

## EFFECTO DE PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DEL MATERIAL REFORZADO DE HDPE/PPy

Aldo Patiño Reyes<sup>1</sup>, Alfredo Olarte Paredes<sup>1</sup>, René Salgado Delgado<sup>1\*</sup>, Areli Marlen Salgado Delgado<sup>1</sup>, Zully Vargas Galarza<sup>1</sup>, Edgar García Hernández<sup>1</sup>, Efraín Rubio Rosas<sup>2</sup>

1. Instituto Tecnológico de Zacatepec/División de Estudios de Posgrado e Investigación/Departamento Ingeniería Química y Bioquímica/Departamento de Metal Mecánica. Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec Morelos, México C.P.62780. Correo electrónico: [renesalgado@hotmail.com](mailto:renesalgado@hotmail.com)
2. Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Prolongación de la 24 Sur y Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel Puebla, Pue., México. C.P. 72570.

Recibido: Diciembre 2013; Aceptado: Enero 2014

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el umbral de percolación eléctrica de un material reforzado con polietileno de alta densidad (HDPE) y polipirrol (PPy). La caracterización eléctrica del material reforzado de HDPE/PPy se realizó por medio de efecto *Hall* y por técnica de *van der Pauw*. El estudio morfológico se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). El mezclado de los materiales se llevó a cabo por fusión directa y esfuerzos de cizalla, lo anterior se logra controlando la concentración de polipirrol entre el 10 al 40% dentro de la matriz polimérica de PE. Se obtuvo el umbral de percolación la cual demostró que el material reforzado presenta una resistividad de 37.000 a 3.500  $\Omega\text{cm}$  con concentraciones de 25 a 30% de PPy, respectivamente.

**Palabras claves:** Percolación, Polipirrol (PPy), Polietileno de alta densidad (HDPE)

### ABSTRACT

In this work we studied the threshold of electric percolation of a composite Polypyrrol (PPy) and high density polyethylene (HDPE). The electrical characterization of HDPE/PPy composite material was carried out using *Hall Effect* by *van der Pauw* technique and by scanning electron microscopy (SEM). The mixing of materials was carried out by direct fusion and efforts of shear controlling Polypyrrol concentration between 10 to 40% within the polymer matrix of HDPE. Using the percolation threshold is demonstrated that the compound has a resistivity of 37,000 to 3,500  $\Omega\text{cm}$  with concentrations of 25 to 30% of PPy respectively.

**Key Words:** Percolation, Polypyrrol(PPy), High density polyethylene (HDPE).

### INTRODUCCION

El interés en la producción de polímeros conductores de bajo costo y disponibilidad reside en la posibilidad de crear nuevos materiales reforzados con propiedad de sinergia y que puedan ser utilizados para una amplia gama de aplicaciones avanzadas y específicas. Un polímero es una macromolécula que resulta de la repetición de unidades monoméricas unidas covalentemente entre sí a lo largo de una cadena. El uso de cargas eléctricamente conductoras tales como polvos de metal, fibras [1–5], negro de carbono (CB) [6], o fibra de grafito [7,8] se han logrado dispersar en una matriz polimérica por encima del umbral de concentración lo cual conlleva a obtener un material con propiedades conductoras [1–11]. Las principales aplicaciones para polímeros eléctricamente conductores o materiales reforzados con esta propiedad, dependen la magnitud del

volumen de resistividad eléctrica [12–14]. El polipirrol (PPy) es un polímero conductor intrínseco [15] y prometedor debido a su estabilidad ambiental [16], la facilidad de síntesis y la conductividad eléctrica lograda que puede ser controlada cambiando el grado de dopaje. Los métodos basados en la dispersión de PPy en una matriz de polímero aislante han probado ser bastante eficientes debido a la posibilidad de combinar las propiedades reológicas y las propiedades mecánicas de la matriz de polímero con las propiedades del PPy [17]. Estos materiales se caracterizan normalmente por una transición de aislante a conductor, lo anterior se logra con una apropiada concentración de carga conductora (% en peso o fracción de volumen) lo cual es conocido como el punto de umbral de percolación. Las propiedades y el umbral de percolación de las mezclas de polímeros conductores dependen en gran medida de las condiciones de procesamiento, propiedades de la matriz, propiedades de la fase dispersa y también de las características del polímero conductor (forma de las partículas, orientación, relación de aspecto, su distribución y la dispersión en la matriz de polímero).

