

Polímeros conductores biobasados: Evaluación de par AESO/CB

Bio-based conductive polymers: AESO/CB pair evaluation

Mariana Bernard

Departamento de Electromecánica – Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco – Argentina
mbernard@sanfrancisco.utn.edu.ar

Franco Besso

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco – Argentina

María Laura Forte

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco - Argentina

Resumen

Los composites poliméricos constan de matrices poliméricas rellenas de partículas con capacidad eléctricamente conductora. Presentan valores de resistividad intermedia entre los conductores y los aislantes. Aquellos composites cuyas matrices poliméricas se obtienen a partir de fuentes renovables debido a la estructura molecular de los compuestos, potencian la interacción entre la matriz y el relleno, mejorando las capacidades conductoras del material obtenido y permitiendo a su vez el desarrollo de materiales con potencial de degradación. De entre las matrices posibles, el par aceite epoxidado-acrilado de soja (AESO)/negro de humo o *carbon black* (CB), permitió disminuir el umbral de percolación de partículas conductoras a valores tan bajos como el 1,2%. En el presente trabajo se reúnen teorías y avances en torno a las propiedades eléctricas de los polímeros semiconductores, específicamente en el par AESO/CB, y su capacidad sinérgica de interactuar físicamente a diferencia de otros pares conductores.

Palabras clave: composites poliméricos, AESO, Negro de humo, Resistividad.

Abstract

Polymeric composites are organic matrices filled with electrically conductive particles. They exhibit resistivity values between conductors and insulators. Composites whose polymeric matrices are obtained from renewable sources due to the molecular structure of its compounds, enhance the interaction between matrix and filler, enhancing the conductive capabilities of the material obtained and allowing the development of potentially degradable materials. From the possible matrices, the epoxy oil-soybean acrylate (AESO)/ carbon black (CB) pair reduced the percolation threshold of conductive particles to values as low as 1,2%. This work brings together theories and advances in the electrical properties of semiconducting polymers, specifically in the AESO/CB pair, and their synergistic capacity to interact physically unlike other conductive pairs.

Keywords: Polymer composites, AESO, Carbon Black, resistivity.

Introducción

Un polímero es una molécula en la cual se repiten en serie, una misma unidad estructural básica unidas por enlaces covalentes. Un polímero conductor es aquel que presenta capacidad para la conducción de corriente eléctrica. Existen compuestos que funcionan como rellenos para que estas propiedades aumenten o mejoren. Los compuestos poliméricos con CB, son atractivos debido a que el CB puede utilizarse para modificar las propiedades eléctricas y mecánicas de la matriz utilizada. El diseño de estas propiedades se determina mediante una correcta elección del par polímero-CB. El material conductor se distribuye aleatoriamente en la fase dieléctrica (matriz polimérica) y la conductividad de los compuestos se puede controlar y modificar en una amplia gama de resistividades variando la proporción de CB. Por lo tanto, es necesario conocer la relación que existe entre la resistividad de la muestra y la concentración de CB, lo que se logra de manera experimental (Flandin et al., 1999; Hernández-López & Viguera-Santiago, 2013).

Comúnmente se producen composites poliméricos conductores a partir de una amplia variedad de oleopolímeros. Una alternativa es utilizar una matriz proveniente de fuentes renovables como aceite de soja, linaza, girasol u otros, dando lugar a la obtención de polímeros biobasados. El prefijo “bio” describe a los materiales derivados de fuentes biológicas y que ofrecen nuevas oportunidades para el desarrollo de compuestos funcionales debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y abundancia natural. Sus propiedades mecánicas como flexibilidad y bajo peso específico, ayudaron a inspirar el desarrollo de componentes para electrónicos flexibles, implantables y de uso cotidiano con características amigables con el medio ambiente (Li et al., 2020). Otros campos de interés de la electrónica transitoria son, entre otros, los transistores de efecto sólido (FET), la biodetección y la actuación, la robótica, la recolección de energía y la fabricación de supercondensadores (Arnal et al., 2019; Cho et al., 2017). La utilización de polímeros de fuentes naturales se debe a las propiedades eléctricas, alcanzadas con un muy bajo umbral de percolación de partículas de carbono (Hernández-López et al., 2007). Cuando se combinan con otros materiales y partículas, muchas de las propiedades de estos compuestos pueden alterarse para satisfacer requisitos específicos, lo que da lugar a biocompuestos inteligentes (Al-Oqla & El-Shekeil, 2019).

