



II CAIM 2010
Segundo Congreso Argentino
de Ingeniería Mecánica
San Juan - Noviembre 2010

Materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio modificada con polímeros conductores: Evaluación de propiedades mecánicas y eléctricas.

Viviana Miskovski ⁽¹⁾, Marcelo Alcoba ⁽¹⁾, Cesar Barbero ⁽²⁾ y María C. Miras ⁽²⁾

⁽¹⁾ *Laboratorio de Ensayo de Materiales - Facultad de Ingeniería*

⁽²⁾ *Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales
Universidad Nacional de Río Cuarto*

Ruta Nac. N°36 Km 601, Río Cuarto – Argentina

Tel: +54-3584676498 - E-mail: vmisko@ing.unrc.edu.ar

RESUMEN

Los polímeros eléctricamente conductores son polímeros orgánicos conjugados que presentan conductividad electrónica debido a la deslocalización de la carga. La polianilina (PANI) es uno de los más importantes

La PANI puede ser depositada como películas fuertemente adheridas, por polimerización in-situ de la anilina, en una gran variedad de sustratos. La deposición de PANI, en diferentes tipos de fibras conduce a nuevos materiales compuestos que se espera que tengan un uso potencial en varios campos. En la presente comunicación se describe el recubrimiento de fibras de vidrio (tipo E) con películas finas de PANI, por el método de polimerización in-situ.

Primeramente se investigan las propiedades de las películas y el espesor obtenido en distintas etapas de polimerización. Se analizan por espectroscopia infrarroja, microscopia óptica y de barrido y por medidas de conductividad, determinándose un aumento del espesor a medida que avanza la polimerización y un máximo de la conductividad en el máximo de la temperatura de polimerización

Las fibras de vidrio modificadas se utilizan posteriormente para preparar placas de materiales compuestos, con resinas poliéster como matriz. En esta etapa, se investiga el efecto del estado de protonación del polímero conductor sobre el curado de la resina. Se observa un aumento de la conductividad eléctrica de las placas por protonación del polímero con componentes de la resina. Las placas muestran conductividades razonables para aplicación en apantallamiento electromagnético y/o disipación de carga estática.

Por último, se analizan mediante ensayos de tracción las propiedades mecánicas de las placas de material compuesto con fibras modificadas. Se observa, que si bien la resistencia disminuye respecto a las placas obtenidas con fibras sin modificar, se logran valores aceptables de resistencia a la tracción.

Palabras Claves: Materiales compuestos, poliéster, fibra de vidrio, polímeros conductores, tracción.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros eléctricamente conductores son polímeros orgánicos conjugados que muestran conductividad electrónica debida a la deslocalización de la carga. Suelen ser denominados “metales sintéticos” ya que combinan las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros con las propiedades electrónicas de los metales y semiconductores [1]. Uno de los más importantes y ampliamente estudiados es la polianilina (PANI) [2], la cual existe en tres estados de oxidación bien definidos: leucoemeraldina, emeraldina y pernigranilina. La leucoemeraldina y la pernigranilina son las formas completamente reducida y totalmente oxidada respectivamente [3], mientras que la emeraldina es la forma semi-oxidada. La sal de emeraldina, de color verde, protonada, tiene conductividad semejante a la de un semiconductor y puede convertirse a emeraldina base azul, no conductora cuando se la trata con hidróxido de amonio. (Figura 1) [4].

La PANI puede depositarse como películas fuertemente adheridas en una variedad de sustratos por inmersión del sustrato en una solución acuosa ácida de anilina conteniendo un oxidante [5], es decir, polimerización in-situ [6]. La deposición de la PANI sobre materiales estructurales permite crear materiales con conductividad suficiente para aplicaciones tecnológicas [7].

En este trabajo se depositan películas finas de PANI sobre fibras de vidrio (tipo E) por el método de polimerización in-situ. Las fibras de vidrio modificadas se utilizan para preparar materiales compuestos con resinas poliéster como matriz. Se analiza el efecto del estado de protonación del polímero conductor sobre el curado de la resina y se investigan las características mecánicas y eléctricas de estos materiales mediante ensayos de tracción y medidas de conductividad. Las placas muestran valores de conductividad y resistencia a la tracción razonables para aplicación en apantallamiento electromagnético y/o disipación de carga estática.

