



Acta Universitaria

ISSN: 0188-6266

actauniversitaria@ugto.mx

Universidad de Guanajuato

México

Salgado-Delgado, René; Olarte-Paredes, Alfredo; Salgado-Delgado, Areli M.; Vargas-Galarza, Zully; García-Hernández, Edgar; Rubio-Rosas, Efraín; López-Lara, Teresa; Hernández-Zaragoza, Juan B.

Caracterización eléctrica y térmica de un material compuesto de HDPE/PPy/CB/CNT

Acta Universitaria, vol. 26, núm. 2, marzo-abril, 2016, pp. 55-62

Universidad de Guanajuato

Guanajuato, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41645659007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

# Caracterización eléctrica y térmica de un material compuesto de HDPE/PPy/CB/CNT

## Electrical and thermal characterization of a composite material of HDPE/PPy/CB/CNT

René Salgado-Delgado\*, Alfredo Olarte-Paredes\*, Areli M. Salgado-Delgado\*, Zully Vargas-Galarza\*, Edgar García-Hernández\*, Efraín Rubio-Rosas\*\*, Teresa López-Lara\*\*\*, Juan B. Hernández-Zaragoza\*\*\*

### RESUMEN

El estudio de materiales compuestos ha tenido trascendencia fundamental en la investigación científica y en las aplicaciones tecnológicas, debido a sus distintas propiedades. Por esta razón, el presente trabajo tiene por objetivo describir la caracterización de las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales compuestos de polipirrol (PPy)/negro de humo (CB)/nanotubos de carbono (CNT) en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE). Las propiedades eléctricas de los materiales compuestos fueron estudiados por el método de Van der Pauw y corriente-temperatura, obteniendo resultados de la resistividad de hasta  $1.07\text{E}-01 \Omega\cdot\text{cm}$  para el material compuesto HDPE/PPy/CB/CNT. El estudio de espectroscopía de impedancia mostró que no existe retención de carga en el material, comportándose de manera similar como un semiconductor. El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) mostró un aumento de la resistividad térmica de los materiales compuestos conferida por la presencia de las cargas utilizadas. La morfología se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), observándose la distribución de la carga, formación de agregados y puentes conductores en el material compuesto.

### ABSTRACT

The study of composite materials has had a fundamental importance in scientific research and technological applications, due to their different properties. This paper aims to describe the characterization of thermal and electrical properties of the composite materials of polypyrrole (PPy)/carbon black (CB)/carbon nanotube (CNT) in a matrix of high density polyethylene (HDPE). The electrical properties of the composites were studied by the van der Pauw method and current-temperature. Obtained resistivity results were up to  $1.07\text{E}-01 \Omega\cdot\text{cm}$  for composite materials HDPE/PPy/CB/CNT. The impedance spectroscopy study showed that there is no charge retention material, behaving similarly as a semiconductor. Thermogravimetric analysis TGA showed increased thermal resistivity of the composites conferred by the presence of the fillers used. Morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM), showing the distribution of load, aggregate formation and conductors in the composite bridges.

Recibido: 9 de agosto de 2015  
 Aceptado: 14 de abril de 2016

#### Palabras clave:

Resistencia; materiales compuestos; redes eléctricas.

#### Keywords:

Resistance; composite materials; electricity grids.

#### Cómo citar:

Salgado-Delgado, R., Olarte-Paredes, A., Salgado-Delgado, A. M., Vargas-Galarza, Z., García-Hernández, E., Rubio-Rosas, E., López-Lara, T., & Hernández-Zaragoza, J. B. (2016). Caracterización eléctrica y térmica de un material compuesto de HDPE/PPy/CB/CNT. *Acta Universitaria*, 26(2), 55-62. doi: 10.15174/au.2016.980

### INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos funcionan como aislantes eléctricos debido a su alta resistividad eléctrica. Al adicionar una pequeña cantidad de carga eléctricamente conductora (polvo, partículas, escamas o fibras) en el polímero, se reporta una cierta disminución de la resistividad eléctrica de los materiales obtenidos. Una forma de mejorar la conductividad eléctrica de los materiales poliméricos consiste en incrementar la concentración de la carga eléctricamente conductora para así lograr la trayectoria conductora y, por ende, disminuir la resistividad (Rimdisut, Jubsilp & Tiptipakorn, 2013).

\* Departamento de Metal-Mecánica, Departamento Ingeniería Química y Bioquímica, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada Tecnológico núm. 27, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780. Tel.: (01 734) 1127203; fax: 01 (734) 343-41-41. Correo electrónico: renesalgado@hotmail.com; olarte.paredes@gmail.com; amsd\_2303@hotmail.com; zullyvag@hotmail.com; Luigy\_bustus@hotmail.com

\*\* Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología. Prolongación de la 24 Sur y Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, Puebla, Puebla, México, C.P. 72570. Correo electrónico: efrain.rubio@correo.buap.mx

\*\*\* División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro. Cerro de las Campanas s/n, Colonia Las Campanas, Querétaro, Qro., México, C.P. 76010. Correo electrónico: lolte@uaq.mx; jbhernandezzaragoza@gmail.com

