6[μm] y una densidad de 1770[kg/m³].

Las nanopartículas de Cobre de 5[nm] de tamaño, suministradas por la empresa Versus Productos Industriales S.A, fueron sintetizadas por CVD. Su caracterización fue realizada por la empresa VERSUS S.A analizando una muestra de partículas por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Las propiedades de estos materiales que son relevantes para el trabajo desarrollado se presentan en la Tabla 4.

		Polipropileno	NTC	MMT	Cobre
Densidad	[g/mL]	0,91	2,00	1,77	8,96
Resistividad	[Ω-cm]	$8,50 \times 10^{+14}$	$1,25 \times 10^{-04}$	$7,25 \times 10^{+07}$	$1,69 \times 10^{-06}$
Conductividad	[S/cm]	$1,18 \times 10^{-15}$	$8,00 \times 10^{+03}$	$1,38 \times 10^{-08}$	$5,92 \times 10^{+05}$

Tabla 4: Propiedades físicas y eléctricas relevantes, para polipropileno, nanotubos de carbono, montmorilonita y cobre

2.5 Preparación de Muestras

La preparación de los nanocompuestos se llevó a cabo a través de un mezclado mecánico en fundido (equipo Brabender de dos muelas, del Laboratorio de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile), de la matriz polimérica con distintas composiciones de relleno. Las condiciones de proceso fueron 190°C, 100 RPM y 10 minutos de mezclado.

En particular, para la fabricación de los híbridos de arcilla se preparó un Masterbatch, conteniendo una proporción de 3:1, de compatibilizante ¹ a arcilla, con el fin de mejorar la dispersión de la arcilla en las mezclas. Este Masterbatch se empleó para posteriormente añadir la cantidad necesaria de arcilla a los híbridos preparados.

El prensado se llevó a cabo en prensa “Industria HP”, a 190°C durante un tiempo aproximado de 2 minutos, además de 4 minutos de enfriamiento rápido con agua. La presión ejercida sobre los compósitos fabricados fue de 5000 [kPa].

Para el estudio del sistema PP/NTC, compósitos con cargas de 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 8%p/p de NTC fueron preparados.

Para el estudio del sistema híbrido PP/NTC/arcilla, se consideran cargas de 3, 4 y 5%p/p de NTC y 1, 5 y 10%p/p de arcilla. Además, se consideró la adición del compatibilizante Polybond 3200 (polipropileno químicamente modificado con anhídrido maleico, con un contenido de 1%p/p de este anhídrido), de acuerdo a lo descrito en la sección 2.4 (“Materiales y Métodos”).

Para el estudio del sistema híbrido PP/NTC/cobre, se consideran cargas de 2, 3 y 4%p/p de NTC, y de 10, 30 y 50%p/p de nanopartículas de cobre. Estos altos contenidos en peso de cobre se justifican en función de la teoría del volumen libre presentada en la sección 1.6 (“Nanocompuestos híbridos”): dado

¹ Polybond 3200, correspondiente a polipropileno químicamente modificado con anhídrido maleico

que es relevante el volumen ocupado por las partículas que se añaden al compósito PP/NTC, y como el cobre tiene una densidad elevada (ver sección 2.4, “Materiales de Trabajo”), son necesarias grandes cargas en peso para que el volumen añadido sea comparable al de los híbridos de arcilla (este volumen añadido es de aproximadamente 1- 3%vol).

En la Tabla 5, se presenta un resumen de los materiales preparados para el estudio de su conductividad eléctrica.

Nanocompósito	Número de muestras	Cargas empleadas (en %p/p)
PP/NTC	8	0- 0,5- 1- 2- 3- 4- 5- 8
PP/NTC recocido	8	0- 0,5- 1- 2- 3- 4- 5- 8
PP/NTC/arcilla	10	0- 3- 4- 5 (NTC) 1- 5- 10 (arcilla)
PP/NTC/arcilla recocido	10	0- 3- 4- 5 (NTC) 1- 5- 10 (arcilla)
PP/NTC/cobre	15	0- 1- 2- 3- 45 (NTC) 10- 30- 50 (cobre)
PP/NTC/cobre recocido	15	0- 1- 2- 3- 45 (NTC) 10- 30- 50 (cobre)

Tabla 5: Resumen de muestras preparadas y tratadas térmicamente mediante recocido

2.6 Determinación de la Conductividad Eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica se llevó a cabo en el Laboratorio de Alta Tensión del Departamento de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile (académico responsable: Nelson Morales; técnico encargado de laboratorio: Juan Pablo Cordero). Las mediciones se realizaron mediante el empleo de megóhmetros, determinándose la resistencia eléctrica del material. Se empleó un Megóhmetro digital Megger BM11 para aplicar hasta 1200 Volts, mientras que un Megóhmetro análogo AEMC 1060 permitió la aplicación de hasta 5000 Volts, valor especialmente útil al momento de caracterizar materiales de baja conducción eléctrica. De este modo, la resistencia eléctrica medida por el equipo permitió la determinación de la conductividad eléctrica, como sigue:

$$\sigma = L / (\dot{A} \times R)$$

Ecuación 1

Donde L es el largo de la muestras, \dot{A} es la sección transversal por donde fluye la corriente, R es la Resistencia eléctrica y σ corresponde a la conductividad eléctrica, en unidades de [S/cm] cuando el largo de la muestra está en [cm], el área en [cm²] y la resistencia eléctrica en [Ohm].

En particular, para aquellas muestras aislantes cuya resistencia eléctrica es demasiado alta y, por tanto, los megóhmetros utilizados no eran capaces de garantizar la reproducibilidad y repetibilidad de las mediciones, se empleó una metodología indirecta para la determinación de su resistencia eléctrica. El montaje empleado se presenta en la Figura 18 , a través de un circuito en serie, donde se aplica un voltaje fijo de 1022 [V] sobre dos resistencias: la muestra que se desea medir y una resistencia de valor conocido (1[M Ω]).

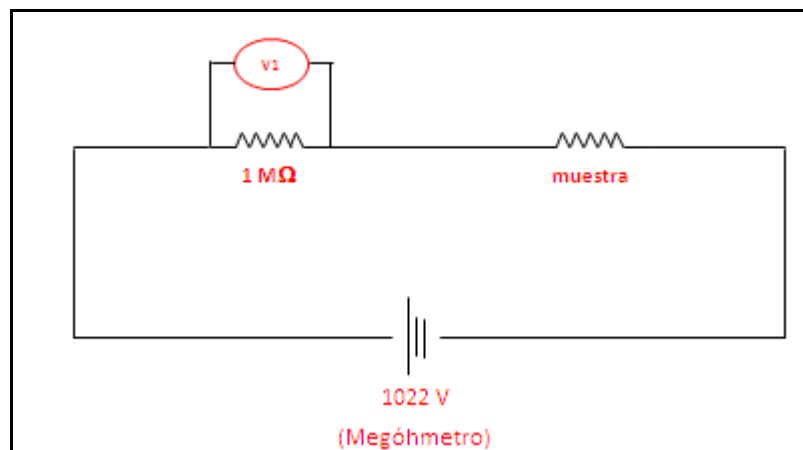


Figura 18: Montaje del circuito en serie empleado para la medición de muestras aislantes

El objetivo de este montaje es que la medición no se hace directamente sobre la muestra, sino que se lee la caída de voltaje sobre la resistencia conocida.

Se emplea la ley de Ohm:

$$V = I \times R$$

Ecuación 2

Donde V es el voltaje (en volts), I es la corriente eléctrica (en amperes) y R es la resistencia eléctrica (en ohms).

De este modo, experimentalmente se mide el voltaje sobre la resistencia de $1[M\Omega]$, con lo cual es posible usar la ley de Ohm para conocer la corriente eléctrica que pasa por el circuito ($I = V_{1M\Omega} / R_{1M\Omega}$). Sabiendo cuál es la corriente eléctrica, se puede entonces aplicar nuevamente la ley de Ohm sobre la muestra en estudio, para la cual se conocen tanto I como V (el voltaje es la diferencia entre los $1022[V]$ que se aplican sobre el circuito y la caída de voltaje sobre la resistencia de $1[M\Omega]$), de manera que es entonces posible determinar la resistencia eléctrica mediante $R_{muestra} = V_{muestra} / I$.

Se empleó un equipo de cuatro puntas Jandel RM3- AR, “Multiheight Probe” para corroborar la validez de los datos tomados empleando megóhmetros. Este equipo fue facilitado por el Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Un esquema de un equipo de cuatro puntas se presenta en la Figura 19. Como puede observarse en este esquema, las dos puntas intermedias se utilizan para la aplicación de voltaje, mientras que la corriente que circula por el resto del circuito se mide en las puntas exteriores.

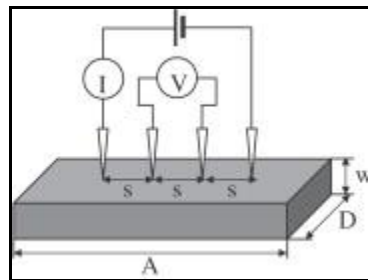


Figura 19: Esquema del circuito en un equipo de 4 puntas para la medición de la conductividad eléctrica [22].

Cabe mencionar que la conductividad eléctrica se puede modelar por la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_0(\phi - \phi_c)^{-1}$$

Ecuación 3

Donde ρ es la resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$), ρ_0 es una constante, ϕ es la fracción volumétrica, ϕ_c es la fracción volumétrica en el punto de percolación, y t es el exponente crítico [22].

2.7 Tratamiento de Recocido

El recocido constó de un estudio preliminar de las mejores condiciones para llevar a cabo el tratamiento de recocido. Las distintas condiciones analizadas fueron las siguientes:

(1) Recocido *in situ*: el recocido se lleva a cabo en la cámara de mezcla del Brabender, dejando reposar el compósito por 30 minutos y a 190°C , una vez que se ha mezclado el compósito.

(2) Recocido por mezclado: el recocido se lleva a cabo en la cámara de mezcla del Brabender, mezclando a 190°C por 30 minutos en adición al tiempo normal de mezcla de 10 minutos (es decir, 40 minutos de mezcla, en total).

(3) Recocido simple: el recocido se lleva a cabo calentando hasta 190°C el compósito en recipiente cerámico, durante 30 minutos, para luego enfriar en baño maría.

(4) Recocido por prensado con teflón plástico: el recocido se lleva a cabo calentando el compósito a presión, empleando una prensa caliente a 190°C por 30 minutos. El compósito es presionado usando placas de teflón plástico.

(5) Recocido por prensado con placas metálicas recubiertas con teflón: el recocido se lleva a cabo calentando el compósito a presión, empleando una prensa caliente por 30 minutos a 190°C . El compósito es presionado usando placas metálicas recubiertas con teflón.

2.8 Otros equipos empleados

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo empleando un equipo TGA Q50 de TA Instruments, con velocidad de calentamiento de 10[°C/min] hasta 600°C (y 900°C para el caso particular de la muestra con 3%p/p de NTC), utilizando nitrógeno.

Las observaciones por microscopía óptica fueron tomadas empleando un microscopio óptico Leica Germany modelo DM LM con objetivo de hasta 50x. Las imágenes fueron tomadas empleando una cámara fotográfica Canon Powershot A630, de 8 megapíxeles y 4x de zoom óptico. El calentamiento de la muestra bajo el microscopio se llevó a cabo mediante una unidad de control de temperatura Linkam Scientific, modelo TMS 94.

Capítulo 3: Resultados y Discusiones

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el trabajo de Memoria desarrollado. En la sección 3.1 se presenta el estudio preliminar efectuado para determinar la metodología de medición de la conductividad eléctrica. En las secciones 3.2 a 3.7 se presentan los resultados obtenidos para las distintas muestras preparadas o tratadas térmicamente por recocido.

3.1 Caracterización de la conductividad eléctrica

Para la determinación de la conductividad eléctrica, fue necesario realizar un estudio previo, con el objetivo de encontrar una metodología óptima de medición, que fuese repetible y reproducible (es decir, confiable).