## PARTE EXPERIMENTAL

**Material.** Se utilizó polietileno de alta densidad (HDPE) Px20020–X, Temperatura de inyección de 160–190°C, densidad 0,9205 g·cm<sup>-3</sup>, índice de fluidez 2,0 g/10 min, de grupo *SOLQUIM*, polipirrol (PPy) conductividad de 10–50 S·cm<sup>-1</sup> de *Sigma–Aldrich* (CAS Numero 30604–81–0). Para el mezclado se utilizó la inyectora *Laboratory Mixing Molder* (LMM) con control de velocidad, se emplea un control PID de temperaturas 25–400°C, Prensa hidráulica con un control de temperatura (PID) y presión asistida de hasta 210 kg·cm<sup>-2</sup> (20,6 MPa). La caracterización fue realizada con un Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM–6010A. Se usó un multímetro *Steren* profesional MUL–600 intervalo de resistencia de 400 Ω a 40 MΩ. Para el análisis del efecto *Hall* y análisis de *van der Pauw* se usó el equipo *System MMR H–50*. El voltaje contra corriente se midió con una computadora con fuente programable de +100 V *Keytley* 230, un pico amperímetro *Keithley* 619 de 1x10<sup>-14</sup> a 10 amperios.

**Metodología.** Se tamizó el PPy usando una malla del número 100 y así obtener un tamaño de partícula uniforme, se mezcló el material por fusión directa en la inyectora LMM a una temperatura de 180° C, durante 10 min dentro de la inyectora controlando la velocidad de giro a 45 rpm. Posteriormente se obtuvo el material laminado en una prensa hidráulica a una presión asistida de 210 kg·cm<sup>-2</sup> (20,6 MPa), con una temperatura de 180° C (ver Figura 1).

Una vez que se obtienen los materiales reforzados, se tomaran lecturas preliminares de la resistencia eléctrica usando un multímetro, en diferentes áreas de la muestra. Lo que permite obtener una lectura preliminar de la resistencia de las muestras obtenidas, posteriormente se

realizaron mediciones de resistividad con mayor grado de confiabilidad en equipos de mayor sensibilidad. El material obtenido se cortó en piezas de menor tamaño, de  $5\text{ mm}^2$  y un espesor de  $100\ \mu\text{m}$ , se pintaron electrodos de plata en los ángulos de las muestras, necesarios para las mediciones en equipos con mayor precisión.

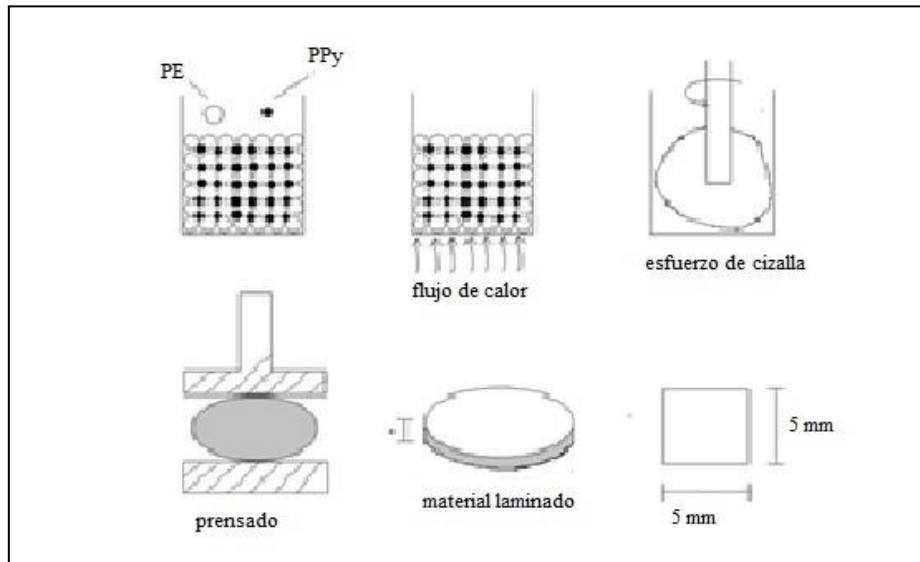


Figura 1. Proceso de obtención de las muestras de HDPE/PPy.