Lo anterior implica lograr algunos cambios repentinos en el estado de dispersión de partículas conductoras, es decir, formación de agregados de partículas para formar redes que faciliten la conducción eléctrica a través de los materiales compuestos (Zhang, Dehghani-Sani & Blackburn, 2007). Diversas cargas carbonosas se han empleado en la producción de compuestos poliméricos para mejorar la conductividad eléctrica, propiedades mecánicas, así como para mantener el peso ligero y resistencia a la corrosión. La relación de carga es crucial para muchas propiedades, tales como propiedades eléctricas (Ai-Saleh & Sundararaj, 2010). Otros aspectos importantes a considerar, además de la conductividad de las cargas, son el tipo de relleno, tamaño, forma y orientación dentro de la matriz. Las diferentes alotropías de carbono (microestructuras) intervienen en la conductividad eléctrica de diferentes maneras (Farshidfar, Haddadi-Asl & Nazokdast, 2006).

Recientes estudios han reconocido a los nanotubos de carbono como un material con propiedades de sinergia. Entre estas propiedades se tiene su alta conductividad eléctrica y térmica, la cual ha despertado interés en el área de la electrónica y la comunicación. Las propiedades de los nanotubos pueden ser aprovechadas en materiales compuestos si están homogéneamente distribuidos dentro de la matriz polimérica (Spitalsky, Tasis, Papagelis & Galiotis, 2010). Por otro lado, el negro de humo (CB), siendo una forma amorfa de carbono con una estructura similar a grafito, ha sido utilizado en materiales compuestos con polímeros aislantes para su aplicación en la electrónica, como interruptores o resistencias debido a sus características de conducción eléctrica y propiedades dieléctricas (Shin & Kwon, 2011).

Uno de los polímeros sintetizados por el Hombre y que presenta propiedades semiconductoras es el polipirrol (PPy). Este polímero tiene propiedades especiales, tales como facilidad de sintetizarlo, alta flexibilidad en los procesos y buenas propiedades de estabilidad térmica y mecánicas (Schulz, Orgzall, Diez, Dietzel & Tauer, 2010).

Principalmente, uno de los problemas clave en relación con las posibles aplicaciones de polímeros electroactivos es su deficiente capacidad de procesamiento y la insuficiencia de las propiedades mecánicas, sobre todo en aplicaciones donde el material deba conformarse en forma de película. El enfoque más prometedor para la solución de este problema consiste en preparar un material compuesto (mezclas de materiales que utilizan polímeros termoplásticos convencionales) (Elyashevich *et al.*, 2003). El umbral de percolación del material compuesto de polietileno de alta densidad

(HDPE)/PPy ha sido reportado en trabajos previos, donde se encontró que los porcentajes adecuados para preparar muestras de HDPE/PPy en la que se generen resistividades eléctricas bajas están en un umbral de percolación eléctrica del 30% - 40% en peso de PPy, demostrando tener el material un comportamiento conductivo estable (Patiño *et al.*, 2014).

Existen cuatro métodos comúnmente utilizados para la incorporación de partículas de cargas conductoras a una matriz polimérica: mezcla directa, polimerización *in situ*, método de disolución y procesamiento en estado fundido (Tang, Santare & Advani, 2003). El proceso de mezcla en estado fundido se utiliza, generalmente, para dispersar partículas conductoras en una matriz polimérica. Es importante señalar que para lograr un alto nivel de conductividad eléctrica deberá existir una trayectoria conductora continua, en la cual debe lograrse una concentración crítica de partículas de cargas conductoras. La dispersión de cargas es considerada la etapa más importante en la preparación de polímeros conductores. Las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los materiales compuestos dependerán del tipo de carga, tamaño y orientación dentro de la matriz y la sinergia de propiedades lograda. Se ha reportado que diferentes formas de carbono (microestructuras) intervienen en la conductividad eléctrica de diferentes maneras (Huang, 2002; Zhang *et al.*, 2007).

La resistividad eléctrica de un material describe de manera cuantitativa cómo un material resiste el flujo de la electricidad. Para estudiar la resistividad de los materiales compuestos se ha empleado la técnica de medición de los cuatro puntos (técnica de Van der Pauw). Esta técnica presenta como ventaja el empleo de muestras pequeñas y, por lo tanto, más homogénea, sin una geometría determinada, necesitando solo cuatro contactos. Debido a lo anterior, nuestras muestras se ajustan a este tipo de técnica de medición (Vigil, Martel & Picquart, 2008; Webster, 1999).

Para una corriente ( $I$ ), el efecto de la temperatura sobre el flujo que pasa de un punto a otro debe adquirir lo mínimo de energía (energía de activación) para la transferencia de electrones entre los electrodos. Para obtener este parámetro en función de la temperatura, en la literatura se manejan intervalos de temperatura que van de 80 K a 300 K. La ecuación (1) expresa que  $E$  es la energía de activación,  $k$  constante de Boltzmann's e  $I$  es la corriente que pasa a través del material compuesto (Grayson, 1999; Shen, Wang, Yang & Meng, 2011).

$$I = I_0 \exp(-E/kT). \quad (1)$$

La energía de activación es la energía necesaria para que los electrones puedan saltar de un electrodo a otro. La excitación electrónica de esta energía permite que la conducción sea en dirección al espesor del material compuesto. Este fenómeno es común en la activación de la conducción eléctrica de los materiales compuestos con una matriz aislante y una carga eléctricamente conductora.