Se consideraron las disposiciones de contacto con el Megóhmetro que se presentan en la Figura 20, todas las cuales consisten esencialmente en la colocación de una lámina de cobre entre las pinzas del Megóhmetro y la muestra para mejorar el contacto. En las dos disposiciones a la izquierda de la figura, se presenta una metodología de medición por contacto superficial: mediciones “en paralelo”, colocando el contacto de cobre a un mismo lado de la muestra (a); la segunda forma de medición consistió en colocar las láminas de cobre en disposición transversal (b). De estas dos disposiciones ² fue la disposición transversal la que mostró mayor confiabilidad, debido a que las mediciones mostraron ser tanto repetibles (igual valor, al repetir la medición de una muestra), como reproducibles (valor medido se mantiene estable durante la medición de la muestra). Por último, en la Figura 21 se comparan los resultados obtenidos con esta metodología superficial y con la metodología de incorporación de alfileres de acero en los extremos de la muestra, colocando las láminas de cobre entre los alfileres y la pinza del Megóhmetro; en esta metodología, se consideraron dos casos: 2 contactos (Figura 20, c) y 4 contactos (Figura 20, d).

² También se consideró el empleo de cuatro láminas de cobre, para cubrir los cuatro extremos de la muestra. Los resultados obtenidos fueron análogos a lo que se expone en la Figura 21.

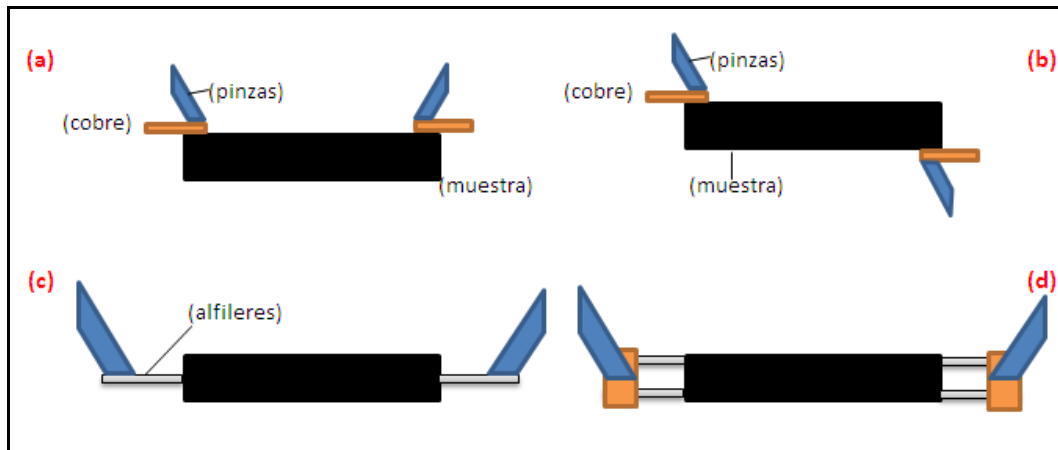


Figura 20: Disposiciones metodológicas para la medición de la resistencia eléctrica de las muestras

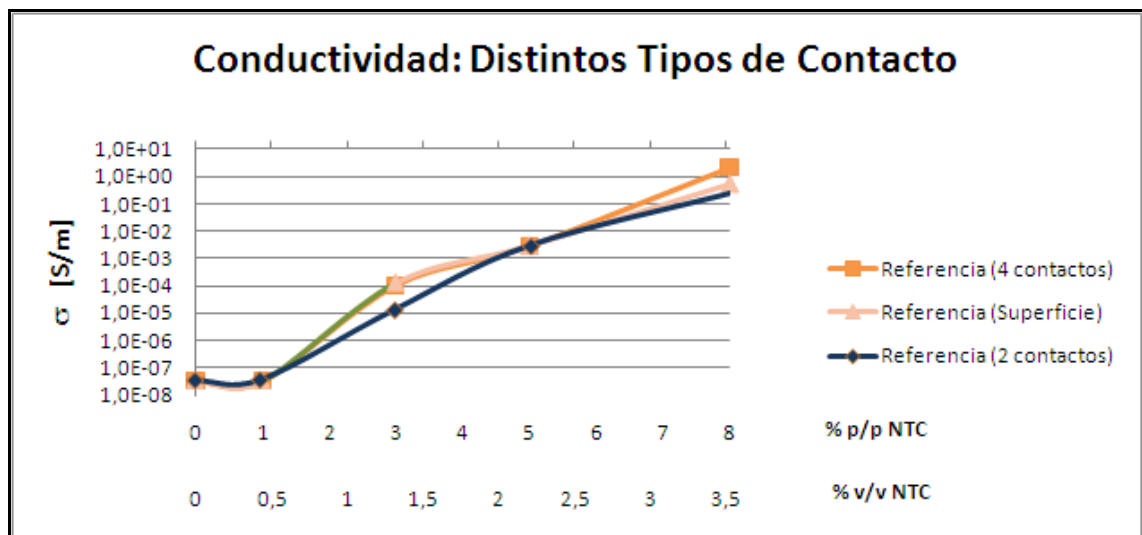


Figura 21: Resultados de conductividad eléctrica obtenidos con las principales metodologías de medición consideradas

Cabe señalar que las muestras empleadas se denominan como “referencia”, ya que se usó como patrón un set de muestras trabajadas previamente en el grupo de investigación. La búsqueda de una metodología apropiada para las mediciones de conductividad eléctrica se llevó a cabo de manera preliminar, antes de comenzar a preparar los compósitos a estudiar.

Se observa en la Figura 21 que los resultados entregados por las tres metodologías de trabajo son similares (diferencias no mayores a 1 orden de magnitud), donde la mayor discrepancia se encontró para el método de 2

contactos (conductividad de 1 orden de magnitud menor para el punto de 3%p/p NTC), que si bien se encuentra dentro del rango de error experimental³, también es consecuencia del hecho de que al hacer contacto en una zona casi puntual (1 alfiler) se genera una resistencia entre la pinza de conexión y el punto de contacto. De acuerdo a lo observado durante la realización de estos ensayos, la metodología de 4 contactos fue la que mostró ser la más confiable de todas, ya que en las otras dos se encontraron fluctuaciones en las mediciones del equipo (baja reproducibilidad) o incluso falta de repetitividad, ya que al efectuar mediciones en días distintos, no siempre se obtuvo el mismo valor de resistencia eléctrica. Por tanto, se definió el método de 4 contactos como el más confiable para llevar a cabo las mediciones empleando un Megóhmetro.

En la Figura 22 se presenta una comparación de las mediciones realizadas con Megóhmetro, respecto a mediciones efectuadas con un método estándar de medición de conductividad eléctrica, el denominado “Método de Cuatro Puntas”, que ya fue descrito en sección 2.6 (“Determinación de la Conductividad Eléctrica”). Se consideran dos muestras preparadas para el estudio descrito en la presente investigación: PP/NTC, 5%p/p y PP/NTC, 8%p/p.

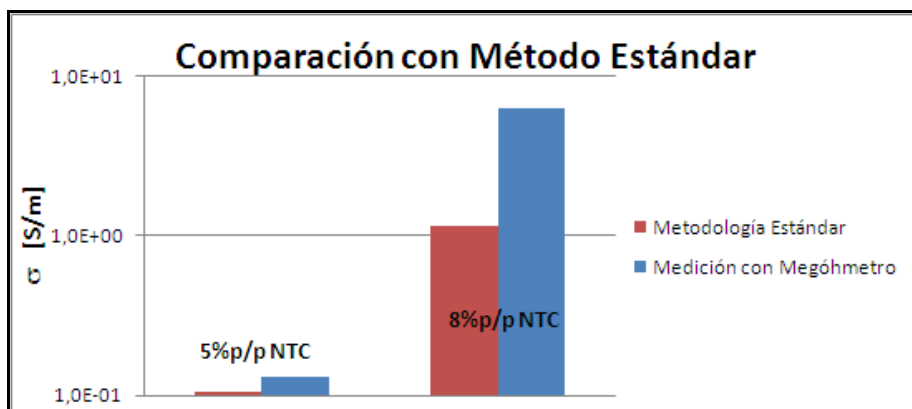


Figura 22: Comparación de resultados de conductividad eléctrica obtenidos con Megóhmetro y con el método de cuatro puntas

³ Las mediciones tienen asociada una precisión aproximada de $\pm 0,5 \times 10^1$, calculada en base a la desviación estándar de los valores medidos

Del gráfico anterior se desprende que la medición por medio de megóhmetro es equivalente al método de cuatro puntas, que tradicionalmente se emplea para medir la conductividad eléctrica. , se presenta una comparación para. Se observa que las diferencias son menores a 1 orden de magnitud, confirmando así la validez del método de cuatro contactos (con incorporación de alfileres) empleado durante la realización del presente estudio.

El hecho de que no se trabajase con este método estándar de cuatro puntas obedece a diversas razones. Por una parte, este equipo recién estuvo disponible en el último tercio del período de trabajo de tesis, de manera que sólo se empleó para corroborar las mediciones ya efectuadas en los primeros meses de investigación. Por otro lado, el equipo de cuatro puntas empleado sólo permite alcanzar conductividades tan bajas como 10^{-5} [S/m], aproximadamente, es decir, no permite obtener valores para materiales aislantes, que es el caso de muchos de los compósitos preparados en la presente investigación.

3.2 Conductividad de compósitos PP/NTC

En la Figura 23, se presenta la conductividad (en [S/cm]) para distintas cargas en peso de NTC (%p/p). Se puede observar que hasta un contenido de 3%p/p de NTC, la conductividad permanece relativamente constante, en un orden de magnitud de 10^{-9} [S/cm]; sin embargo, ya para un contenido de 4%p/p la conductividad eléctrica comienza a exhibir una leve alza (orden de magnitud de 10^{-8} [S/cm]), antes de observarse un aumento significativo de 7 órdenes de magnitud, en el punto de 5 %p/p de NTC. De este modo, el límite de percolación eléctrica corresponde a la zona entre 4 y 5%p/p, asignándose el punto de percolación en 4,5 %p/p.

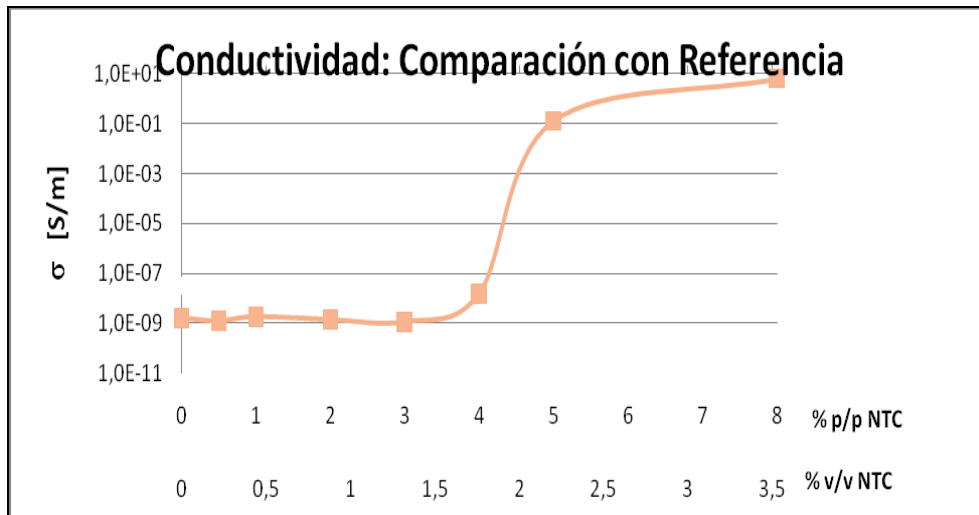


Figura 23: Resultados obtenidos para la conductividad eléctrica de compuesto PP/NTC, para distintos %p/p de NTC

Cabe mencionar que este punto de percolación encontrado se encuentra por encima de los valores hallados en literatura, donde para mezclas de polipropileno y NTC, ha sido posible alcanzar puntos de percolación del orden de hasta 0,07 %p/p (ver Tabla 3)⁴. Debe tenerse en cuenta que los objetivos del presente trabajo no están orientados hacia un fin de optimización, sino más bien a un estudio comparativo, con el fin de encontrar formas de disminuir el punto de percolación respecto a la situación base presentada en la Figura 23.

También es de importancia observar que la máxima conductividad obtenida es del orden de 10^1 [S/m], valor comparable con lo reportado en literatura (ver Tabla 3).