Por último se realiza una comparación de los valores de resistencia a la tracción obtenidos en probetas de materiales compuestos preparados con fibras modificadas con ataque químico posterior respecto a las probetas no sometidas a ataque químico.

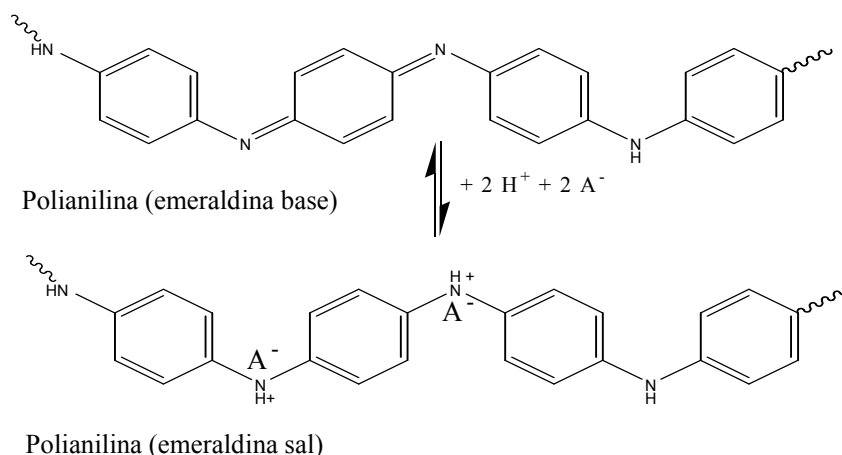


Figura 1. La sal de emeraldina se deprotona en medio alcalino a emeraldina base. A⁻ es un anión que compensa la carga (ej. cloruro).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de Películas In-situ

En un reactor de 106 mm de diámetro, 170 mm de profundidad y 1 L de capacidad, se polimerizó químicamente anilina 0,1M en medio ácido (HCl 1 M) por oxidación con persulfato de amonio 0,1M. La reacción se inició mezclando las soluciones de anilina y oxidante, termostatazando a 0°C. Se monitoreó el progreso de la reacción mediante el cambio de temperatura registrado con un termómetro digital.

En la primera etapa, antes de agregar la mezcla de reacción, se fijó una muestra de tela de fibra de vidrio de tamaño suficiente como para cortar dos tiras para la preparación de las probetas para tracción, las cuales se realizaron de dimensiones acordes a normas consultadas [8]. En la segunda etapa se fijaron muestras del tamaño exacto de las probetas con el fin de analizar diferencias en el ataque debido al corte de las muestras. Ambas se denominaron “protegidas” y “desprotegidas” respectivamente.

Todas las fibras fueron lavadas con HCl 1 M y luego introducidas en una solución de NH₄OH 0.1M. Todas las muestras fueron secadas en corriente de aire a 21 °C y se destinaron a la elaboración de placas de material compuesto.

2.2. Propiedades de las Películas

Se realizaron los espectros de absorción IR de las fibras de vidrio cubiertas con PANI, mediante un espectrómetro Nicolet Impact 400 y se determinó la morfología superficial de las mismas por microscopía óptica y de barrido.

Se midió la conductividad eléctrica de las muestras de fibra de vidrio a temperatura ambiente mediante el método de las cuatro puntas basado en el teorema de Van der Pauw [9]. Este método es particularmente útil para medir muestras muy pequeñas porque las dimensiones de la muestra y el espaciamiento de los contactos no es importante. Utiliza cuatro contactos separados en el límite de una muestra plana de forma arbitraria y se hicieron alrededor de la muestra un total de ocho mediciones. Los contactos en la muestra se hicieron con pintura de plata.