Sobre la medición del volumen resistividad en los materiales compuestos, existe una energía de activación en el intervalo de 0.06 eV hasta 0.069 eV que ha sido descrito previamente para compuestos de matriz de polímero y fibra de carbono (Chung, 2001).

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) proporciona información acerca del proceso de degradación térmica (resistividad térmica) de las muestras analizadas, además de las temperaturas en las que se producen reacciones que provocan un cambio en la masa del material. El análisis diferencial termogravimétrico (DTG) nos da una evidencia de las temperaturas máximas de degradación de las etapas técnicas expuestas. La mejora de la estabilidad térmica de los conductores se explica por las múltiples interacciones  $\pi$ - $\pi$  de las cadenas del polímero conductor. En el caso del negro de humo (CB) y los nanotubos de carbono (CNT), los responsables de las propiedades térmicas son los anillos de su estructura y los iones dopantes. Los CNT son relativamente estables y no muestran una descomposición dramática, siendo aproximadamente del 15%.

## EXPERIMENTAL

Con el propósito de aumentar la eficiencia de conducción del material compuesto, se ha propuesto utilizar polipirrol (PPy), aprovechando sus propiedades semiconductoras, generando una mezcla cuaternaria de HDPE/CNT/CB/PPy.

### Materiales y equipo

#### Caracterización

Se utilizó como matriz polimérica polietileno de alta densidad (HDPE: temperatura de inyección de 160 °C - 190 °C y temperatura en el dado a 170 °C - 190 °C,  $\rho = 0.9205 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez 2.0 g/10 min, de grupo SOLQUIM). Como cargas conductoras, nanotubos de carbono multipared (CNT: Sigma-Aldrich, CAS: 308068-56-6, con un diámetro de 110 nm - 170 nm, longitud de 5  $\mu\text{m}$  - 9  $\mu\text{m}$ ); negro de humo (CB: de quí-

mica MEYER con un área superficial de 85 m<sup>2</sup>/g, 5% de humedad); polipirrol (PPy: conductividad de 10 S/cm - 50 S/cm de Sigma-Aldrich. CAS: 30604-81-0).

La caracterización eléctrica por la técnica de Van der Pauw se realizó en un equipo Measurement System MMR H-5 a temperatura ambiente (25 °C), colocando contactos con pintura conductiva de plata con una micropunta cw2200mtp en cuatro sitios del material compuesto. Se realizaron tres repeticiones del análisis por medición con barridos de corriente continua de 1.00E-07A a 1.00E-02A. El análisis de corriente-temperatura se llevó a cabo en un equipo Criostato Janis CCS-400/202 con control de temperatura Lakeshore 331 con precisión de  $\pm 0.1 \text{ K}$ . Se empleó una fuente de voltaje programable Keithley modelo 230 con electrómetro/multímetro Keithley modelo 619, con lo que se obtuvo la energía de activación utilizando un intervalo de temperatura de 298 K a 11 K en un sistema criogénico, empleando dos puntos de contacto de plata. La espectroscopia de impedancia se realizó en un equipo Agilent 4396B 1 hz a 1 MGz, las mediciones se hicieron con el accesorio de impedancia, utilizando muestras de 25 mm<sup>2</sup> de tamaño. El análisis de TGA-DTG se realizó usando un equipo termogravimétrico TGA-DTA marca Netzsch instruments, modelo STA 449F3 Júpiter con crisol de alúmina y horno de SiC; se empleó una atmósfera inerte de nitrógeno, comenzando el análisis a temperatura ambiente (25 °C) con una rampa de calentamiento de 10.0 K/min hasta lograr 1073 K. La estabilidad térmica de los materiales es un importante aspecto a evaluar para considerar aplicaciones que refieren a exposiciones a temperaturas superiores a la ambiente. Para el estudio de la distribución de carga se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL, modelo JSM-6010A. Este análisis se utilizó al alto vacío, a 15 kV y 20 kV. Las muestras se fracturaron manualmente para examinar su superficie y sección transversal de los materiales obtenidos que contenían cargas carbonosas (CNT y CB) y el PPy dentro de la matriz de HDPE.

#### Preparación de la muestra

El PPy se sometió a un proceso de tamizado (Malla 100) para obtener un tamaño de partícula homogéneo. Se prepararon mezclas de HDPE y cargas conductoras en diferentes proporciones (tabla 1), empleando una inyectora marca Atlas LMM con capacidad de 1 g de muestra, a 180 °C, durante 10 min a 45 rpm. El producto obtenido de la inyectora se colocó en los moldes de una prensa hidráulica a 210 Kg/cm<sup>2</sup> de presión a 180 °C, con 5 s de prensado. Después del proceso de prensado, las muestras que se obtuvieron se enfriaron y cortaron en tamaños de 5 mm<sup>2</sup>  $\times$  5 mm<sup>2</sup>.