En Figura 24, se observa una comparación de la curva de conductividad eléctrica encontrada, con respecto a condiciones similares halladas en la literatura. Por una parte, un aspecto de gran importancia es que el punto de percolación en los dos casos publicados es del orden de 1,5%p/p. Entre las diferencias con el trabajo aquí desarrollado, se tienen mayores temperaturas de mezclado y distintos equipos de mezclado, además de una mayor purificación de los NTC, la cual en la presente investigación no se llevó a cabo; los NTC empleados tienen una pureza de 95% (donde las impurezas corresponden

⁴ Entre otras condiciones, estos bajos puntos de percolación son posibles de alcanzar por medio de funcionalización de los NTC y el empleo de condiciones de procesamiento más extremas que las empleadas en el presente trabajo, en el orden de 200 RPM, 200°C y 15 minutos de mezclado.

esencialmente carbono amorfo, catalizador y soporte), la cual podría eventualmente elevarse hasta un 99,8% por medio de un tratamiento con ácidos clorhídrico y nítrico.

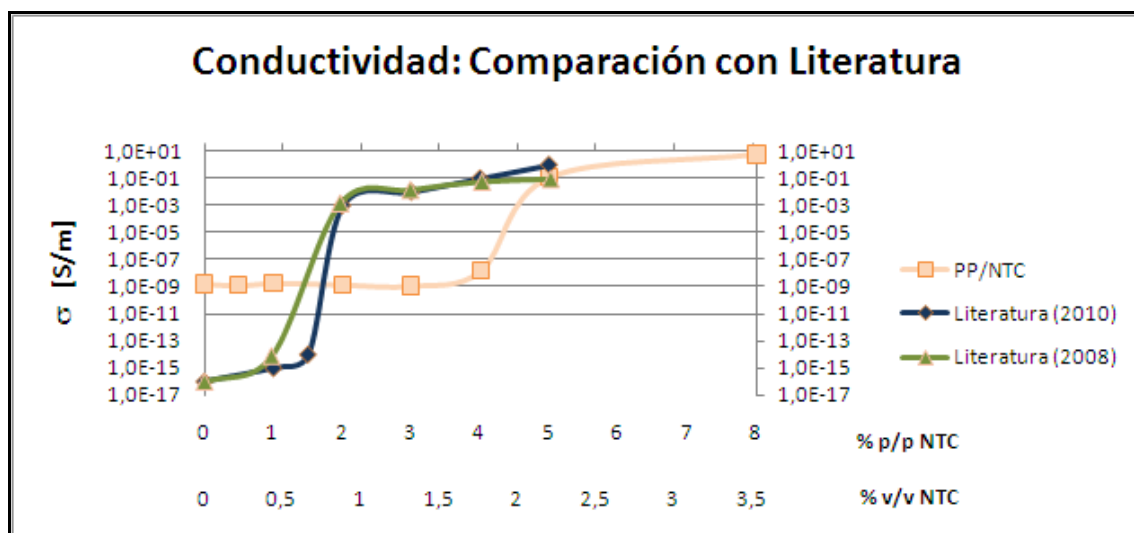


Figura 24: Comparación de resultados obtenidos para la conductividad eléctrica de compuesto PP/NTC, respecto a valores publicados recientemente en condiciones similares

Cabe señalar la gran diferencia que hay para el polímero puro (sin NTC) respecto a lo reportado en literatura; como puede observarse en el primer punto de la Figura 24, hay aproximadamente 8 órdenes de magnitud (en [S/m]) de diferencia entre la conductividad medida y la reportada en publicaciones. Una posible explicación para estas diferencias pasa por el carácter aislante que presenta el polipropileno, lo que en la práctica significa que la conducción eléctrica puede verse drásticamente afectada por la presencia de agentes como la humedad u otros contaminantes, que actúan como caminos para el flujo de electrones a lo largo del material (ver sección 1.2, “Conductividad eléctrica en polímeros”). Además, debe también tenerse presente que el megóhmetro empleado es capaz de medir resistencias en polímeros aislantes como el polipropileno, pero las lecturas encontradas en estos casos se encuentran muy cerca del límite de trabajo del equipo, donde el error de medición es mayor y la sensibilidad del equipo no es tan alta, haciendo más difícil discriminar entre valores parecidos.

3.3 Recocido de compósitos PP/NTC

En la sección 2.7 (“Tratamiento de Recocido”) se describen las características de los distintos tipos de recocido llevados a cabo en el presente trabajo.

En la Figura 25 se observan los resultados de conductividad eléctrica para los distintos recocidos efectuados a muestras de 3 y 4%p/p de NTC. En particular, para la muestra de 3%p/p de NTC sólo se llevó a cabo el más efectivo de los tres últimos métodos, debido a dificultades técnicas que se describen en los párrafos siguientes.

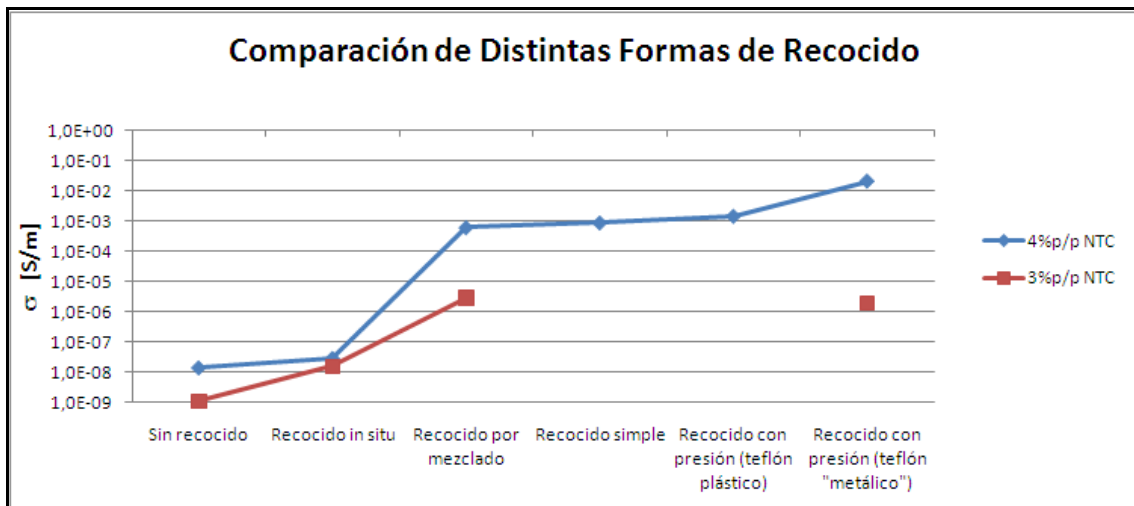


Figura 25: Comparación de distintas metodologías para llevar a cabo el tratamiento de recocido, para 3 y 4%p/p NTC

El recocido *in situ* no sólo no tuvo un efecto significativo sobre la conductividad, no encontrándose diferencias mayores a 1 orden de magnitud (en [S/m]) respecto a la muestras sin recocido. Esto significa que los NTC confinados en la cámara del equipo mezclador, no son capaces de interactuar unos con otros, como se esperaba.

Por otro lado, el recocido por mezclado aumentó en 3 órdenes de magnitud (en [S/m]) la conductividad eléctrica de la muestra de 3%p/p NTC, mientras que el aumento en la conductividad alcanza 5 órdenes de magnitud

(en [S/m]) lo cual es comparable con lo reportado en otras investigaciones [ver Figura 7]. Este resultado es particularmente interesante, puesto que contradice las ideas expuestas en la sección 1.4 (“Punto de percolación eléctrica”), respecto al efecto adverso que tiene el mezclado al inducir alineamiento en los NTC. El hecho de encontrar resultados positivos para largos tiempos de mezclado significa que existe un punto de equilibrio entre las fuerzas de corte generadas por efecto del mezclado y las fuerzas de atracción que se ejercen entre los NTC, el cual puede ser alcanzado con largos tiempos de mezcla.

En cuanto al recocido simple, el aumento en la conductividad es similar al que se obtiene en el recocido por mezclado, e igualmente muy parecido al caso de recocido con placa de teflón plástico. No debe extrañar la similitud con este último, puesto que el teflón plástico no fue capaz de soportar la presión de la prensa, deformándose con la consiguiente dispersión del compósito hacia la zona exterior de las placas, es decir, sin estar expuesta al efecto de la presión, sino que sólo a la temperatura.

Por último, es de especial interés el resultado obtenido para el recocido con la placa metálica recubierta con teflón, donde la conductividad alcanza valores del orden de 10^{-3} , los cuales son comparables a los que se obtienen para altos porcentajes de carga (entre 5 y 8%p/p, de la Figura 23).

Cabe destacar el hecho de que el recocido simple (sin presión) no entrega conductividades tan altas como el recocido con presión (diferencias de 2 órdenes de magnitud entre ambos), de lo cual se deduce la importancia que tiene la presión sobre el sistema: al aumentar la presión sobre el compósito, aumenta el confinamiento y se fuerza a los NTC a interactuar entre sí.

A partir de los resultados anteriores, es posible observar que tanto el recocido por mezclado como por prensado en caliente constituyen métodos efectivos para mejorar la conductividad del compósito. Entre estos últimos, el prensado con placa metálica recubierta con teflón es el que permitió obtener los mejores resultados, de manera que el estudio para el resto de la curva se lleva a cabo para éste y para el método por mezclado.

Una vez estudiados los distintos tipos de recocido, se procede a realizar un análisis completo de la curva de contenido de NTC versus conductividad. En el gráfico de la Figura 26, se observa el efecto del recocido por prensado en caliente con placa metálica recubierta con teflón y del recocido por mezclado, para distintas composiciones de NTC.

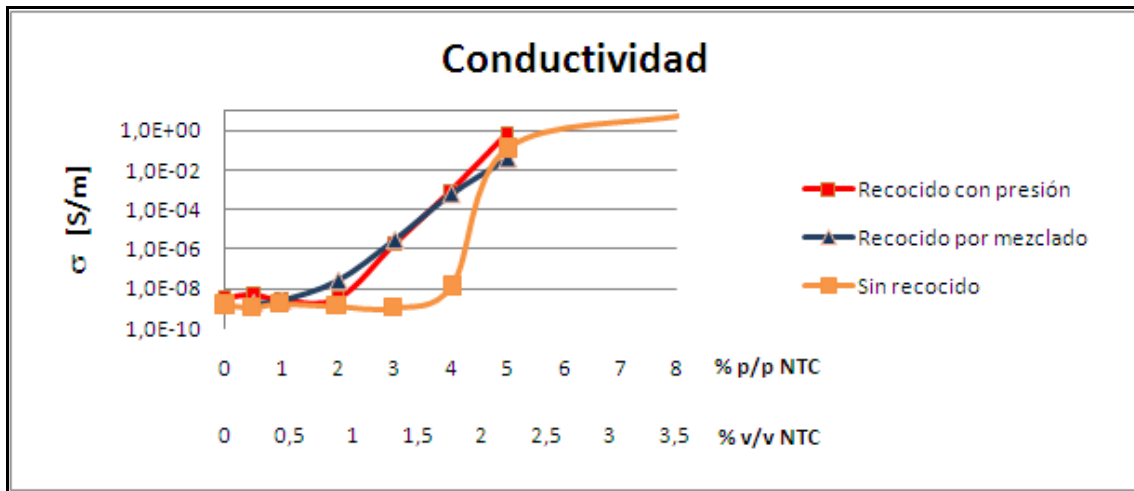


Figura 26: Comparación de conductividad eléctrica para compósitos con y sin recocer, utilizando las metodologías de recocido con presión y por mezclado

Se observa que para el recocido por mezclado, a partir de 3%p/p se observan pequeñas mejoras en la conductividad, alcanzando valores de hasta 10^{-3} [S/m] para 4%p/p (es decir, 4 órdenes de magnitud respecto al compósito sin recocido). Sin embargo, se observa también que para 5%p/p, que corresponde al compósito ya percolado, el efecto del recocido no es apreciable y la conductividad eléctrica es comparable con la del compósito sin recocer. Esto da evidencias respecto al mecanismo que explica las mejoras en conductividad, ya descrito previamente (ver sección 1.4, "Punto de percolación eléctrica"): dado que para 5%p/p el compósito se encuentra percolado, la cercanía entre las redes de nanotubos de carbono es suficientemente grande aun sin recocer, de manera que el recocido puede ayudar a conseguir un mayor acercamiento, pero ya no tan significativo y, por tanto, la conductividad permanece relativamente constante.