2.3. Producción de las Placas de Material Compuesto.

Se fabricaron placas de material compuesto utilizando dos telas de fibras de vidrio (tipo E) recubiertas con PANI como material de refuerzo en una matriz de resina poliéster comercial. Se mezcló resina poliéster insaturada con 12.5% v/v de monómero de estireno, 1% v/v de catalizador (MEEK) y 1% v/v de acelerador (sales de Co). Las fibras fueron colocadas sobre una placa plana recubierta previamente con desmoldante y la resina se colocó con pincel. Posteriormente las placas fueron secadas con aire forzado a una temperatura de 22 °C.

Para analizar la influencia que tiene el tiempo de permanencia de la fibra dentro del reactor en la resistencia de los materiales compuestos, se conformaron probetas con fibras extraídas a la máxima temperatura de polimerización y probetas con las fibras mantenidas en el reactor hasta lograr la polimerización completa.

Para analizar la resistencia que tienen las placas de material compuesto al ataque causado por bases, se realizó polimerización completa sobre una muestra de fibra y se la sumergió en NH₄OH. Luego se fueron retirando porciones de iguales dimensiones de la misma durante 7 días. Al finalizar la experiencia se realizó un ensayo cualitativo del esfuerzo que requerían para romperlas, detectándose el tiempo a partir del cual la fibra recubierta era dañada por el NH₄OH. Para analizar si la resina protegía a las fibras modificadas del ataque causado por bases, se realizaron probetas, las cuales fueron sumergidas en NH₄OH por un período de tiempo mayor al que producía daño sobre la fibra sola.

Por último se realizaron probetas con las fibras protegidas y con las fibras desprotegidas. Algunas de ellas fueron sumergidas en NaOH 1M por distintos períodos de tiempo para analizar el grado de ataque que presentaban.

2.4. Ensayos de tracción.

A las distintas probetas preparadas se les realizó ensayos de tracción, con control de desplazamiento, en una máquina de ensayos estáticos y dinámicos Amsler Estor 3225, de 100 kN de capacidad máxima.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Polimerización de la anilina.

El perfil de temperatura obtenido en la polimerización de la anilina se observa en la Figura 2. Al inicio hay un período de inducción, donde la mezcla de reacción cambia de incolora a azul claro y su temperatura prácticamente no varía. A partir de allí la temperatura aumenta, y comienza a observarse polimerización oxidativa de la anilina. La mezcla de reacción se colorea a azul intenso a causa de la formación de pernigranilina. En la etapa final de polimerización, la temperatura alcanza el máximo valor y la mezcla se vuelve verde debido a la formación de emeraldina. A partir de allí la temperatura de la mezcla desciende lentamente.

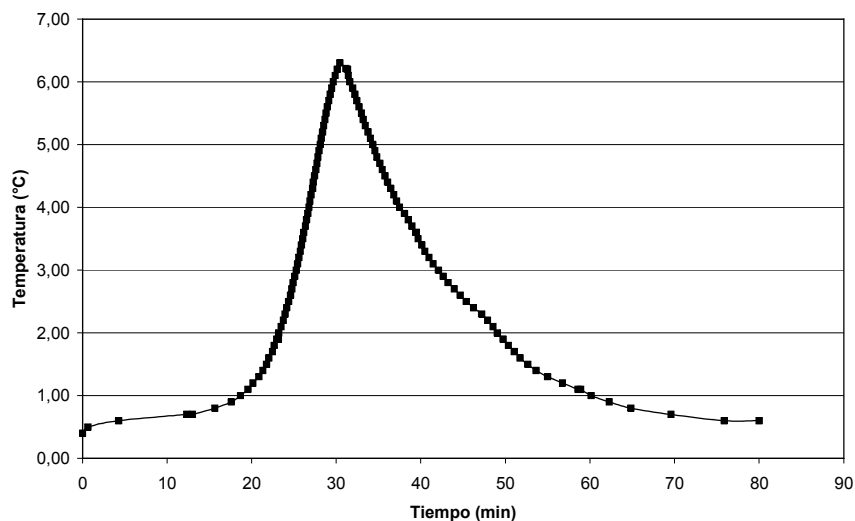


Figura 2. Perfil de temperatura durante la preparación de PANI.