## CARACTERIZACION

**Mediciones eléctricas.** La resistividad eléctrica de una muestra puede ser determinada por el método de efecto *Hall* sugerido por *van der Pauw* y es independiente a la forma de la misma. El método consiste en pasar corriente entre dos contactos cualesquiera y medir la diferencia de potencial entre los dos; por ejemplo, se hace pasar una corriente entre los contactos 1 y 2 ( $I_{12}$ ) y se mide en  $V_{34}$  y después se hace pasar una corriente entre los contactos 1 y 4 ( $I_{23}$ ) y se mide  $V_{41}$  (ver figura 2).

La resistividad de la muestra se redujo considerablemente al aumentar el porcentaje en peso de PPy, este comportamiento resistivo puede observarse de forma gráfica en la Figura 3. Se realizó un ajuste de curva de los valores obtenidos de las mediciones de resistividad calculando la siguiente ecuación con un coeficiente de correlación del 99%:

$$\rho(w) = 4,93613 \times 10^9 e^{-0,47213w} + 77,22094 \quad (1)$$

$$R^2 = 0,9999$$

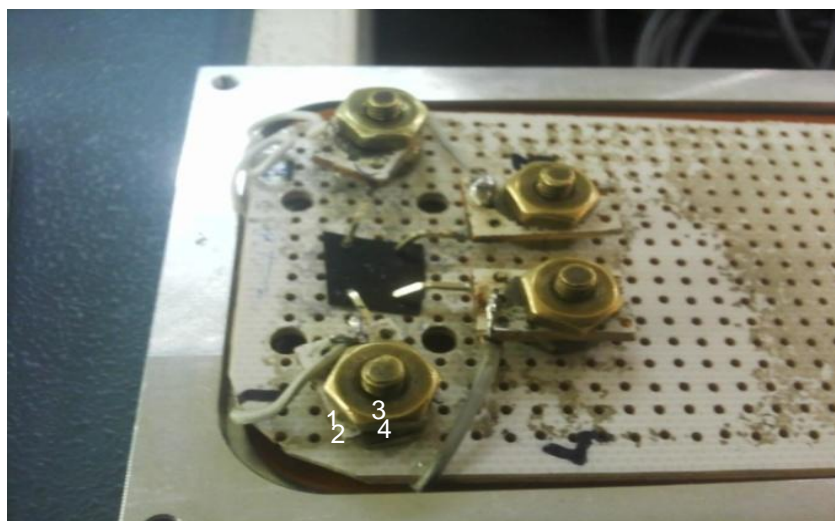


Figura 2. Procedimiento seguido para llevar a cabo en las mediciones de efecto Hall.

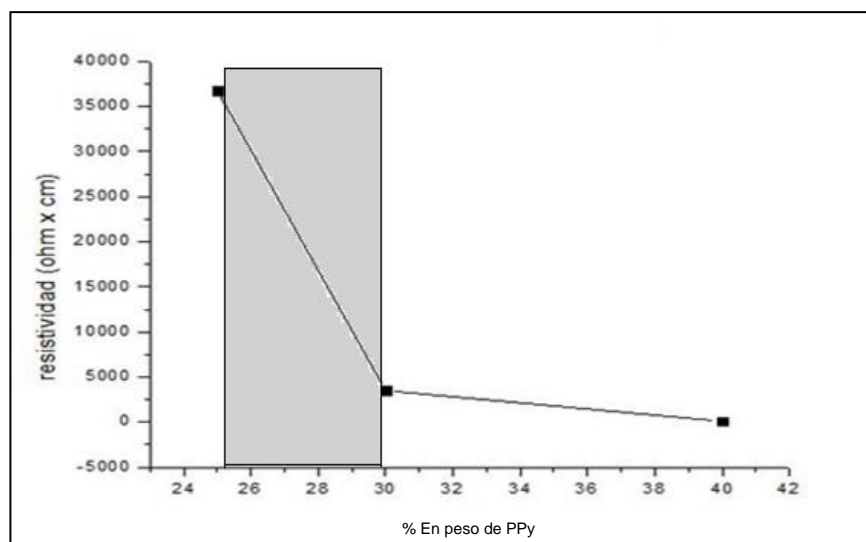


Figura 3. Representación de la resistividad de las muestras con HDPE/PPy en función del porcentaje en peso del PPy.