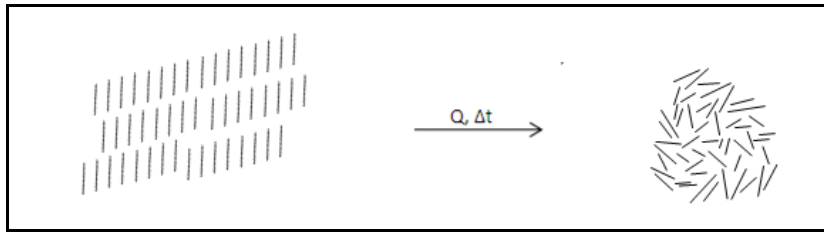


Figura 27: Desalineamiento de los nanotubos de carbono por efecto del tratamiento de recocido ($Q, \Delta t$)

Para el recocido con prensado se observa que las mejoras en la conductividad son similares, a partir de 3%p/p, alcanzando valores de hasta 10^{-3} [S/m] para 4%p/p, al igual que en el caso anterior. Se observa que para 5 %p/p, compuesto ya percolado, el valor es similar al del compuesto sin recocido, incluso con un leve aumento de un orden de magnitud⁵. Resulta interesante que, si bien hay un efecto similar para ambos tipos de recocido, en el caso por prensado se presentan conductividades levemente mayores, lo cual refleja que existe un efecto de la presión sobre el compuesto que ayuda a que el acercamiento entre los NTC se vea aún más favorecido.

3.4 Conductividad de compósitos híbridos PP/NTC/arcilla

En la Figura 28 se observan los gráficos de conductividad para 3, 4 y 5%p/p de NTC, con 10%p/p de arcilla. La elección de este porcentaje de arcilla para hacer el análisis preliminar corresponde a reportes previos (ver Figura 14, Figura 15 y Figura 16) en que las mejoras en conductividad eléctrica se han obtenido para altas cargas de arcilla. Puede observarse una sutil tendencia al aumento en la conductividad para mayor contenido de NTC (en el orden de hasta 10^2 [S/m]), lo cual se explica esencialmente porque al haber una mayor carga de NTC la posibilidad de que se formen redes de conducción eléctrica es mayor; sin embargo, al comparar con el caso sin arcilla en el mismo gráfico, se observa que la arcilla sólo exhibe el esperado efecto de aumentar la conductividad eléctrica del nanocompuesto para el caso de 4%p/p NTC, donde sí hay un aumento en la conductividad de 1 orden de magnitud ([S/m]). Para bajo contenido de NTC, la conductividad del compuesto no se ve alterada por la

⁵ Debe notarse, eso sí, que en el contexto de las mediciones realizadas, un orden de magnitud se encuentra dentro del rango de errores experimentales, de manera que las diferencias encontradas pueden interpretarse más bien como una constante en la conductividad.

presencia de la arcilla. Para el caso de 5 %p/p de NTC, que corresponde al compuesto ya percolado ($\sigma \sim 10^{-1}$ [S/m]), la incorporación de un 10%p/p de arcilla disminuye en forma drástica la conductividad en más de 5 órdenes de magnitud ([S/m]).

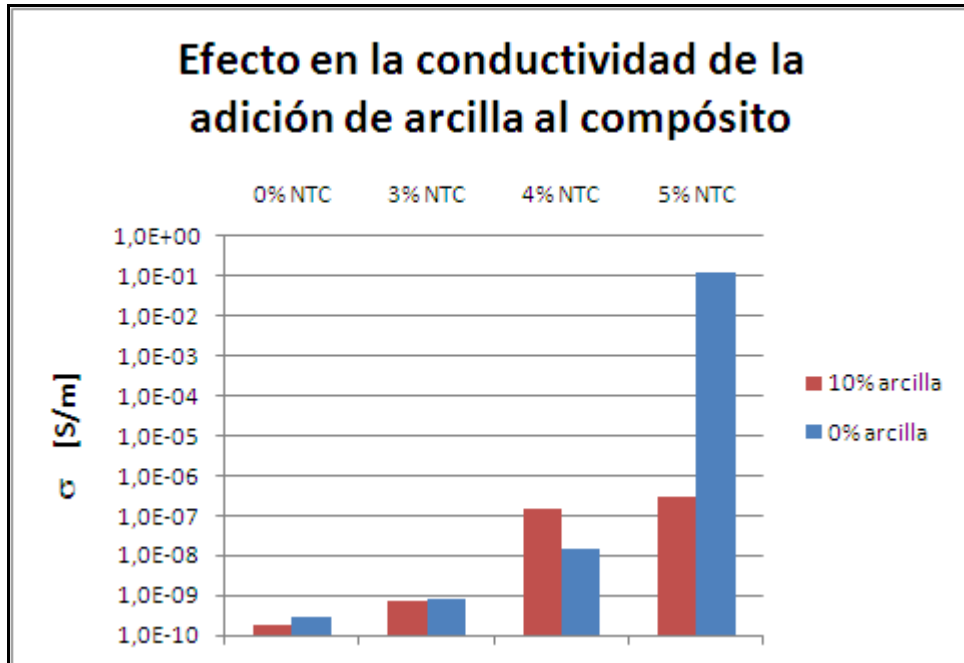


Figura 28: Efecto en la conductividad eléctrica de la adición de un 10%p/p de arcilla al compuesto PP/NTC

En la Figura 29 se presenta la conductividad eléctrica para distintos porcentajes de arcilla en el compuesto, para 0, 3 y 4%p/p de NTC. Para las primeras dos curvas (0 y 3%p/p NTC), se observa una tendencia decreciente de la conductividad respecto al contenido de arcilla. Esto puede explicarse por el hecho de que la arcilla actúa como barrera separadora entre las redes de NTC, aumentando la distancia entre ellas y, en consecuencia, disminuyendo la conductividad a medida que se colocan más barreras en el compuesto; igualmente, es importante resaltar el hecho de que la arcilla es un material de baja conductividad eléctrica, como se presentó en la sección 2.4 (“Materiales de trabajo”). El hecho de que para 4%p/p la conductividad tengo un comportamiento distinto indicaría que el contenido de NTC es suficientemente grande como para que el efecto separador de las partículas de arcilla añadidas se vea compensado (debe tenerse en cuenta que para 4 %p/p de NTC el

compósito se encuentra muy cerca de su punto de percolación, justificando así este argumento).

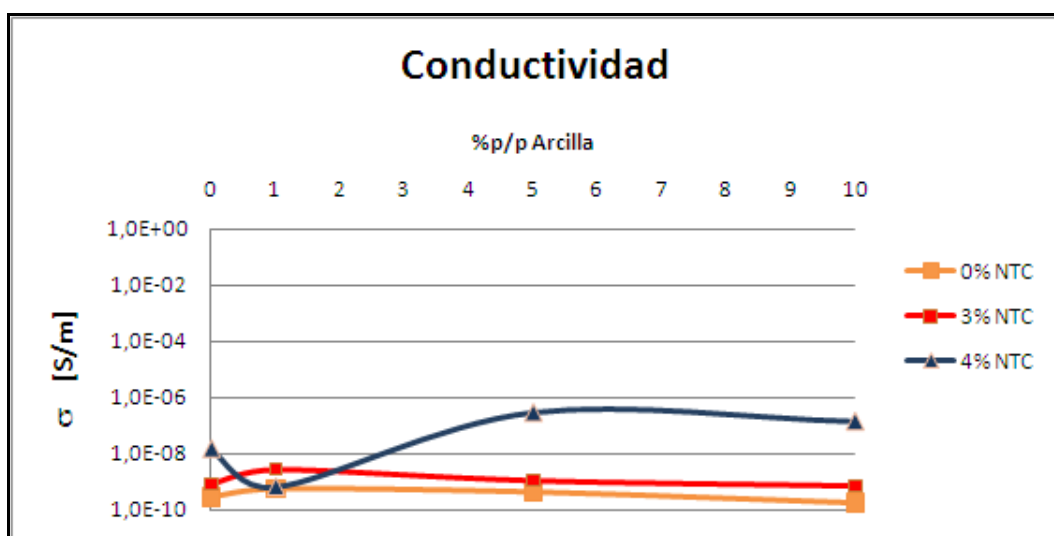


Figura 29: Efecto en la conductividad eléctrica de la adición de arcilla al compuesto PP/NTC, para 3 y 4%p/p NTC

A pesar de lo comentado en el párrafo anterior, las diferencias que se encontraron en los casos anteriores no son mucho mayores a 1 orden de magnitud, lo cual es cercano al error experimental considerado (de acuerdo a lo que se pudo observar durante la realización de las mediciones, los órdenes de magnitud tienen asociado una precisión aproximada de $\pm 0,5 \times 10^1$); además, el hecho de que la mayoría de los valores sean tan pequeños ($\sim 10^{-8}$ [S/m]) implica también que se pierde en sensibilidad durante las mediciones, es difícil poder discriminar entre un valor y otro. Además, para valores de conductividad tan pequeños, también influye la presencia de cualquier agente extraño en el material (tal como la humedad, por ejemplo), lo cual incide en la obtención de valores de conductividad mayores.

En la Figura 30 se compara el efecto del compatibilizante. Se observa que para el PP puro la conductividad medida es del orden de 10^{-9} [S/m], mientras que para el caso de PP con compatibilizante es del orden de 10^{-10} [S/m], una diferencia de menos de 1 orden de magnitud. Por tanto, el si bien el efecto del compatibilizante no es un factor significativo en la conductividad del

nanocompósito, de todos modos contribuye levemente a la disminución de ésta.

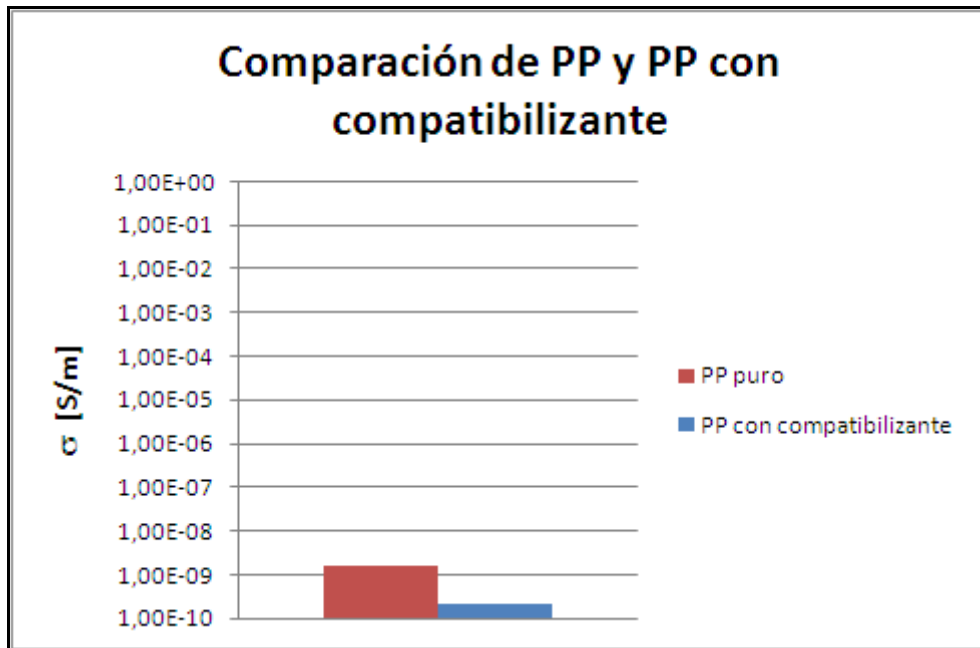


Figura 30: Efecto del compatibilizante en la conductividad eléctrica del compuesto

Finalmente, debe tenerse en cuenta, además de las observaciones previamente señaladas, que los compósitos híbridos obtenidos resultaron ser extremadamente frágiles (hasta el punto de producirse fracturas significativas al retirar el compuesto del molde tras el prensado), de manera que es altamente probable que durante el proceso de fabricación se hayan producido grietas internas, imposibles de determinar por inspección visual, que podrían estar interfiriendo con la conductividad del compuesto.