**Tabla 1.**  
Matriz de material compuesto.

| Muestra | HDPE (%wt) | PPy (%wt) | CB (%wt) | CNT (%wt) |
|---------|------------|-----------|----------|-----------|
| HDPE    | 100        | --        | --       | --        |
| M1      | 60         | 40        | --       | --        |
| M2      | 70         | --        | 30       | --        |
| M3      | 90         | --        | --       | 10        |
| M4      | 60         | 30        | --       | 10        |
| M5      | 50         | 40        | --       | 10        |
| M6      | 70         | --        | 20       | 10        |
| M7      | 60         | --        | 30       | 10        |
| M8      | 50         | 30        | 20       | --        |
| M9      | 40         | 40        | 20       | --        |
| M10     | 40         | 30        | 30       | --        |
| M11     | 30         | 40        | 30       | --        |
| M12     | 40         | 30        | 20       | 10        |
| M13     | 30         | 40        | 20       | 10        |
| M14     | 30         | 30        | 30       | 10        |
| M15     | 20         | 40        | 30       | 10        |

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 2.**  
Resistividad eléctrica (método de Van der Pauw).

| Muestra | Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|---------|-------------------------------------------|
| HDPE    | 1.00E + 15                                |
| M1      | 1.08E + 02                                |
| M2      | 4.48E + 01                                |
| M3      | 1.43E + 10                                |
| M4      | 4.59E + 00                                |
| M5      | 5.82E + 01                                |
| M6      | 4.17E + 01                                |
| M7      | 6.46E - 01                                |
| M8      | 1.10E + 00                                |
| M9      | 6.80E - 01                                |
| M10     | 1.20E + 00                                |
| M11     | 6.43E - 01                                |
| M12     | 5.67E - 01                                |
| M13     | 5.10E - 01                                |
| M14     | 4.02E - 01                                |
| M15     | 1.07E - 01                                |

Fuente: Elaboración propia.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de Van der Pauw. La resistividad de HDPE reportada en la literatura es de 1.00E 15  $\Omega \cdot \text{cm}$  caracterizado como un aislante (Hindermann & Ehrburger-Dolle, 2001). Las mezclas binarias (HDPE/PPy, HDPE/NTC y HDPE/CB) se obtuvieron resistividades en un

intervalo de 1.43E + 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  a 4.48E + 01  $\Omega \cdot \text{cm}$ , siendo estos valores menores a los que se reporta para el HDPE. Los resultados de estas tres mezclas evidencian la contribución de las cargas (usadas de manera independiente) en el aumento de la conductividad eléctrica comparado con el de la matriz pura (HDPE). Es importante señalar que en la muestra HDPE/CNT (M3), aunque evidencia una resistividad por debajo del HDPE, presenta la menor conductividad eléctrica de esta serie de mezclas, obteniendo 1.43E + 10  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Lo anterior es debido a que al presentar esta mezcla con solo carga conductiva de CNT, estos no han logrado mantener suficientemente los puentes conductores necesarios para disminuir aún más la resistividad eléctrica del material. En las mezclas ternarias de HDPE/PPy/NTC, HDPE/PPy/CB, HDPE/CB/NTC (M4 a M11) se emplean dos cargas conductoras a la vez, logrando resistividades en un intervalo de 5.82E + 01  $\Omega \cdot \text{cm}$  a 6.43E - 01  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Comparando las resistividades en las mezclas binarias con las ternarias, se pudo observar que existe un ligero decremento en la resistividad de los materiales M4 a M11. Es importante señalar que, aunque hay una ligera tendencia a la baja en la resistividad en las mezclas cuaternarias, estas no logran mantener los puentes conductores suficientes para lograr aumentar el flujo electrónico. Se puede observar que la presencia del PPy y CB en estas mezclas ayudan a un ligero decremento en la resistividad, lo cual no sucede cuando se introducen los CNT.

Sin embargo, las mezclas cuaternarias de HDPE/PPy/CB/CNT (M12 a M15) mostraron evidencia de un incremento de la conductividad eléctrica, favoreciendo una disminución de la resistividad de 5.67E-01  $\Omega \cdot \text{cm}$  a 1.07E - 01  $\Omega \cdot \text{cm}$ . M. Wen *et al.* (2012) y Shen *et al.* (2011) reportaron la presencia de redes conductoras y puentes conductores entre el CB y los CNT para mezclas binarias, lo cual generó dicha disminución de la resistividad.

En la figura 1 se observa el comportamiento de la resistividad de los materiales M1, M5, M11 y M15 en función de la concentración de las cargas en la matriz polimérica. Al comparar el resultado de M1 con M5, se pudo observar una disminución de la resistividad de aproximadamente un 50% para M5 (108 Omh cm a 58.2 Omh cm). Lo anterior se atribuye a la adición de un 10% en peso de CNT. De igual forma se presenta este efecto al comparar la resistividad de las muestras M11 y M15, donde la disminución de resistividad se da para M15, decreciendo a razón de seis veces el valor (0.643 Omh cm a 0.10668 Omh cm). Es importante

hacer notar que el CB contribuye también de manera significativa en la disminución de la resistividad, ya que al comparar M1 y M11 se puede observar una disminución de orden aproximado a 100 veces el resultado (108 Ohm cm a 0.643 Ohm cm).

Los agregados de CB, aunado a la distribución de CNT en la matriz polimérica, están generando puentes conductores que permiten a las mezclas cuaternarias arrojar resistividades eléctricas bajas.

Los datos de corriente *versus* temperatura fueron obtenidos en mediciones continuas. La formación de redes conductoras que forman los CNT bajaron la resistividad, mientras que las concentraciones más altas (PPy y CB) conducen los electrones a través de la formación de agregados (Sato-Green, 2007).