Por lo descrito hasta aquí, los polímeros obtenidos a partir de fuentes renovables representan buenas perspectivas como candidatos para su uso en compuestos poliméricos conductores. Entre ellos, el aceite de soja contiene insaturaciones que pueden modificarse mediante reacciones químicas controladas para introducir grupos polimerizables, con lo que se logra obtener productos con propiedades particulares. Este trabajo reúne información respecto del comportamiento del aceite de soja epoxidado-acrilado (AESO) sobre las propiedades eléctricas de composites basados en AESO-CB.

Desarrollo

Los materiales electrónicos utilizan polímeros desde hace décadas, principalmente como dieléctricos. Estos polímeros se depositan en forma de láminas aislantes, como sustratos de circuitos impresos, o montaje de componentes. En estas aplicaciones, su baja conductividad toma preponderancia, así como su versatilidad y bajo costo. Sin embargo, surgen nuevas oportunidades entre los productos electrónicos, requiriendo compuestos que se diseñen específicamente para incrementar su conductividad. Así, en el campo de los polímeros conductores encontraremos dos grandes clasificaciones: polímeros intrínsecamente conductores y composites poliméricos.

Los primeros se desarrollaron en la década del '70 y en su arreglo molecular radica su capacidad conductora, ya que contienen estructuras del tipo conjugadas extendidas, con dobles enlaces, que mediante mecanismos de oxidación-reducción, permite la movilidad de electrones a lo largo de la cadena polimérica (Inzelt, 2012). Si la movilidad de los electrones resulta insuficiente, el polímero puede ser “dopado” mediante el agregado de elementos químicos diferentes a los de la estructura original, que alteran el perfil energético de las bandas conductoras. Estos materiales revolucionaron la industria de las baterías, el desarrollo de leds y otras aplicaciones electrónicas, mientras que resultan potencialmente interesantes en el campo de los biosensores y la biomimética (Li et al., 2020).

Por otro lado, los composites poliméricos con rellenos conductores son materiales que constan de una matriz polimérica de resistividad intermedia y que poseen una estructura molecular específica que permite la incorporación de un relleno conductor. El relleno involucra un material con buenas propiedades eléctricas y que

pueda alojarse en la matriz generando caminos de conducción, lo que le otorga al composite la posibilidad de funcionar como semiconductor. Las propiedades aditivas de este composite son inherentes al acoplamiento sinérgico entre las propiedades de la matriz y las de las partículas conductoras (Hernández-López & Viguera-Santiago, 2013). Los composites poliméricos conductores que muestran niveles de conductividad moderados, alcanzan diversas aplicaciones y son particularmente atractivos para ser utilizados como sensores electrónicos piezoresistivos, carcasas de equipos electrónicos con propiedades de descarga electrostática y apantallamiento electromagnético (Spahr et al., 2017). Este tipo de compuestos son los que se evalúan en este trabajo.

Los polímeros utilizados en la mayoría de las aplicaciones electrónicas tienen origen en la modificación de sustancias fósiles. Severos problemas ecológicos se asocian tanto a la síntesis de estos, como a los procesos de descarte de los artículos que los utilizan. El desarrollo del estilo de vida actual y la obsolescencia programada de múltiples dispositivos electrónicos, hacen que el recambio de equipos genere toneladas de desechos con un elevado costo de reciclaje, lo que en muchos países resulta en la acumulación de residuos altamente contaminantes. A raíz de esto, la ciencia de los materiales ha ido desarrollando diversas alternativas para introducir en el mercado polímeros altamente funcionales generados a partir de productos naturales y con mayor capacidad de degradación que los polímeros fósiles. En este aspecto, se evaluaron derivados de aceites vegetales para la generación de matrices, haciendo foco principalmente en las propiedades mecánicas. Sin embargo, algunos polímeros, debido específicamente a su estructura, tienen la capacidad de alojar e interactuar con partículas conductoras. Zhan y Wool (2010) estudiaron la conductividad eléctrica del AESO con el propósito de reemplazar resinas epoxi en la impresión de circuitos. Hernández López et al (2007), evaluaron las propiedades eléctricas del copolímero AESO-BMA con negro de carbón (CB) y la fracción crítica del CB seleccionado en esa matriz.