3.5 Recocido de compósitos híbridos PP/NTC/arcilla

En la Figura 31, se presenta el efecto del recocido sobre los híbridos de arcilla, con un contenido de 10%p/p de arcilla. En todos los casos se encontraron conductividades similares o incluso menores a las originales (sin recocido).

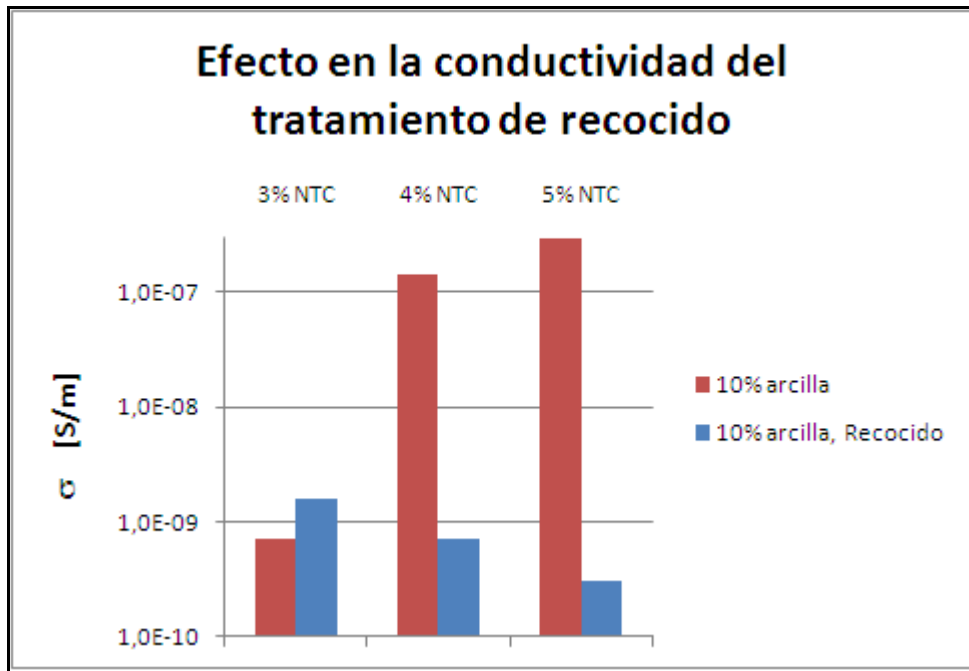


Figura 31: Efecto en la conductividad eléctrica del tratamiento de recocido, para 10%p/p arcilla

En la Figura 32 y la Figura 33 se observan curvas de recocido para 3 y 4 %p/p, que confirman que la adición de arcilla no tiene un efecto significativo sobre la conductividad eléctrica (con la excepción del caso 1%p/p arcilla y 4%p/p NTC, donde se encuentra un aumento de más de 3 órdenes de magnitud, [S/m]), lo cual puede entenderse desde la misma perspectiva de “efecto barrera” explicada previamente: al aumentar la distancia entre los NTC por la presencia de las partículas de arcilla, la posibilidad de interacción entre redes es mucho menor, por lo cual no se acercan unas a otras y no se forman, en consecuencia, los caminos de conducción necesarios para el flujo de electrones. También es de interés considerar la gran interacción que tienen los NTC con la arcilla (ver Figura 13), otro factor que incidiría en que los NTC no pueden interactuar entre sí, ya que tendrían una mayor preferencia por aglomerarse en torno a partículas de arcilla en desmedro de la conexión entre los mismos NTC. Este punto, en particular, cobra especial importancia cuando las partículas de arcilla no alcanzan un grado de dispersión significativo dentro de la matriz polimérica, ya que quedan zonas de polímero puro, sin rellenos, como puede observarse en la Figura 13.

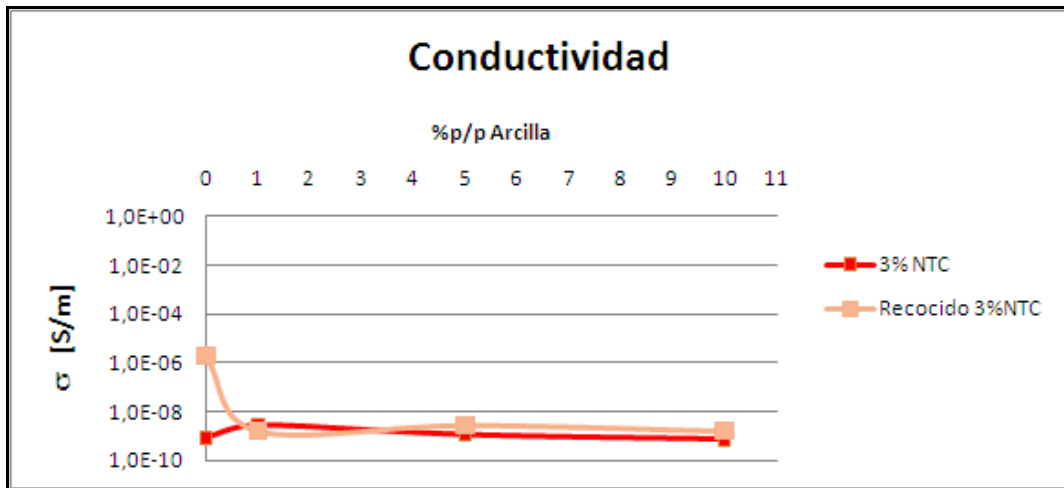


Figura 32: Efecto en la conductividad eléctrica del tratamiento de recocido, para distintas cargas de arcilla y 3%NTC

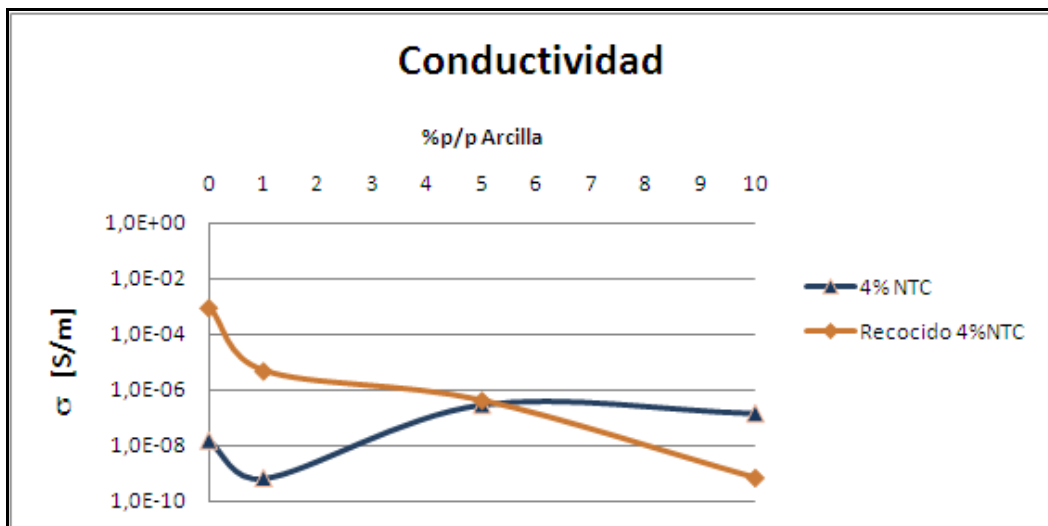


Figura 33: Efecto en la conductividad eléctrica del tratamiento de recocido, para distintas cargas de arcilla y 4%NTC

Un punto de particular interés es el que ocurre para 1%p/p de arcilla, donde para el caso de 4%p/p NTC el recocido genera una notable mejora en la conductividad, de más de 3 órdenes de magnitud, [S/m]. Esto puede significar que existe una concentración crítica de NTC/arcilla que permitiría optimizar la conductividad eléctrica, minimizando el efecto barrera de las partículas de arcilla. Debe notarse que el punto con 4%p/p NTC y 1%p/p arcilla es la mayor proporción empleada en el presente estudio.

3.6 Compósitos híbridos PP/NTC/cobre

En la Figura 34 se observan los gráficos de conductividad para 0, 2, 3 y 4 %p/p de NTC, con distinto contenido de cobre. El compósito PP/cobre (0%NTC) exhibe conductividad eléctrica muy baja ($\sigma \sim 10^{-10}$ [S/m]), mientras que para pequeñas cantidades de NTC es posible aumentar la conductividad eléctrica en al menos 5 órdenes de magnitud (3%p/p NTC). Por otro lado, la adición de cobre permite mejorar la conductividad eléctrica hasta en 7 órdenes de magnitud (4%p/p NTC).

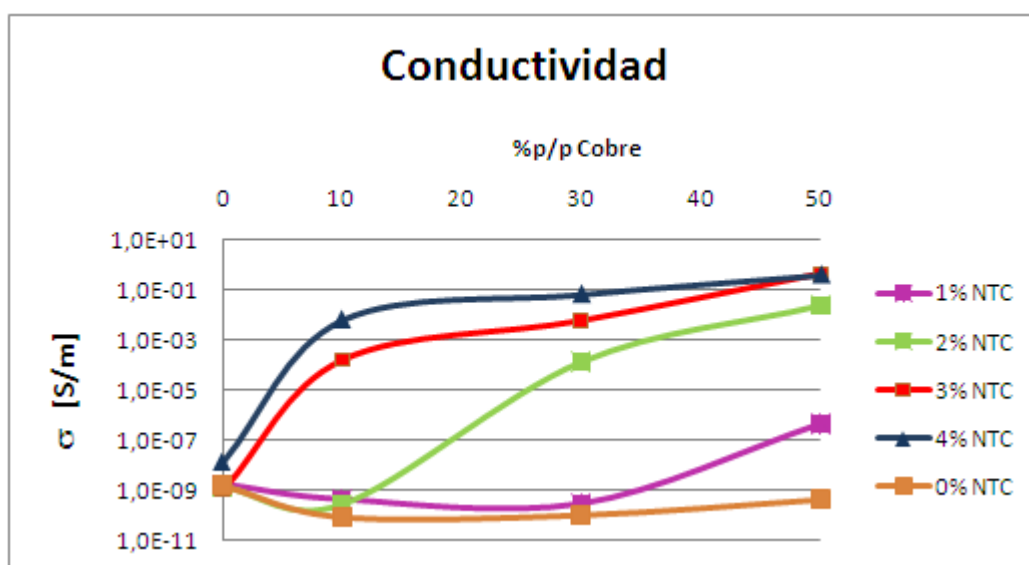


Figura 34: Efecto de la adición de nanopartículas de cobre en compósitos PP/NTC

El hecho de que los compósitos con 0% NTC no presenten conductividad eléctrica permite inferir que las nanopartículas de cobre no son por sí mismas una buena alternativa para la fabricación de polímeros conductores por mezclado en fundido, pero sí constituyen un aporte cuando se encuentran en compañía de nanotubos de carbono. Se observa entonces un efecto sinérgico, el cual es especialmente evidente para 2%p/p NTC, donde el compósito PP/NTC no es tampoco un conductor eléctrico, pero al añadir distintos porcentajes de cobre se pueden conseguir mejoras de alrededor de 5 o incluso 7 órdenes de magnitud, [S/m].

En la Figura 35, se observan las curvas de conductividad eléctrica respecto al contenido de carbono. Para la curva de 10%p/p cobre, el punto de

percolación se encuentra en torno a 2,5%p/p NTC (el límite de percolación entre 2 y 3%p/p), mientras que para 30 y 50%p/p, el punto de percolación se encuentra en torno a 1,5%p/p NTC, lo cual constituye una mejora incluso con respecto a los buenos resultados obtenidos con el recocido original (PP/NTC, sin cobre), ver Figura 26, donde sólo es posible observar mayores conductividades eléctricas para 3%p/p NTC.

El aumento en la conductividad es de alrededor de 5 órdenes de magnitud (2%p/p NTC).