La ecuación sigue un comportamiento tal que se aproxima a los valores de la gráfica de resistividad mientras que el porcentaje en peso de PPy no supere el valor crítico de concentración ( $> 40\%$  PPy) (ver Figura 3). La gráfica de resistividad mostró que el umbral de percolación para una matriz de HDPE/PPy se encuentra en concentraciones de PPy que oscilan entre el 25 y el 30% en peso, la región sombreada en la Figura 3 indica este intervalo de porcentaje en peso en el que las muestras de HDPE/PPy sufren un cambio notable en sus características conductivas, pasando de un valor resistivo de 37.000 a 3.500  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Es importante indicar que el valor de resistividad del PPy puro es de 0,20  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Se realizaron mediciones de

corriente en función del voltaje con el propósito de conocer las características del flujo de corriente. Los resultados mostraron que las muestras tienen un comportamiento conductivo estable sin cambios abruptos con un modelo cubico y coeficiente de correlación 0,999 (ver la Figura 4).

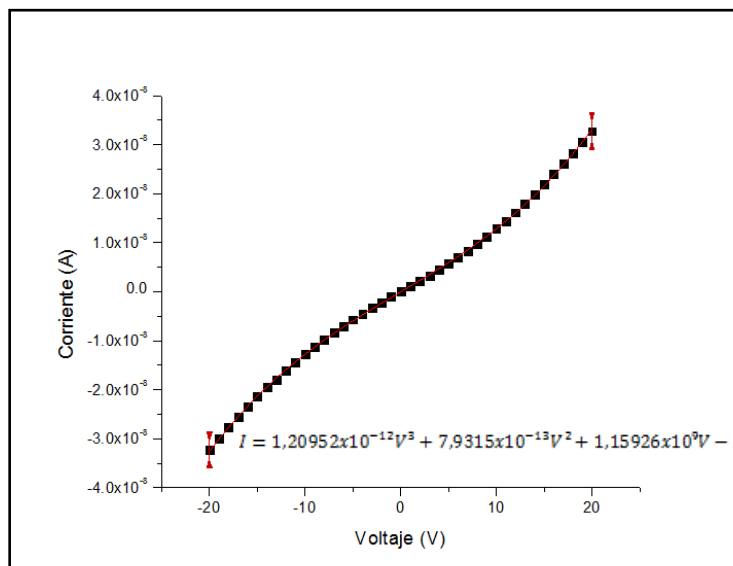


Figura 4. Respuesta del voltaje en función de la corriente HDPE/PPy (35% PPy).

**Microscopia electrónica de barrido (SEM).** Se usó el Microscopio electrónico de barrido (SEM) para obtener imágenes de la superficie de ruptura de los materiales obtenidos, de esta forma se pudo conocer el estado de la mezcla, encontrando que el PPy se mezcla de manera uniforme en la matriz de trabajo (HDPE), lo que formó segmentos de material conductor (Figura 5a y 5b).