3.2. Formación de la Película y propiedades.

Las fibras fueron analizadas por microscopía óptica y de barrido, notándose claramente el recubrimiento de las mismas y el aumento de dicho recubrimiento en función del tiempo de permanencia de las mismas en el reactor [10]. En la Figura 3 se observa la diferencia entre fibras retiradas en la etapa inicial de la reacción de polimerización y al finalizar la misma.

En la Figura 4 se muestran los espectros FTIR de PANI en polvo (estado base) y de la fibra recubierta con PANI. En este último espectro, obtenido por sustracción del espectro de la fibra sin recubrir de aquella recubierta con PANI, se pueden observar los picos característicos del polímero. De esta manera se confirma la naturaleza del depósito.

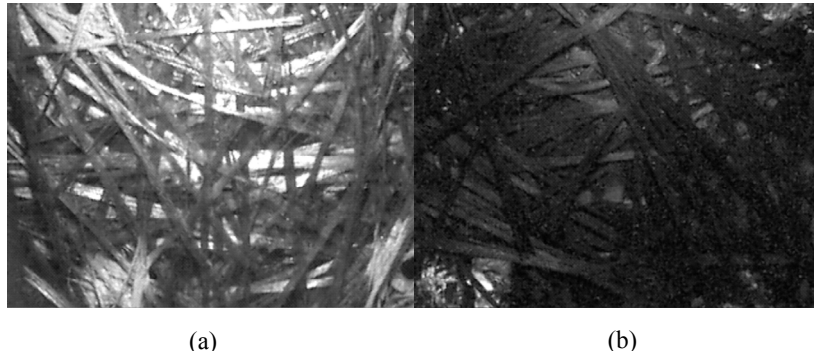


Figura 3. Fibras de vidrio recubiertas con PANI. (a) Extraída en la etapa inicial de la polimerización, (b) extraída al finalizar la polimerización.

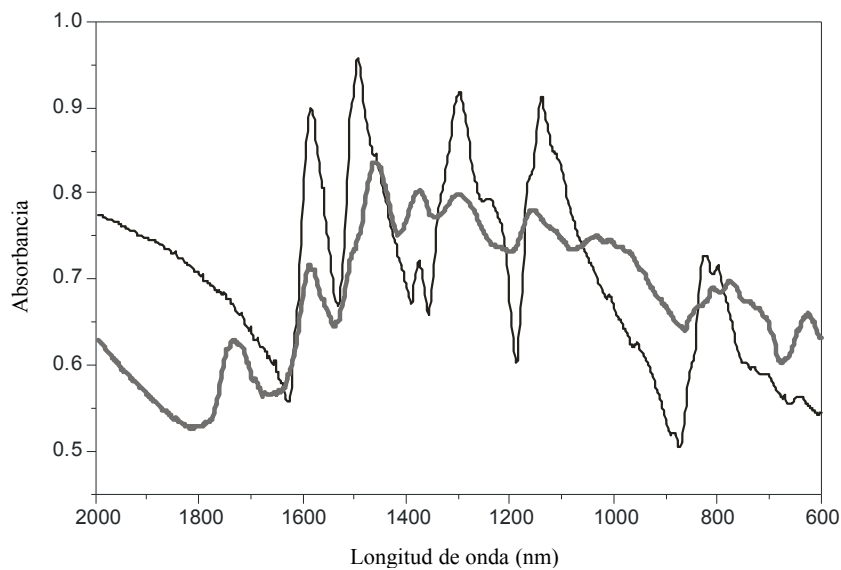


Figura 4. FTIR de PANI base (línea fina negra), y PANI sobre fibra (línea gruesa gris).

Los mayores valores de conductividad eléctrica se obtuvieron en las fibras de vidrio lavadas con HCl y sin resina [10]. En las placas que se prepararon con estas fibras de vidrio no pudo determinarse la conductividad, debido a que con las mismas no se obtuvo curado de la resina. En las placas preparadas con las fibras de vidrio cubiertas con PANI y colocadas en hidróxido de amonio, se observó conductividad debido a la protonación del polímero conductor con componentes de la resina.