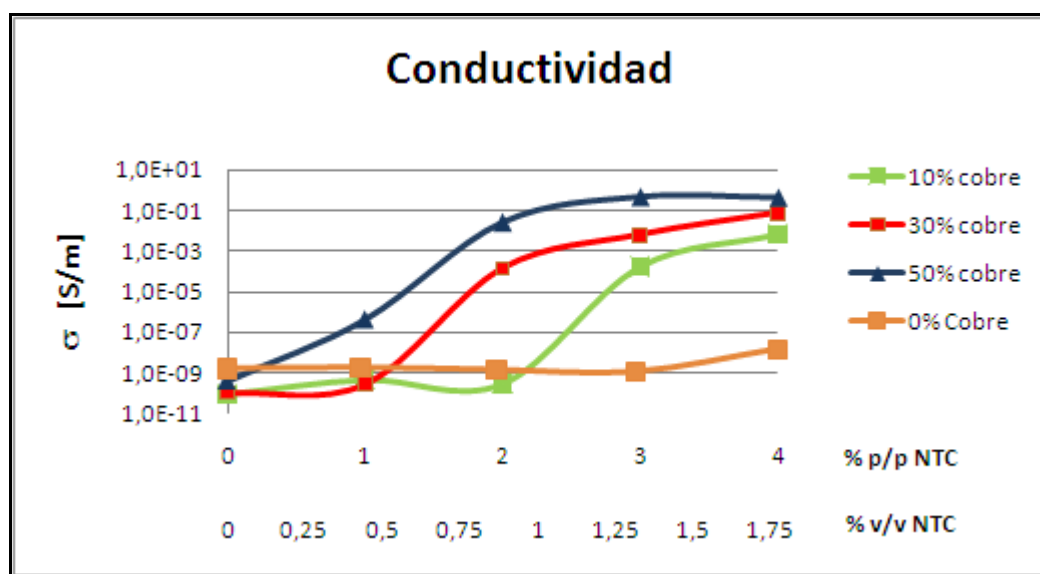


Figura 35: Curvas de conductividad eléctrica versus carga de NTC, para compósitos PP/NTC/cobre

Las mejoras en la conductividad de los compósitos PP/NTC por adición de cobre son esperables, por dos razones. Por una parte, sigue siendo válida la teoría del volumen libre (al añadir partículas de cobre, queda menos espacio disponible para que los NTC puedan conectarse entre sí) y no se tienen los inconvenientes presentados en los híbridos de arcilla, ya que en lugar de tenerse el efecto aislante de las arcillas, se tiene un efecto conector por parte de las nanopartículas de cobre, ya que al ser conductoras de la electricidad actúan como caminos de conducción de la electricidad.

3.7 Recocido de compósitos híbridos PP/NTC/cobre

En las Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39 y Figura 40 se observan los gráficos de conductividad para todos los casos en estudio. Se puede observar que en todos ellos el efecto de recocido que se observó para los compósitos originales, se presenta también en los híbridos de cobre, obteniéndose mejoras en la conductividad de hasta 6 órdenes de magnitud (1%p/p NTC, 30%p/p cobre).

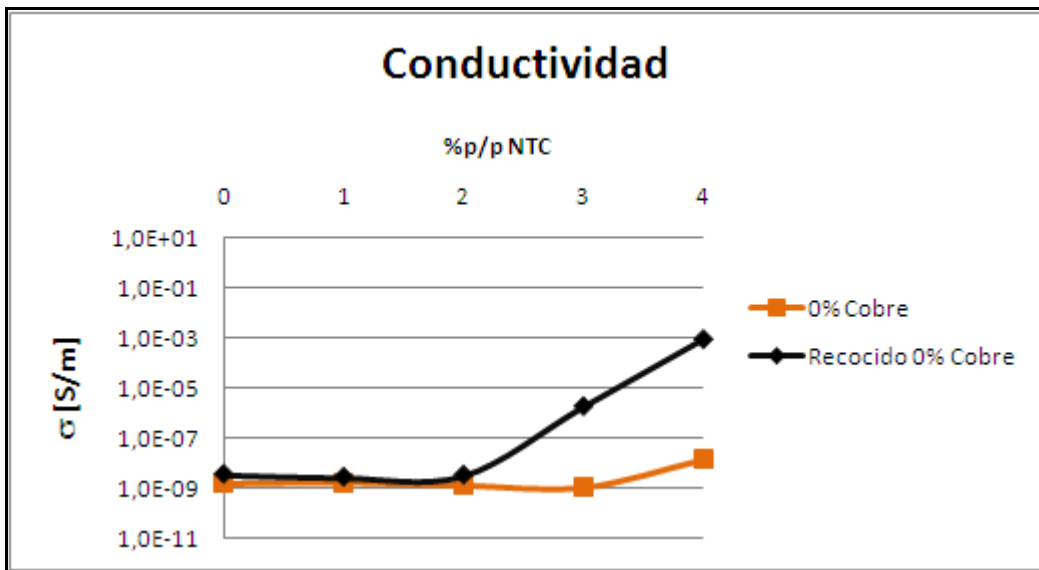


Figura 36: Efecto del recocido sobre compósitos PP/NTC

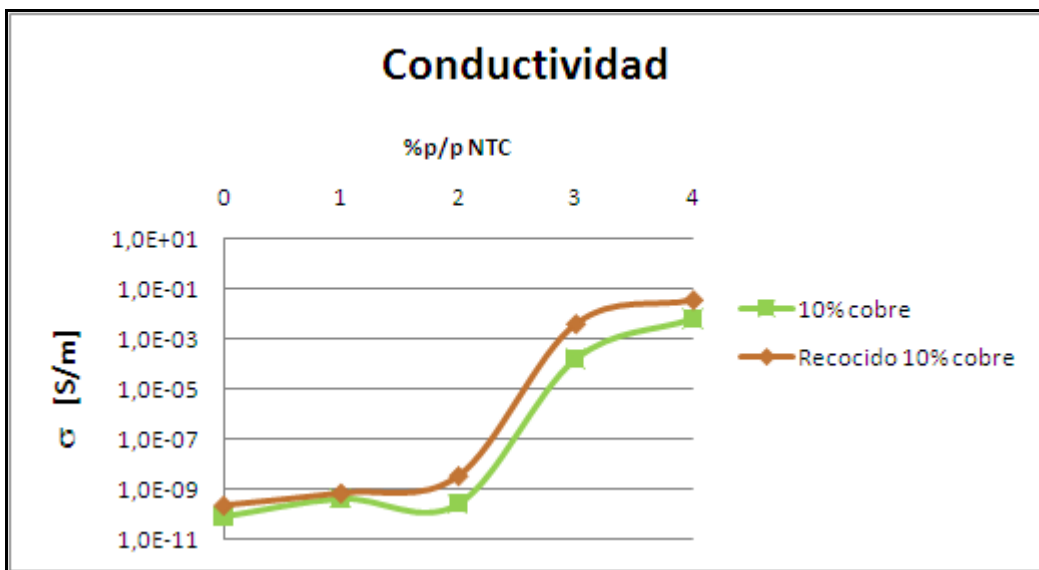


Figura 37: Efecto del recocido sobre compósitos híbridos PP/NTC/cobre, 10%p/p cobre

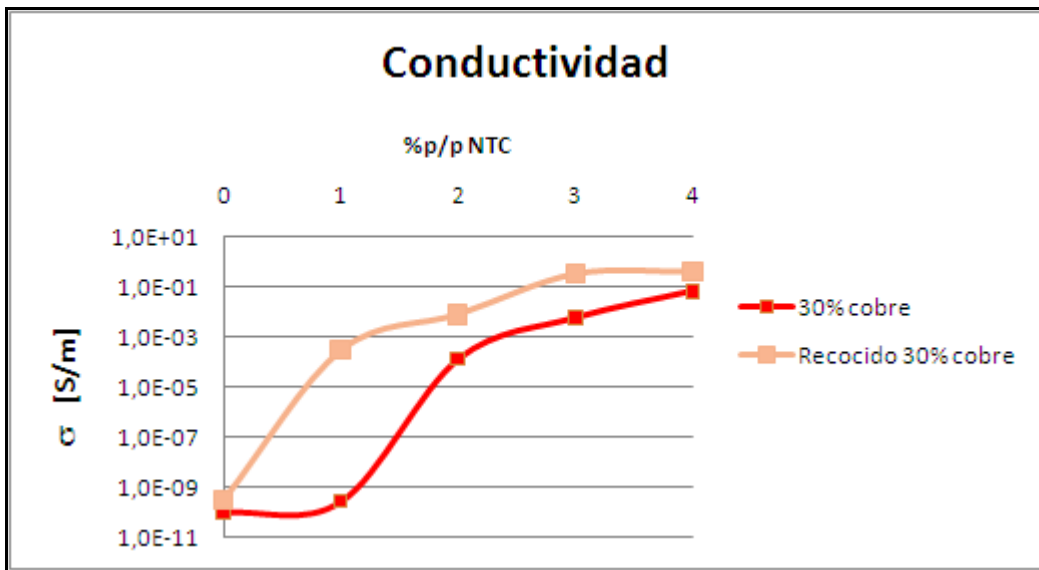


Figura 38: Efecto del recocido sobre compósitos híbridos PP/NTC/cobre, 30%p/p cobre

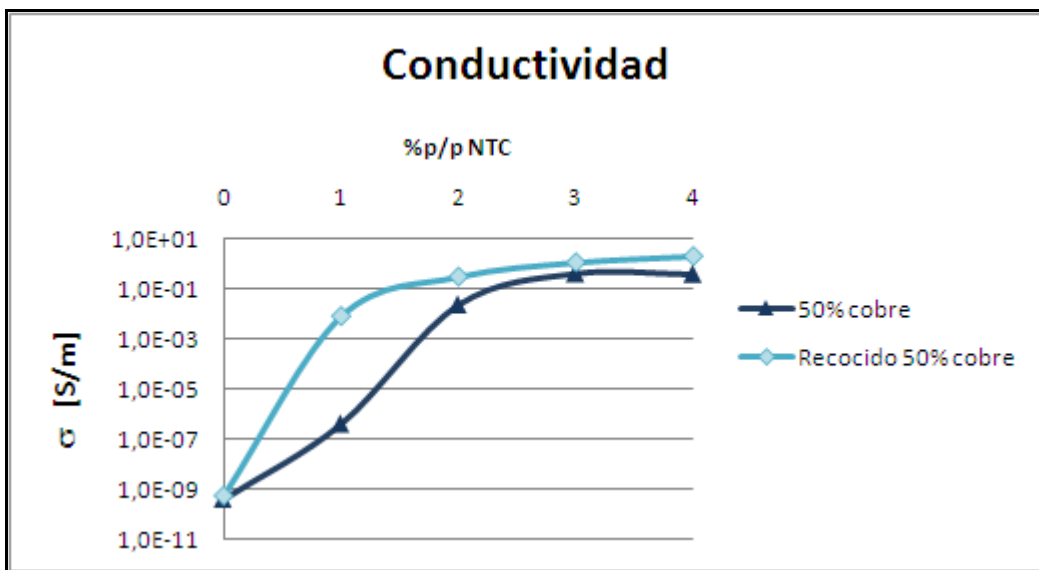


Figura 39: Efecto del recocido sobre compósitos híbridos PP/NTC/cobre, 50%p/p cobre

En comparación con el recocido de los compósitos originales (sin cobre), los valores obtenidos son mucho mayores, como puede observarse en la Figura 40.

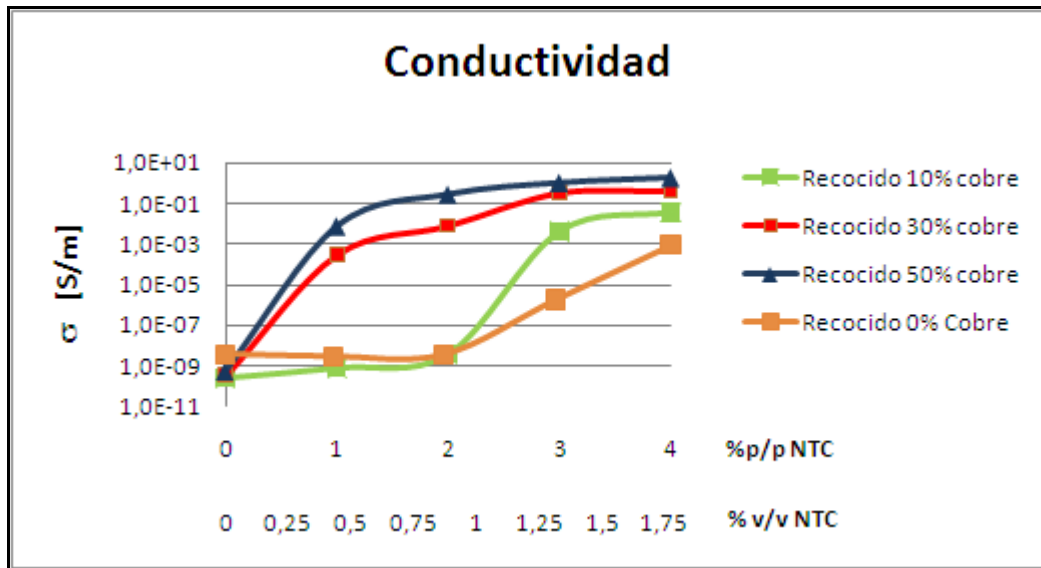


Figura 40: Efecto del recocido sobre compósitos híbridos PP/NTC/cobre, conductividad versus carga de NTC

Mediante recocido fue posible alcanzar algunas de las conductividades más altas del presente estudio, alrededor de $\sim 10^0$ [S/m].