En la figura 2 se observa el resultado del comportamiento de  $\ln(I)$  frente a  $1/T$ . Dicho gráfico permite establecer los valores de la energía de activación para las muestras M13, M14 y M15 son  $1.70\text{E-}03$  eV,  $1.180\text{E-}04$  eV y  $1.35\text{E-}03$  eV, respectivamente. Se emplearon estas muestras en el análisis debido a que estas mezclas cuaternarias presentaron la menor resistividad eléctrica. Se observó que un incremento en la concentración de PPy en las muestras favorece el aumento de agregados y la formación de redes conductoras, lo que provocó un aumento de la energía de activación para las muestras M13 y M15.

En la figura 3 se observan los resultados del estudio de espectroscopía de impedancia (EI) para las muestras M1, M5, M11 y M15. En la figura 3a (M1) se observa en la zona de mediana frecuencia un pico, debido a la capacitancia por la presencia de un dieléctrico; de igual forma se observa un pico en la figura 3c (M11). Lo anterior no se observa en las figuras 3b y 3d (M5 y M15), evidenciando en estas la inexistencia del dieléctrico. La impedancia disminuye al aumentar la concentración del PPy, logrando un aumento de la conductividad. Esto se debe a la disminución de la retención de cargas, aumentando la conductividad eléctrica en las muestras y apreciándose más para M15 (Yavuz, Ram, Aldissi, Poddar & Srikanth, 2005). De la misma manera, se tiene reportado que los CNT proporcionan una conductividad electrónica más alta y forman redes conductoras (Liang *et al.*, 2012) entre las partículas de CB y/o de PPy, debido a los puentes electrónicos formados por los NC, proporcionando un camino para los electrones, ya que estos forman una especie de cortos circuitos, donde los electrones pasan para poder reducir la resistividad.

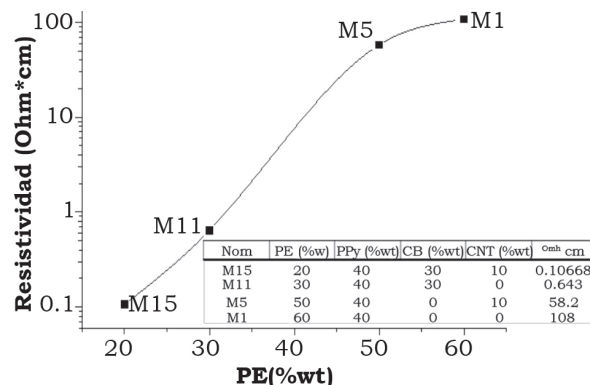


Figura 1. Análisis de efecto de la concentración de HDPE en la respuesta de resistividad eléctrica.

Fuente: Elaboración propia.

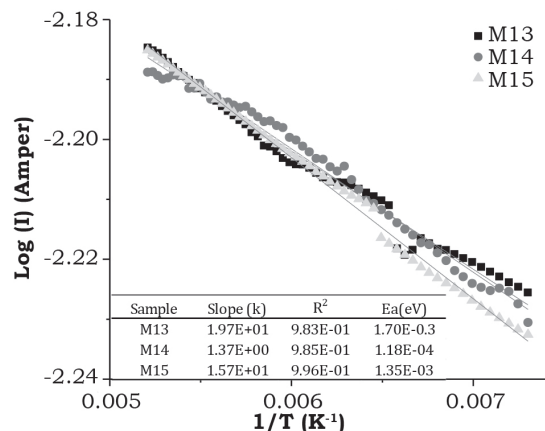


Figura 2. Respuesta de corriente vs. temperatura de los materiales compuestos de HDPE/PPy/CB/CNT de las muestras M13, M14 y M15.

Fuente: Elaboración propia.

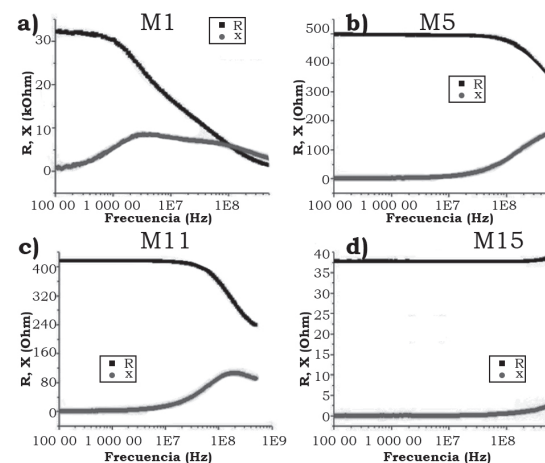


Figura 3. Resultados de análisis de impedancia (■ Z' real y ● Z'' imaginaria) (variación en las partes real e imaginaria de la impedancia-frecuencia a) M4, b) M8, c) M11 y d) M13).

Fuente: Elaboración propia.

En las figuras 4 y 5 se muestran los termogramas (TGA y DTG, respectivamente) de los materiales compuestos M1, M5, M11 y M15, donde se evidencian las etapas de degradación y estabilidad térmica de estos materiales. Los resultados demuestran que el PPy presenta dos etapas de degradación importantes: una a los 259.16 °C y otra a los 402.16 °C. Lo anterior coincide con lo descrito por Omastova, Podhradská, Prokes, Janigova & Stejskal (2003), quienes reportaron un intervalo de temperatura de degradación comenzado en 180 °C y terminado en 425 °C, considerando que esta etapa se debe a la dispersión de peso molecular del PPy.