3.3. Ensayos de Tracción

Se realizaron primero una serie de ensayos de tracción sobre probetas extraídas a la máxima temperatura de polimerización, comparando los valores obtenidos con probetas que sufrieron polimerización completa. Se tomaron curvas representativas de cada caso. Los resultados se muestran en la Figura 5a. Por otra parte se comparan los valores obtenidos en el ensayo de tracción de probetas convencionales con probetas que se sumergieron en NH_4OH . Los resultados se muestran en la Figura 5b.

Posteriormente se realizaron ensayos sobre las probetas protegidas y desprotegidas, sumergidas en NaOH 1M a distintos tiempos. Se encontró que la resistencia a la tracción disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición de las probetas en el álcalis, sin embargo no se encontró diferencia práctica entre las probetas protegidas y las desprotegidas, como puede verse en la Figura 6, a y b.

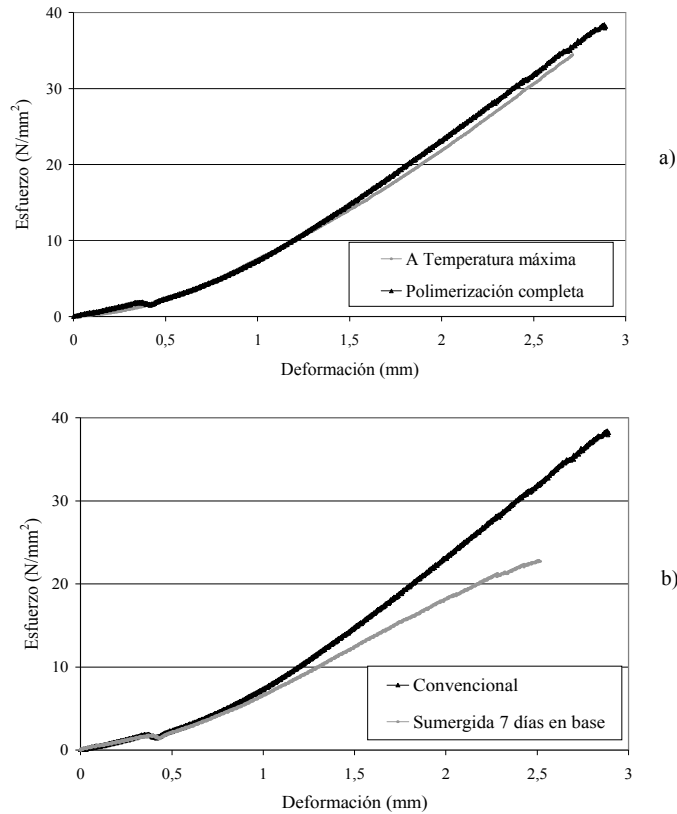


Figura 5. a) Ensayo de tracción sobre probetas con polimerización hasta temperatura máxima y con polimerización completa. b) Análisis del efecto producido por bases sobre las probetas.