Estos resultados son coherentes con lo esperado, ya que la interacción de los NTC con un metal como el cobre no debiera ser tan alta como con la arcilla (debido a que no presentan el carácter polar que tiene esta última), lo cual lleva a que puedan interactuar preferentemente entre sí. Además, como ya se ha mencionado antes, el hecho de que haya partículas conductoras en el material ayuda aún más a reducir la distancia entre los NTC, ya que las nanopartículas de cobre actuarían como puentes de acercamiento, en lugar de constituir barreras de separación como se planteó para los híbridos de arcilla.

3.8 Caracterización de nanocompósitos por TGA

En la Figura 41 se presenta el análisis termogravimétrico para todos los compósitos PP/NTC en estudio. Se observa, en primer lugar, que el blanco (sólo PP, sin NTC) comienza a degradarse mucho antes que el resto de las muestras analizadas. Los NTC tienen, por tanto, un efecto sobre la degradación del polipropileno, aumentando su estabilidad térmica en aproximadamente 50°C.

En cuanto al resto de los compósitos, no se observan cambios significativos entre una muestra y otra, ni tampoco es posible correlacionar las diferencias observadas con el contenido de NTC en el compósito.

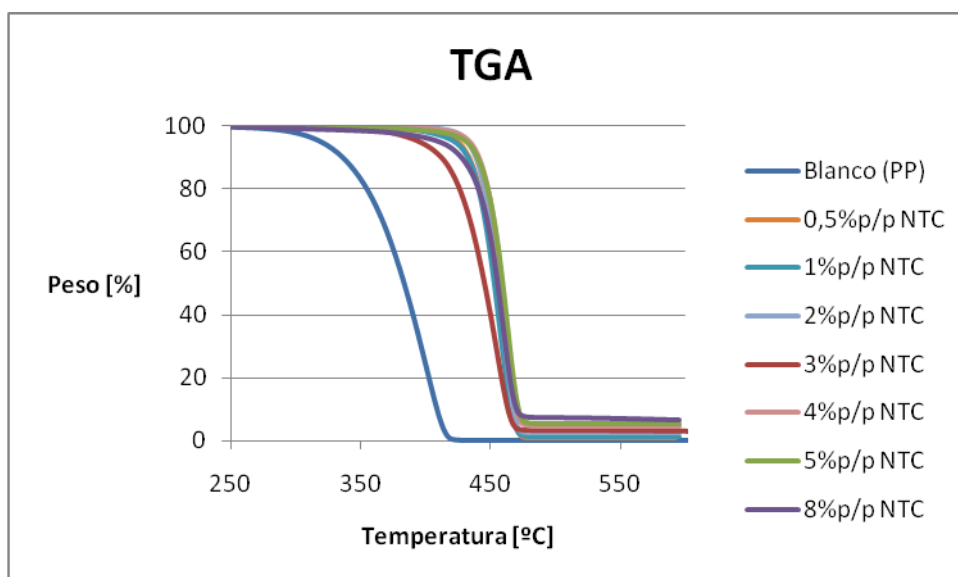


Figura 41: Comparación de resultados obtenidos por TGA para todos los compósitos PP/NTC fabricados

Para la curva de 3%p/p NTC se realizó un análisis hasta altas temperaturas (Figura 42), observándose el comienzo de la degradación de los NTC a partir de los 600°C, y alcanzándose una temperatura máxima de trabajo del equipo de 900°C, sin que llegasen a degradarse por completo los NTC remanentes del compósito. Hasta 900°C, el peso restante correspondió a aproximadamente 1,67%p/p, es decir, alrededor de la mitad del contenido inicial de NTC.

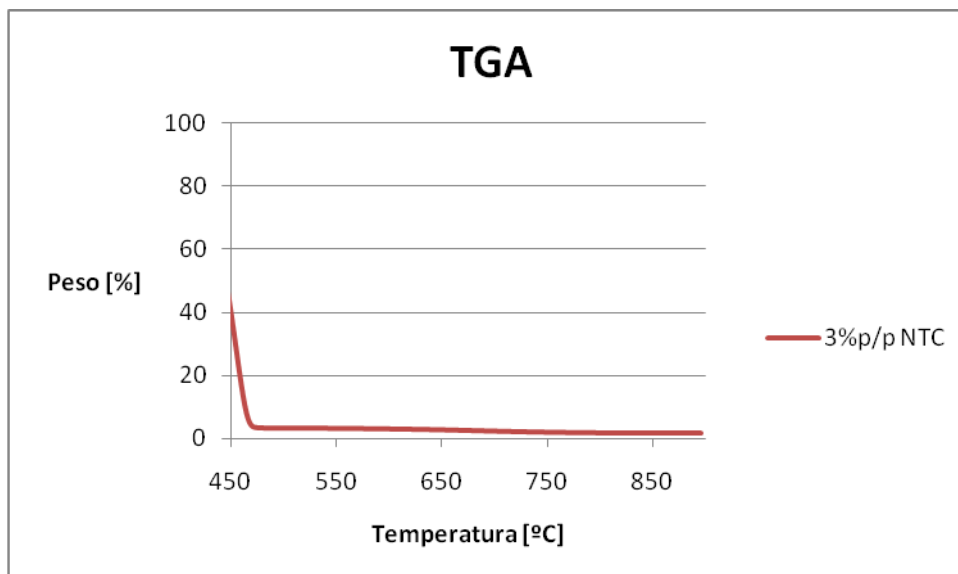


Figura 42: Análisis termogravimétrico para polipropileno puro y para compuesto PP/NTC con carga de 3%p/p de NTC

En los gráficos siguientes se presenta el análisis termogravimétrico para las muestras recocidas. Al comparar con las muestras sin recocer, no se observan cambios significativos.

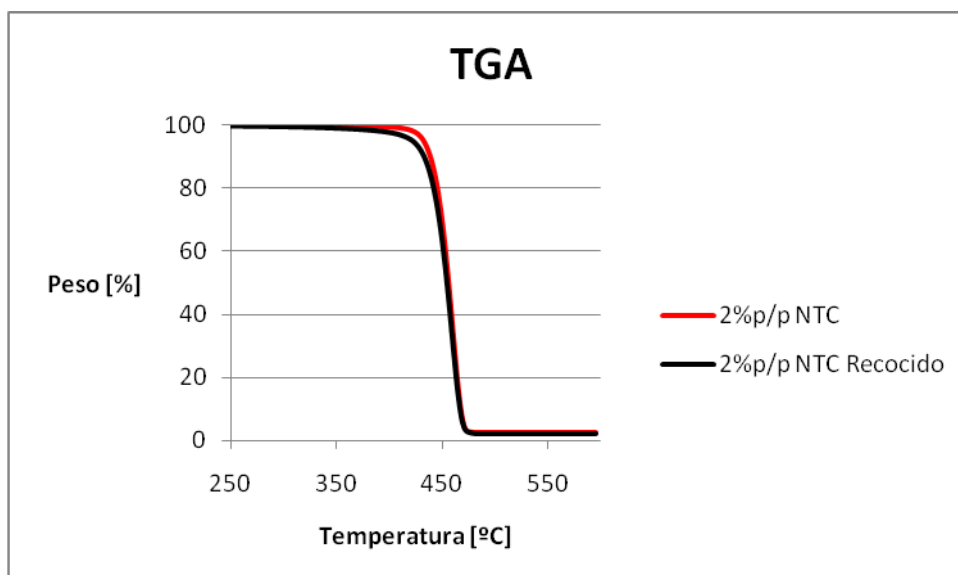


Figura 43: Comparación de análisis termogravimétrico para muestra con y sin recocer, 2%p/p NTC

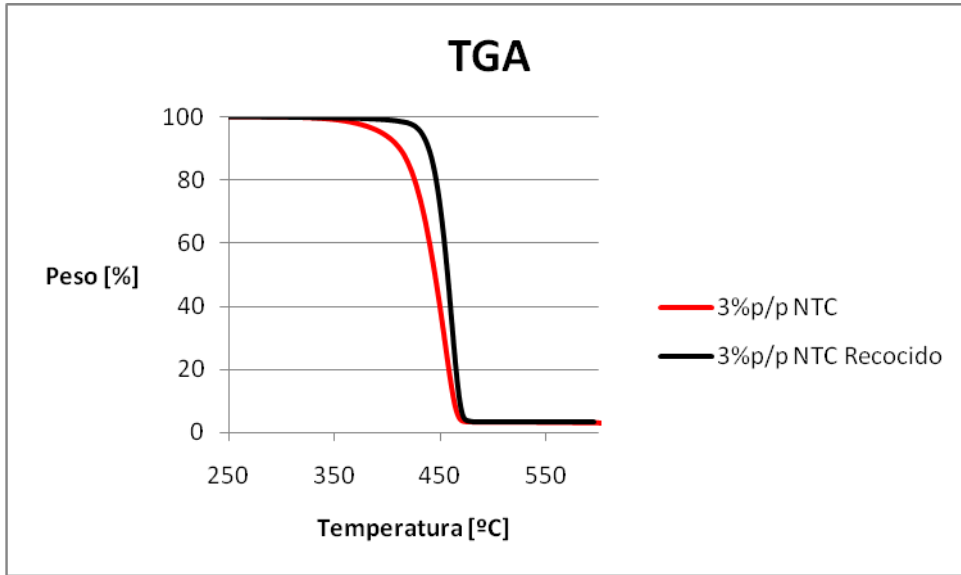


Figura 44: Comparación de análisis termogravimétrico para muestra con y sin recocer, 3%p/p NTC

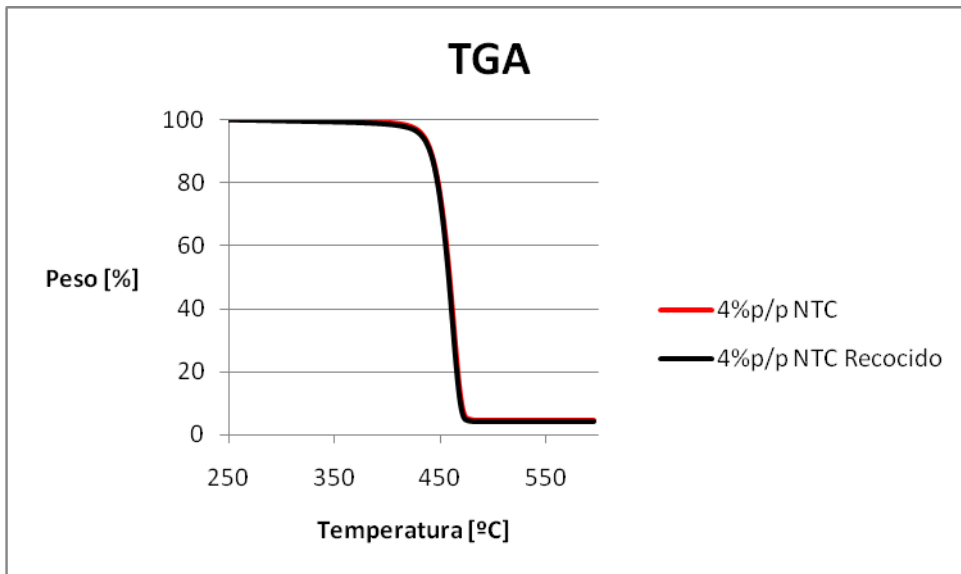


Figura 45: Comparación de análisis termogravimétrico para muestra con y sin recocer, 4%p/p NTC