El HDPE empleado como matriz polimérica presenta una temperatura máxima de degradación de 471.832 °C. Existe evidencia de que el PPy contribuyó con un incremento en la estabilidad térmica del HDPE, ya que al usar un 40% de peso de PPy la temperatura de descomposición de HDPE aumenta a 483.156 °C, logrando un aumento de unos 12 °C aproximadamente. Un incremento en la estabilidad térmica de la matriz polimérica al emplear cargas conductoras fue reportado también por Abron, Wahit & Bahraeian (2011). Por otro lado, al emplear CNT, los materiales compuestos (M5) y la temperatura de degradación se mantienen sin cambios, en relación con la muestra de HDPE sin cargas. Ello coincide con lo reportado por Sahoo, Jung, So & Cho (2007) y Zhang *et al.* (2011).

Es importante señalar que el empleo de NH en los materiales compuestos (M11) proporciona un ligero incremento en la estabilidad térmica del material, pasando de 483 °C para M1 a 485 °C para M11 (figura 5 y tabla 3). Lo anterior es debido a los agregados primarios generados por el CB y a su carácter amorfo, que favorecen a incrementar la estabilidad térmica (Elyashevich *et al.*, 2003).

En la tabla 2 se puede observar el concentrado de los resultados del análisis DTG, señalando las dos etapas de degradación y las temperaturas máximas para cada etapa en las muestras M1, M5, M11 y M15.

La morfología de los compuestos HDPE/PPy/CB/CNT fue analizada por microscopía electrónica de barrido. En figura 6 se observa la micrografía de la muestra M1 donde existe una distribución del PPy (señalado por flechas en la imagen) dentro de la matriz con cierta separación entre carga y carga, lo cual no permite la formación de contactos entre partículas conductoras,

y así lograr disminuir la resistividad a niveles más bajos. En la figura 7 se observa la micrografía de la muestra M5. Se puede advertir que existen interconexiones entre las cargas (PPy y CNT), formando puentes conductores y generando un cortocircuito dentro del material, aumentando la conductividad eléctrica (Shen *et al.*, 2011; Wen *et al.*, 2012). En la figura 8 se observa la micrografía de la muestra cuaternaria M15, donde se puede observar el mismo efecto, las partículas de CB, PPy y CNT forman puentes conductores dentro del material.

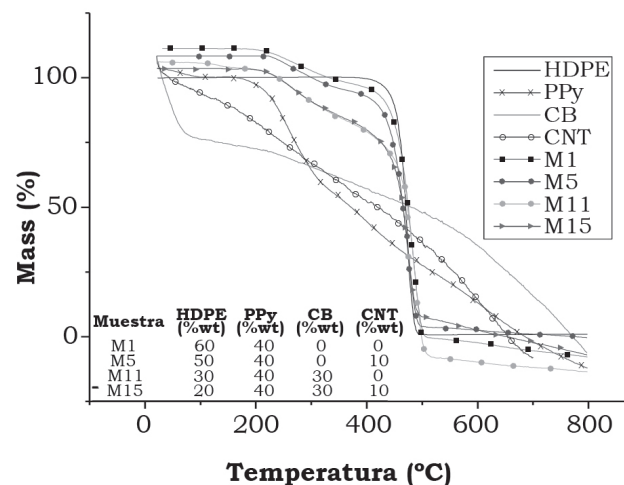


Figura 4. Análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras M1, M5, M11, M15, HDPE y PPy.  
Fuente: Elaboración propia.

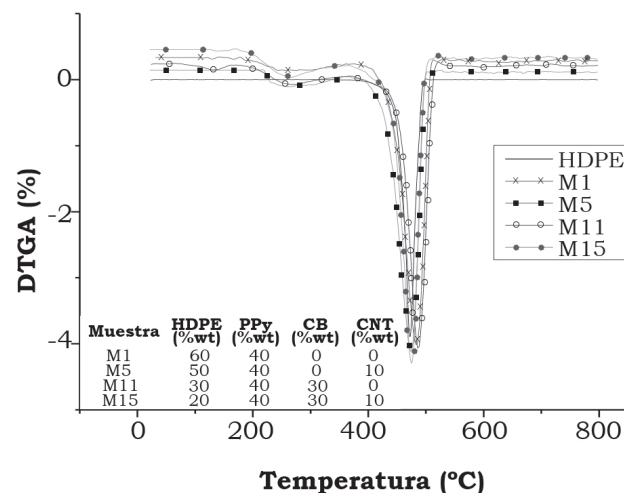
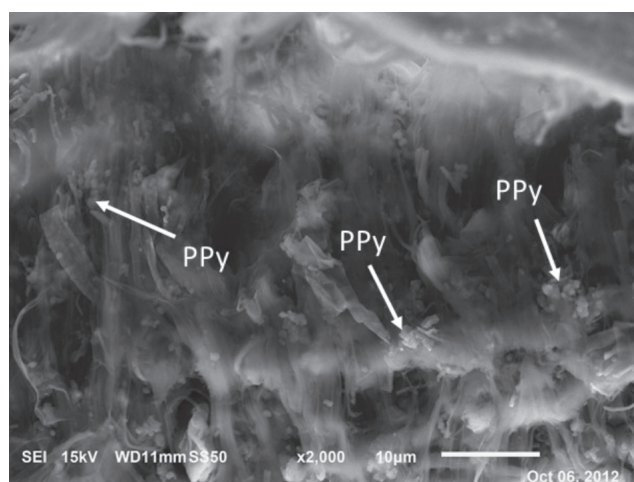


Figura 5. Análisis DTG de las muestras HDPE, PPy, M1, M5, M11 y M15  
Fuente: Elaboración propia.

