

## PERCOLACIÓN, UNIVERSALIDAD Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NANOCOMPUESTOS POLÍMEROS/NANOTUBOS DE CARBÓN, PCL/PLA/NTC

Estrella Laredo<sup>1\*</sup>, Alfredo Bello<sup>1</sup>, Mario Grimau<sup>2</sup>, Defeng Wu<sup>3</sup>

1: Departamento de Física, Grupo FIMAC, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

2: Departamento de Ciencia de los Materiales Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

3: School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Jiangsu, China

\* e-mail: elaredo@usb.ve

## RESUMEN

El reforzamiento de la mezcla de polímeros biodegradables poli( $\epsilon$ -caprolactona)/polilactida, PCL/PLA 70/30 con nanotubos de carbón multi-pared, permite modificar y mejorar las propiedades mecánicas, dieléctricas y eléctricas de esos nanocompuestos; las concentraciones en peso de NTC,  $p$ , estudiadas variaron de 0 a 4% y el rango de frecuencia de  $10^{-3}$  a  $10^7$  Hz y variando la temperatura de 143 a 313 K. La morfología de la mezcla inmiscible es de tipo mar-isla y se pudo evidenciar que los NTC están excluidos de la fase minoritaria, PLA, y que además se colocan selectivamente en las interfases. La variación de la conductividad DC en función de  $p$  varía de 10 órdenes de magnitud a temperatura ambiente, evidenciando así que existe un mecanismo de percolación de los portadores de carga para una concentración crítica de 0.98% de NTC. Se determinaron los exponentes críticos, la existencia de tuneleo y la universalidad del comportamiento eléctrico de los nanocompuestos.

**Palabras Claves:** nanocompuestos, mezclas nanomodificadas, biopolímeros, percolación

## ABSTRACT

The reinforcement of the blend poly( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide, PCL/PLA, 70/30, with multiwall carbon nanotubes, leads to the improvement of the mechanical, dielectric and electrical properties of these nanocomposites; the CNT weight concentrations studied,  $p$ , ranged from 0 to 4% and the frequencies varied from  $10^{-3}$  to  $10^7$  Hz and temperatures from 143 up to 313 K. The sea-island morphology of the immiscible blend was observed together with the selective location of the CNT. The nanofiller was dispersed in the PCL phase, some of the CNT were selectively being located at the PLA interphase. The DC conductivity as a function of  $p$  varied 10 orders of magnitude at room temperature, thus evidencing the existence of a percolation mechanism for the charge carriers in the insulating matrix at a critical CNT concentration of 0.98%. The critical exponents, the tunneling among CNT not yet in physical contact, the behavior with temperature and the universality of the electrical behavior of the nanocomposites were also studied.

**Keywords:** nanocomposites, nanomodified blends, biopolymers, percolation

## 1. INTRODUCCIÓN

La sensibilización mundial hacia el deterioro ambiental ha promovido el estudio multi-disciplinario de materiales capaces de sustituir los polímeros derivados del petróleo por polímeros biodegradables como la poli( $\epsilon$ -caprolactona) que es termoplástico y biocompatible. Al mezclarla con un biopolímero como la polilactida, proveniente del maíz, que tiene un alto grado de biodegradabilidad y distintas propiedades mecánicas y eléctricas, se espera poder diseñar materiales que ofrezcan un rango más amplio de aplicaciones para la mezcla PCL/PLA [1]. Al reforzar esta mezcla aislante e inmiscible con nanotubos de carbono multipared, NTC, se obtienen nanocompósitos biodegradables con propiedades mecánicas mejoradas [2] y propiedades eléctricas y dieléctricas características de procesos de percolación para el transporte de carga.

## 2. MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

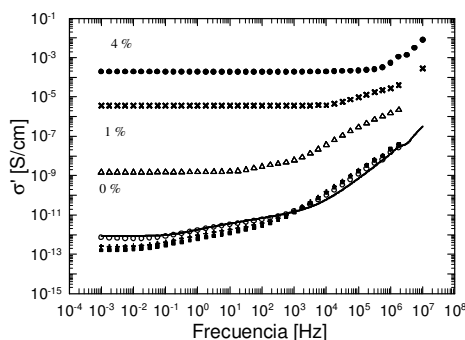
La PCL es un producto de Solvay Ltd Bélgica, (CAPA 6500,  $M_n = 50000$  g/mol). La polilactida proviene de Natural Works Co. Ltd. EE.UU (2002 D,  $M_n = 100000$  g/mol). El nanorelleno está formado por NTC multipared suministrados por Chengdu Organic Chemistry Co. Ltd., tienen un diámetro externo de 10 a 20 nm, interno de 5 a 10 nm y un largo de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . Son 95% puros y están funcionalizados con grupos  $-\text{COOH}$  en una concentración de 1 a 6%. La composición de la mezcla PCL/PLA es 70/30 en peso, y los nanocompósitos tienen concentraciones en peso de NTC,  $0 \leq p \leq 4\%$ . La mezcla fue realizada en un reómetro a 170  $^\circ\text{C}$  y 50 rpm