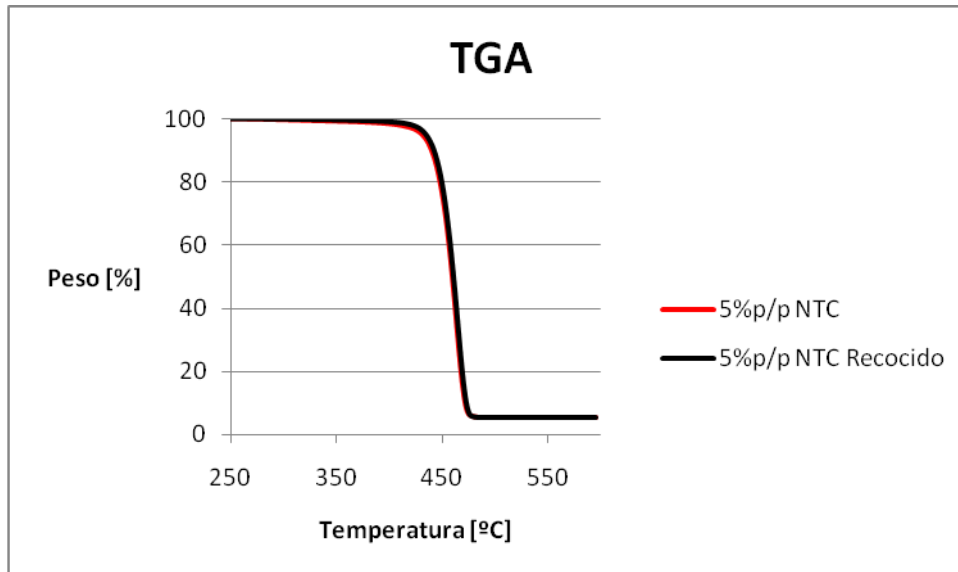


Figura 46: Comparación de análisis termogravimétrico para muestra con y sin recocer, 5%p/p NTC

3.9 Observación por Microscopio Óptico

En la Figura 47, se observa una secuencia de recocido bajo microscopio óptico para un muestra de 3%NTC, a distintos tiempos de recocido y a una temperatura de 190°C. La mancha oscura (correspondiente a NTC aglomerados) comienza a hacerse más y más grande, dejando a su alrededor un haz de luz con baja densidad de NTC.

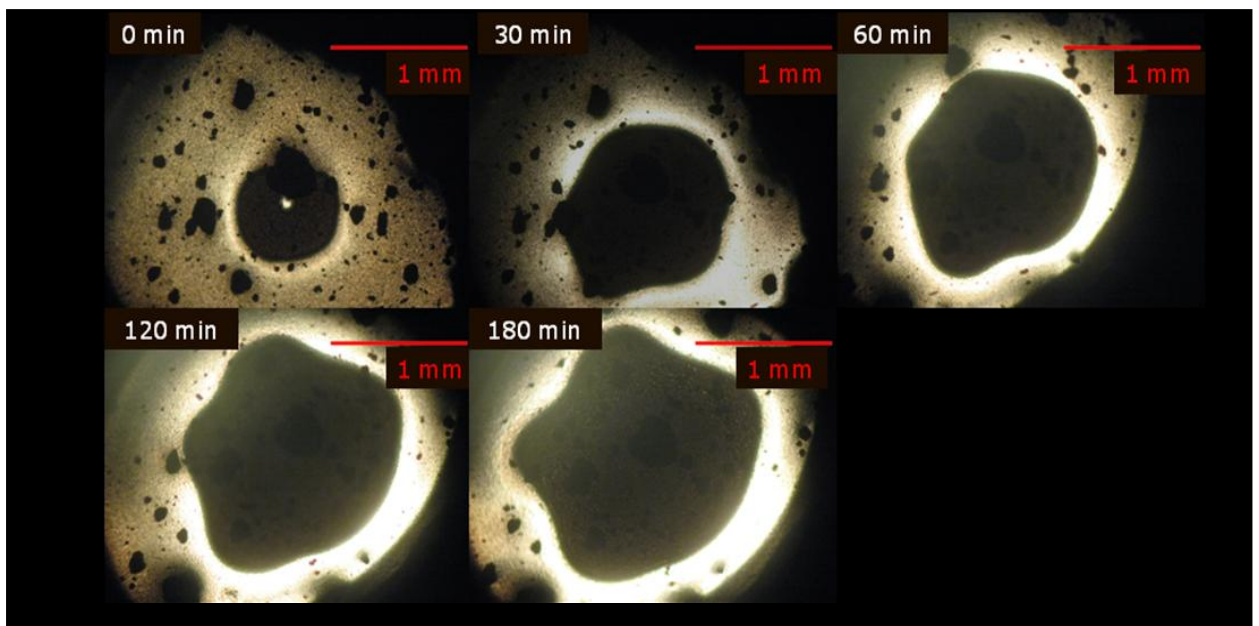


Figura 47: Observación bajo microscopio óptico del efecto del recocido a 190°C sobre los nanotubos de carbono (manchas negras) en compuesto PP/NTC, 3%p/p NTC

Capítulo 4: Conclusiones

Se fabricaron compósitos de matriz polimérica, tanto con relleno de NTC, como rellenos híbridos de NTC/arcilla y NTC/cobre.

Se determinó el punto de percolación para el compósito PP/NTC en 4,5%p/p de NTC. La conductividad eléctrica más alta es del orden de 10^1 en [S/m], para una carga de 8%p/p de NTC.

La adición de arcilla como segundo material de relleno en el compósito no produjo cambios significativos en la conductividad eléctrica, obteniéndose para todos los casos valores menores a los encontrados para compósitos PP/NTC.

La arcilla se comporta como una barrera que separa las redes de NTC, en lugar de ayudar a conectarlas, como se espera de la teoría del volumen libre, concluyéndose que la adición de un segundo relleno no es por sí mismo un factor decisivo para la mejora en la conductividad.

La adición de cobre como segundo material del relleno en el compósito produjo los mejores resultados en cuanto a conductividad eléctrica, alcanzándose un punto de percolación por debajo de 1,5%p/p NTC y alcanzando valores de conductividad eléctrica del 10^0 [S/m].

A mayor porcentaje de cobre, mejor es la conductividad del compósito. Se observa un efecto sinérgico entre el cobre y los NTC, donde para mezclas por separado (PP/NTC y PP/cobre) no se observa conductividad eléctrica, pero al preparar el sistema híbrido (PP/NTC/cobre), el compósito exhibe mejoras en la conductividad eléctrica de hasta en 7 órdenes de magnitud.

Los tratamientos de recocido por mezclado y por prensado permitieron disminuir el límite de percolación para compósitos PP/NTC hasta alrededor de 2,5%p/p NTC. Se alcanzaron conductividades tan altas como 10^0 [S/m] para una carga de 5%p/p de NTC.

El tratamiento de recocido sobre los híbridos de arcilla tiende a disminuir la conductividad eléctrica del nanocompuesto, debido a la significativa interacción existente entre NTC y arcilla.

El tratamiento de recocido sobre híbridos de arcilla constituye una forma válida para aumentar la conductividad eléctrica para altas proporciones NTC/arcilla (al menos 4/1).

El recocido en híbridos de cobre constituye un tratamiento válido para aumentar la conductividad eléctrica. Las mejoras con respecto al compuesto sin recocer son de entre 1 y 2 órdenes de magnitud, siendo posible alcanzar conductividades de hasta 10^0 [S/m].

Se concluye finalmente, que tanto el tratamiento de recocido como la incorporación de cobre constituyen formas efectivas de mejorar la conductividad eléctrica en nanocompuestos de polipropileno y nanotubos de carbono. Los bajos límites de percolación encontrados, principalmente para los híbridos de cobre, abren una amplia gama de opciones de investigación a futuro, en cuanto a forma, tamaño y tipo de material que se añada como segundo relleno, y en cuanto a condiciones de procesamiento para la fabricación del híbrido.

Capítulo 5: Referencias

- [1] **D. W. Schaefer, R. S. Justice.** “*How nano are nanocomposites, a review*”. *Macromolecules*, Volume 40, N° 24, 2007.
- [2] **Teyssedre G. and Laurent C.**, “Charge Transport Modeling in Insulating Polymers: From Molecular to Macroscopic Scale *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*”. Vol. 12, No. 5; October 2005.
- [3] **Balberg, I.** “*Tunneling and Nonuniversal conductivity in Composite Materials*”, *Physical Review Letters*, Vol. 59, Num. 12, 1987.
- [4] **Iijima, S.** “*Helical microtubules in graphitic carbon*”. *Nature*, Vol. 354, pp.56- 58, November 1991.
- [5] **Pearson, C.** “The Role of Chemistry in History”.
<<http://itech.dickinson.edu/chemistry/?tag=richard-hendrickson>> [consulta: noviembre de 2009].
- [6] **Ajayan PM, Stephan O, Colliex C, Trauth D.** “Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin–nanotube composite”. *Science* 1994, Vol. 265, pp.1212–4.
- [7] **Kin-tak Lau, Chong Gu, David Hui.** “A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials”. *Composites: Part B*, 2006 N° 37, pp.425- 434.
- [8] **W. Bauhofer, J. Kovacs.** “*A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*”. *Composites Science and Technology* 2009, N° 69, pp.1486–1498.
- [9] **Mohammad Moniruzzaman and Karen I. Winey,** “Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, Review”. *Macromolecules* 2006, 39, pp. 5194-5205.
- [10] **Bryning, M. B.;** Islam, M. F.; Kikkawa, J. M.; Yodh, A. G. *AdV. Mater.* 2005, 17, pp. 1186-1191.
- [11] **Martin, C. A.;** Sandler, J. K. W.; Shaffer, M. S. P.; Schwarz, M. K. Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, A. H. *Compos. Sci. Technol.* 2004, 64, pp. 2309-2316.
- [12] **Rodney Andrews, David Jacques, Mickael Minot, Terry Rantell** “*Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing*”. *Macromol. Mater. Eng.* 2002, 287, pp. 395–403.
- [13] **Bani H. Cipriano, Arun K. Kota.** “Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing”. *Polymer* 49 (2008), pp. 4846–4851.
- [14] **Ingo Alig, Dirk Lellinger,** “Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments”. *Polymer* 49 (2008), pp. 1902- 1909.

- [15] **Ha-Da Bao, Zhao-Xia Guo, Jian Yu**, “Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites”. *Polymer* 49, 2008, pp. 3826–3831.
- [16] **Lei Liu and Jaime C. Grunlan**. “*Clay assisted dispersion of CNT in Conductive Epoxy Nanocomposites*”. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, pp. 2343–2348.
- [17] **Sethu M. Miriyala, Yeon Seok Kim, Lei Liu, Jaime C. Grunlan**. “Segregated Networks of Carbon Black in Poly(vinyl acetate) Latex: Influence of Clay on the Electrical and Mechanical Behavior”. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, pp. 2399–2409.
- [18] **Xiaowei Pei, Jingcheng Hao, and Weimin Liu**. “Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes-Polymer/Ag Hybrid Nanocomposites via Surface RAFT Polymerization”. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, pp. 2947-2952.
- [19] **Su P. Bao, Guo D. Liang, and Sie C. Tjong**. “*Positive Temperature Coefficient Effect of Polypropylene/Carbon Nanotube/Montmorillonite Hybrid Nanocomposites*”. *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, VOL. 8, NO. 6, NOVEMBER 2009.
- [20] **J.F. Feller, S. Bruzaud, Y. Grohens**. “Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite”. *Materials Letters*, 2004 N° 54, pp.739-745.
- [21] **G.D. Liang, S.P. Bao, S.C. Tjong**. “Microstructure and properties of polypropylene composites filled with silver and carbon nanotube nanoparticles prepared by melt-compounding”. *Materials Science and Engineering B* 142, 2007, pp. 55–61.
- [22] **V.S. Mironov, J.K. Kim, M. Park, S. Lim and W.K. Cho**. “*Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites*”, Volume 26, Issue 4, June 2007, pp. 547-555.