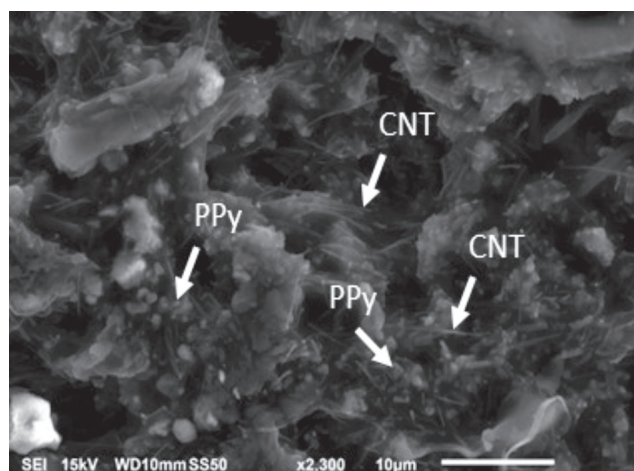
**Tabla 3.**  
Temperaturas de degradación.

| Muestra | Temperatura (°C) | Temperatura (°C) |
|---------|------------------|------------------|
| M1      | 257.152          | 483.156          |
| M5      | 268.335          | 473.335          |
| M11     | 267.820          | 485.665          |
| M15     | 263.385          | 473.385          |
| HDPE    | --               | 471.832          |
| PPy     | 259.160          | 402.160          |

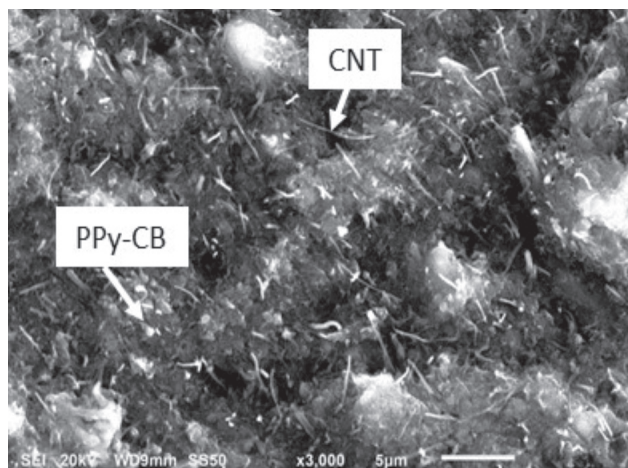
Fuente: Elaboración propia.



**Figura 6.** Micrografía (SEM) de PE con 40% PPy (M1).  
Fuente: Elaboración propia.



**Figura 7.** Micrografía (SEM) de PE con 40% PPy y 10% CNT (M5).  
Fuente: Elaboración propia.



**Figura 8.** Micrografía (SEM) de HDPE con 40% PPy, 30% CB, 10% CNT y la formación de agregados (M15).  
Fuente: Elaboración propia.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por el método de Van der Pauw muestran que el PPy, CB y CNT reducen la resistividad eléctrica del HDPE hasta 15 órdenes de magnitud (M15). Esto debido a que los CNT conforman puentes conductores, transportando los electrones a través de largas distancias (varios cientos de micrómetros), mejorando el contacto entre las partículas de CB y PPy. Esto se observó en la disminución de la energía de activación. En la espectroscopía de impedancia eléctrica se observa una disminución en la retención de cargas eléctricas, con lo cual se corrobora la formación de contactos entre las partículas de CB y PPy, formando las redes conductoras eléctricas (CNT). Ello también puede dar lugar a la formación de cortocircuitos en diferentes trayectorias. Confirmándolo en las micrografías SEM, revelaron redes interconectadas por puentes conductores en las muestras que contenían CNT, y las que no formaron redes con el rompimiento de los agregados de PPy y los agregados primarios de CB debido a la fuerza de cizallamiento en el mezclado. La resistividad térmica demostró cambios hasta en 13.8 °C para una muestra binaria (M11), al contrario de M15 que solo aumentó unos 1.55 °C, debido a que las nanopartículas separan las cadenas poliméricas disminuyendo la interacción entre estas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento otorgado (Proyecto: 4415.11-P),

a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el soporte técnico brindado.