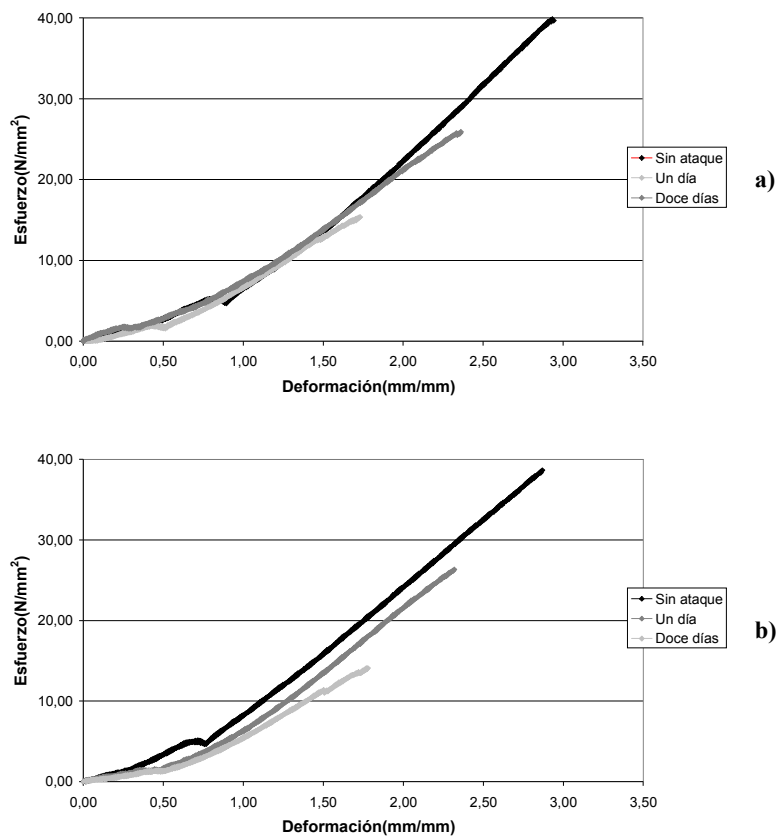


Figura 6. Ensayo de tracción sobre a) probetas protegidas. b) probetas desprotegidas

4. CONCLUSIONES

Es posible depositar polianilina sobre fibras de vidrio por polimerización in-situ y utilizarlas como refuerzo en materiales compuestos con matriz de resina, con polímeros conductores. Se observa que solo las fibras recubiertas de polianilina no dopada (base) permiten un curado efectivo de la resina, ya que la presencia del ácido inhibe su secado. Por otra parte, los componentes ácidos de la resina dopan las películas de polianilina obteniéndose resinas reforzadas con fibras conductoras.

El máximo de conductividad se obtiene en las fibras extraídas antes de la conversión total de anilina en polímero. A su vez, los valores de resistencia a la tracción de probetas cuyas fibras fueron extraídas a la máxima temperatura de polimerización son similares a los de probetas que sufrieron polimerización completa, con lo cual podemos obtener materiales compuestos con alta resistencia a la tracción y altos valores de conductividad, a pesar de que la polimerización sobre la fibra no sea completa.

Por otra parte, se observa que la resistencia a la tracción de los materiales compuestos no es afectada considerablemente cuando estos son atacados por bases. Sin embargo, no se observa una mayor resistencia al ataque por álcali, probablemente debido a la solubilidad de las sales en el medio de reacción. Una mejor respuesta podría obtenerse usando polielectrólitos como contraiones.

REFERENCIAS

- [1] J. Anand, S. Palaniappan and D. Sathyanarayana. "Conducting Polyaniline Blends and Composites". *Progress in Polymer Science*, Vol. 23 (1998), Issue 6, pp 993-1018.
- [2] Stejskal and I. Sapurina. (2005). "Polyaniline: Thin Films and Colloidal Dispersions (IUPAC Technical Report)". *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, 77 (2005), pp 815-826.
- [3] N. Gospodinova and L. Terlemezyan. "Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline". *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 8 (1998), pp 1443-1484.
- [4] J. Stejskal. "Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report)". *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, 74 (2002), pp 857-867.
- [5] A. Mac Diarmid and A. Epstein. "Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymer". *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88 (1989), pp 317-332.
- [6] I. Sapurina, A. Yu Osadchev, B. Volchek, M. Trchová, A. Riede and J. Stejskal. "In-situ Polymerized Polyaniline Films: 5. Brush-like Chain Ordering". *Synthetic Metals*, Vol. 129, Issue 1(2002), pp 29-37.
- [7] A. Malinauskas. "Chemical Deposition of Conducting Polymers". *Polymer*, 42 (2001), pp 3957-3972.
- [8] Norma ASTM D 3039M – 00. Método de prueba estandar para propiedades a la tracción de materiales compuestos de matriz polimérica.
- [9] J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes and J. Zemek. "In-situ Polymerized Polyaniline Films". *Synthetic Metals*, Volume 105 (1999), pp 195-202.
- [10] V. Miskovski, D. Acevedo, C. Barbero y M. Miras. "Materiales compuestos con refuerzos de fibra de vidrio modificada con polímeros conductores". *Anales SAM/CONAMET*, 2005, tópico 12, art. 285.
- [11] I. Sapurina, A. Riede and J. Stejskal. "In-situ Polymerized Polyaniline Films: 3. Film Formation". *Synthetic Metals*, Volume 123 (2001), pp 503-507.