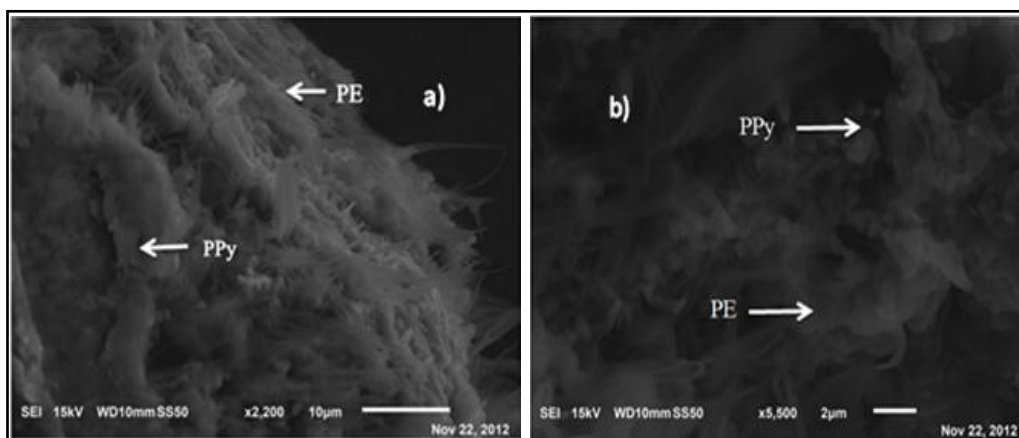


Figura 5. SEM de las muestras de HDPE/PPy a 40% de PPy: a) fractura, y b) superficie.

Se observa que en la muestra de 40% peso de PPy la carga se adhiere a la matriz de HDPE

segregándose dentro de la misma matriz lo que apoya la idea de las redes conductoras (Figura 5a). Aunque de igual forma se puede observar la distribución en la que la matriz envuelve a la carga conductora lo que podemos concluir en que la distribución se dio de forma homogénea en la Figura 5b.

### CONCLUSIONES.

Se encontró que los porcentajes más adecuados para preparar muestras de HDPE/PPy en la que generan resistividades eléctricas bajas están por encima del 30% peso de PPy demostrando tener el material un comportamiento conductivo estable. Por otro lado las micrografías SEM revelan la formación de redes conductoras en las muestras dentro del umbral de percolación. De igual forma se pueden observar pequeños agregados que se forman de PPy al aproximarse a la concentración crítica del porcentaje en peso de PPy del umbral de percolación. Estudios posteriores podrían revelar la influencia de concentraciones mayores a 40% peso de PPy sobre la resistividad y formación de agregados.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aharoni SMJ, *Appl. Phys.*, **43(5)**, 2463 (1972)
- [2] Bigg DM, *Polym. Eng. Sci.*, **19(1)**, 1188-1192 (1979)
- [3] Bhattacharya S K (editor) “*Metal Filled Polymers*”. New York, (USA) Marcel Dekker, 1986
- [4] S. Rimdusit (editor) “*Alloys and Composites of Polybenzoxazines, Engineering Materials*”, Springer Science Business Media Singapore, 2013
- [5] Huang JC. *Adv. Polym. Tech.*, **21(4)**, 299 (2010)
- [6] Sichel EK, Gittleman JJ, *J. Electronic Materials*, **11(4)**, 5712 (1982)
- [7] Zhang W, *J. Materials Science*, **42(10)**, 3408 (2007)
- [8] Ming W, Sun X, Su L, Shen J, Li J, Guo S, *Polymer.*, **53(7)**, 1602 (2012).
- [9] Zhang S. M., Lin L, Deng H, Gao X, Bilotti E, Peijs T, Zhang Q, Fu Q, *e-XPRESS Polymer Letters* **6(2)**, 159 (2012).
- [10] Abron K, Wahit M, Bahraeian S, *Scientific Research and Essays*, 6(30), 6285 (2011)
- [11] Lux F, *J. Mater. Sci.*, **28(2)**, 285 (1993)
- [12] Norman RH (editor) “*Conductive Rubbers and Plastics*”. Nueva York, Elsevier Publishing Company Ltd, 1970
- [13] Zhang C, Ma C-A, Wang P, Sumita M, *Carbon, Elsevier Ltd.* **43(12)** p. 2544 (2005)
- [14] Mesa F, *Rev. Col. Fís.*, **43(1)**, 175 (2011)
- [15] Yepes M, *J. Rev. Col. Fís.*, **43(1)**, 127 (2011)
- [16] Yuvaraj H, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **532(1)**, 488; *Ibid* **532(1)**, 175 (2010)
- [17] Singh RN “*Polypyrrole Composites: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Applications, Electropolymerization*”, Intech, 2011