## REFERENCIAS

- Abron, K., Wahit, M. U. B., & Bahraeian, S. (2011). A study on thermal and electrical properties of high density polyethylene/high density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite/polypyrrole blend. *Scientific Research and Essays*, 6(30), 6285-67292. doi: 10.5897/SRE11.1084
- Ai-Saleh, M. H., & Sundararaj, U. (2010). Processing-microstructure property relationship in conductive polymer nanocomposites. *Polymer*, 12(51), 2740-2747. doi: 10.1016/j.polymer.2010.03.022
- Chung, D. D. L. (2001). Thermal Analysis by Electrical Resistivity Measurement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65(1), 133-165. doi: 10.1023/A:1011584803863
- Elyashevich, G. K., Rosova, E. Y., Sidorovich, A. V., Kuryndin, I. S., Trchova, M., & Stejskal, J. (2003). The effect of a polypyrrole coating on the thermal stability of microporous polyethylene membranes. *European Polymer Journal*, 39(4), 647-654. doi: 10.1016/S0014-3057(02)00282-3
- Farshidfar, A., Haddadi-Asl, V., & Nazokdast, H. (2006). Electrical and Mechanical Properties Of Conductive Carbon Black/ Polyolefin Composites Mixed With Carbon Fiber. *Journal of ASTM International*, 3(10), 1-8. doi: 10.1520/JAI100431
- Grayson, M. (1999). Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of carbon-poly (methyl methacrylate) composites. *Materials Research Bulletin*, 34(4), 603-611. doi: 10.1016/S0025-5408(99)00043-4
- Huang, J. C. (2002). Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends. *Advances in Polymer Technology*, 21(4), 299-313. doi: 10.1002/adv.10025
- Hindermann, B. M., & Ehrburger-Dolle, F. (2001). Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect. *Carbon*, 39(3), 375-382. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00130-5
- Liang, X., Wen, Z., Liu, Y., Zhang, H., Jin, J., Wu, M., & Wu, X. (2012). A composite of sulfur and polypyrrole-multiwalled carbon combinatorial nanotube as cathode for Li/S battery. *Journal of Power Sources*, 206, 409-413. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.123
- Omastova, M., Podhradska, M., Prokes, J., Janigova, I., & Stejskal, J. (2003). Thermal ageing of conducting polymeric composites. *Polymer Degradation and Stability*, 82(2), 251-256. doi: 10.1016/S0141-3910(03)00218-0
- Patiño Reyes, A., Olarte Paredes, A., Salgado Delgado, R., Salgado Delgado, A. M., Vargas Galarza, Z., García Hernández, E., & Rubio Rosas, E. (2014). Efecto de percolación eléctrica del material reforzado de HDPE/PPy. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 15(3), 172-177.
- Rimdisut, S., Jubsilp, C., & Tiptipakorn, S. (2013). *Alloys and Composites of Polyzoxazines: Properties and Applications*. Engineering Materials. Springer: Singapore. doi: 10.1007/978-981-4451-76-5.
- Sahoo, N. G., Jung, Y. C., So, H. H., & Cho, J. W. (2007). Polypyrrole coated carbon nanotubes: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Synthetic Metals*, 157(8-9), 374-379. doi: 10.1016/j.synthmet.2007.04.006
- Sato-Green, K. (2007). *Transport Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composite Films* (Thesis Bachelor). Michigan University: USA.
- Schulz, B., Orgzall, I., Diez, I., Dietzel, B., & Tauer, K. (2010). Template mediated formation of shaped polypyrrole particles. *Journal of Physicochemical*, 354(1-3), 368-376. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.11.034
- Shen, L., Wang, F. Q., Yang, H., & Meng, Q. R. (2011). The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polymer Test*, 30(4), 442-448. doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.03.007
- Shin, S. G., & Kwon, I. K. (2011). Effect of Temperature on the Dielectric Properties of Carbon Black-Filled Polyethylene Matrix Composites below the Percolation Threshold. *Electron Materials Letter*, 7(3), 249-254. doi: 10.1007/s13391-011-0913-1
- Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galotis, C. (2010). Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 357-401. doi: 10.1016/j.prog-polymsci.2009.09.003
- Tang, W., Santare, M. H., & Advani, S. G. (2003). Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite Films. *Carbon*, 41(14), 2779-2785. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00387-7
- Vigil, O., Martel, A., & Picquart, M. (2008). *Física de semiconductores*. México: Trillas.
- Webster, J. B. (1999). *Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook: Spatial, Mechanical, Thermal, and Radiation Measurement* (1st ed). USA: CRC Press LLC. doi: 10.1201/b15474-74
- Wen, M., Sun, X., Su, L., Shen, J., Li, J., & Guo, S. (2012). The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion. *Polymer*, 53(7), 1602-1610. doi: 10.1016/j.polymer.2012.02.003
- Yavuz, Ö., Ram, M. K., Aldissi, M., Poddar, P., & Srikanth, H. (2005). Polypyrrole composites for shielding applications. *Synthetic Metals*, 151(3), 211-217. doi: 10.1016/j.synthmet.2005.05.011
- Zhang, B., Xu, Y., Zheng, Y., Dai, L., Zhang, M., Yang, J., Chen, Y., Chen, Y., Chen, X., & Zhou, J. (2011). A Facile Synthesis of Polypyrrole/Carbon Nanotube Composites with Ultrathin, Uniform and Thickness-Tunable Polypyrrole Shells. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1-9. doi: 10.1186/1556-276X-6-431
- Zhang, W., Dehghani-Sanij, A. A., & Blackburn, R. S. (2007). Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science*, 42(10), 3408-3418. doi: 10.1007/s10853-007-1688-5