Teoría de la Percolación e Interacción con la matriz polimérica.

La teoría que sustenta el desarrollo de los composites poliméricos radica en la probabilidad de interacción entre las partículas conductoras. Conocida como “Teoría de la Percolación”, este modelo predice la probabilidad de la interconexión de la mínima cantidad de partículas que resultan necesarias para que en la matriz se establezcan caminos conductores, permitiendo el tránsito de electrones de una partícula a la otra (Figura 1a). Propone, además, que una mínima cantidad de partículas, conocida como “umbral de percolación” representa la concentración mínima de cargas a la cual se promueve un aumento importante de la conductividad (Figura 1b).

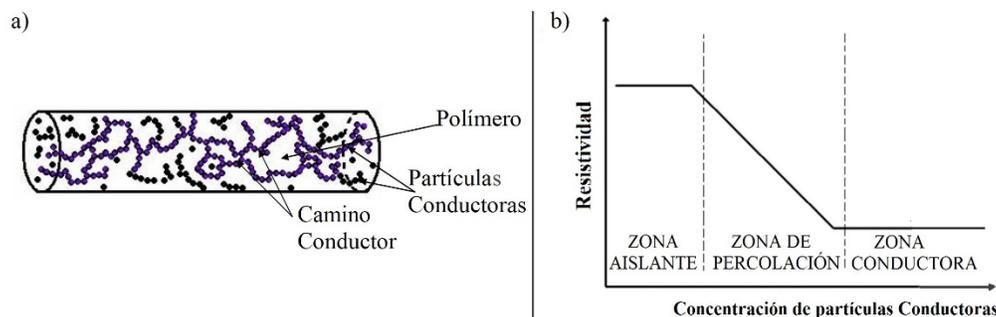


Figura 1 – a) Esquema de ubicación de las partículas según la Teoría de la Percolación; b) Diagrama de umbral de percolación (Navarrete Fontes, 2008).

La limitación de esta teoría radica en que no involucra la interacción de la matriz polimérica con la superficie de las partículas conductoras, ni tampoco cómo afecta esta al valor de la fracción crítica (Hernández-Lopez et al 2013). Por este motivo, se vuelve necesario estudiar cada par partícula/matriz en relación con el método de preparación y las propiedades conductoras adquiridas. En función de los distintos pares evaluados, se consideran ciertas tendencias en la selección de las parejas conductor-matriz. Es conocido que el método de dispersión de las partículas en la matriz resulta fundamental para el desarrollo de caminos de conducción, por lo cual aquellas características de la matriz que interfieran con la dispersión de las partículas atentarán contra la conductividad del sistema. Así, la viscosidad es uno de los aspectos más importantes, además del peso molecular y la relación entre la fracción amorfa/cristalina del polímero (Sumita et al., 2006). La superficie de las partículas conductoras puede interferir en

su propia dispersión, particularmente si resultan susceptibles de oxidación, lo que permitiría la interacción con la matriz (Hernández-López & Viguera-Santiago, 2013).

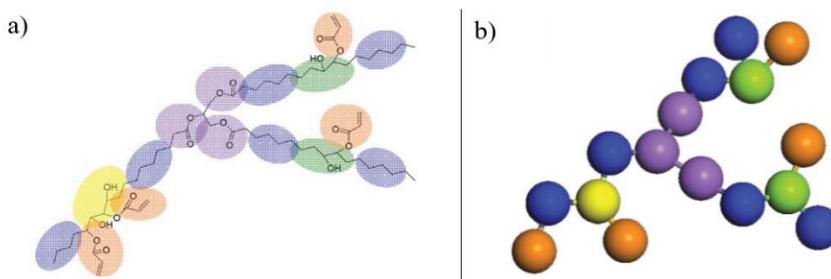
Relleno conductor

Los rellenos deben ser materiales inertes, de tamaño pequeño de partícula y buena conductividad. Las características de estos son las que determinarán en gran medida la capacidad conductora del composite polimérico del que forman parte. Abarcan desde metales particulados hasta partículas orgánicas. Entre las cargas conductoras más habitualmente utilizadas se destaca el uso del CB, una forma coloidal del carbón elemental, que puede encontrarse con tamaños de partículas entre 10 a 300 nm. Su composición varía entre un 97 y 99% de carbón.