por 6 minutos y luego moldeadas en placas de 1 mm de espesor por compresión a 180°C. Estudios de difracción de rayos X ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) a ángulo grande se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro automático X'Pert-Pro de Panalytical. La conductividad y constante dieléctrica de los nanocompuestos se estudió en un espectrómetro dieléctrico de banda ancha, marca Novocontrol en un rango de frecuencia de  $10^{-3} \leq f \leq 10^7 \text{ Hz}$  y de temperatura de 143 a 313 K. De esta forma las muestras no alcanzaron la temperatura de fusión de las lamelas en la PCL.

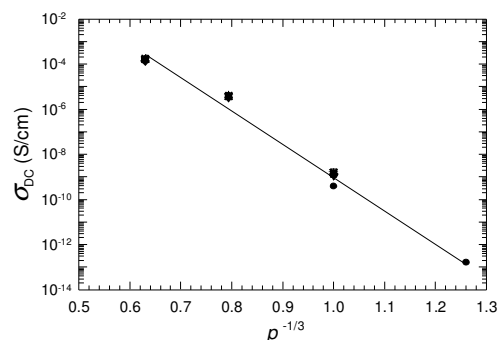
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de Difracción de Rayos X mostraron que la polilactida en la mezcla es 100% amorfa mientras que la PCL conserva su estructura cristalina (ortorrómbica  $P2_12_12_1$ ) y que el grado de cristalinidad es invariante con la concentración de NTC,  $X_{c-PCL} = (55 \pm 4) \%$ . Las micrografías por transmisión y por barrido mostraron que los NTC estaban dispersos en la fase mayoritaria, PCL, y algunos colocados en la interfase con la PLA lo que aumentó la adhesión de los 2 componentes. Las propiedades mecánicas mostraron unas mejoras sustanciales comparadas con las de la PCL pura.

La variación de la conductividad DC,  $\sigma_{DC}$ , muestra las características de un mecanismo de percolación de los portadores de carga con una concentración umbral de 0.98 % lo que asegura que existe una buena dispersión de los NTC carboxílicos en la PCL. Se determinó el exponente crítico de la ley de escalamiento como  $t = 2.2$  lo que está muy cerca del valor teórico computado por métodos de Monte Carlo para un cluster infinito tridimensional [3].



**Figura 1.** Variación de la conductividad vs. la frecuencia, a temperatura ambiente.



**Figura 2.** Evidencia de efecto túnel convencional a todas las temperaturas.

La variación de  $\sigma_{DC} \propto \exp(k\rho^{-1/3})$  graficada en la Fig. 2, demuestra la existencia de conducción por efecto túnel a través de NTC que todavía no están en contacto. Este efecto es independiente de la temperatura lo que indica que no hay variación con la temperatura de la barrera a franquear y que estamos en presencia de un efecto túnel convencional. Igualmente se demostró que estos nanocompuestos ternarios cumplen con la respuesta dinámica universal que se aplica a portadores iónicos o electrónicos en sólidos desordenados y que no depende de los detalles del desorden. Adicionalmente, se trazó la curva maestra que muestra la superposición frecuencia concentración en estos materiales.

### 4. AGRADECIMIENTOS

En este trabajo se han usado los equipos adquiridos con el financiamiento de FONACIT-Venezuela a los Proyectos G-2005-000776 y F-2005-000284, por lo que le expresamos nuestro agradecimiento.

### 5. REFERENCIAS

- [1]. Newman D., Laredo E., Bello A., Grillo A., Feijoo J. L., Müller A. J., *Macromolecules*, 2009; 42: 5219-5225.
- [2]. Wu D., Zhang Y., Zhang M., Yu W., *Biomacromolecules*, 2009; 10: 417-424.
- [3]. Laredo E., Grimau M., Bello A., Wu, D.F., Zhang Y.S., Lin D.P., *Biomacromolecules*, 2010; 11: 1330-1447.