La concentración de percolación del CB depende de muchos parámetros como la naturaleza física de la carga, la composición química de la superficie y las condiciones de procesamiento (Chodak & Krupa, 1999). Las partículas de CB tienen morfología principalmente esférica, con estructura gráfica y tamaño coloidal (Hernández-López et al., 2007). Tienen además la particularidad de formar agregados que pueden alcanzar tamaños de 500 nm, lo que influye en su estructura y puede interferir en su dispersión. Un CB que contenga grandes agregados y con considerables ramificaciones tiene alta estructura, lo que facilitará la dispersión debido a que las distancias entre los centros del agregado aumentan debilitando las fuerzas de atracción. Sin embargo, grandes espacios entre los agregados pueden incorporar mayor cantidad de resina e incrementar la viscosidad final del compuesto (Navarrete Fontes, 2008). La estructura del CB influye también en la conductividad, ya que aporta más ramificaciones para la transferencia del electrón a través de la resina. Una estructura menor implica que las distancias entre las partículas son pequeñas lo que incrementa la facilidad para la transferencia de electrones (Chodak & Krupa, 1999). Estudios de espectroscopía infrarroja de diversas muestras de CB con baja resistividad (Hernández-López et al., 2007), mostraron la presencia de grupos polares en la estructura, entre los que se destacan grupos hidroxilos (O-H) y carbonilos (C=O) debido a la presencia de ésteres, ácidos carboxílicos y quinonas, sin embargo, en aquellas muestras con menor resistividad la presencia de hidroxilos era mayoritaria.

Estructura de AESO

El AESO se obtiene por modificación química del aceite de soja (SO) por epoxidación con oxidantes fuertes mediante el mecanismo de Prileschajew. La posterior acrilación consiste en introducir al SO grupos acrilatos para producir un hidroxiéster (Bernard, 2020). La estructura de la molécula de AESO (Figura 2) y su posterior copolimerización, permite la formación de redes tridimensionales que presentan “huecos” donde pueden introducirse partículas de relleno.



En composites poliméricos con relleno de CB, la conductividad a menudo se incrementa cuanto menor es el tamaño de partícula. Las fuerzas de atracción entre agregados resultan mayores cuando las partículas son pequeñas, promoviendo la formación de una red mayor, lo que aumenta los contactos entre partículas e incrementa la conductividad (Spahr et al., 2017). La estructura química de la molécula de AESO presenta grupos con cargas polares que podrían influir en la interacción con las partículas conductoras. Este tipo de interacciones podrían deberse a la formación de puentes de hidrógeno entre las terminaciones hidroxilos y carboxilos del CB con las de AESO (Hernández-López & Viguera-Santiago, 2013). Esta capacidad de interacción que muestran ciertos oleopolímeros genera una disminución en el umbral de percolación del compuesto, sin embargo, el uso de AESO, permitió alcanzar

valores de umbral de percolación tan bajos como 1,2% en un sistema AESO-BMA/CB, algo que no se logró con otros tipos de oleopolímeros con grupos polares. Esto pareciera deberse a que el retículo tridimensional de AESO con la presencia de los grupos polares acrilatos, permiten caminos preferenciales para la dispersión y distribución de las partículas conductoras, disminuyendo la fracción crítica para alcanzar el umbral de percolación.

Propiedades eléctricas

Los composites AESO/CB presentan propiedades eléctricas particulares, que se cuantifican mediante la resistividad. La medición de resistividad (ρ) se relaciona con la resistencia del material, así como con sus dimensiones mediante la ecuación 1, donde A y L representan el área y espesor la probeta respectivamente.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (\text{Ecuación 1})$$

La resistividad se mide indirectamente mediante un volt-amperímetro en las superficies paralelas de una probeta de 1 cm de diámetro x 2 mm de espesor, aplicando bajas tensiones de corriente. Los valores de resistividad alcanzan $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ para muy bajas concentraciones de CB y caen abruptamente en el umbral de percolación hasta alcanzar valores de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, donde el material comienza a comportarse como un conductor eléctrico. En el umbral de percolación se produce un cambio en el estado de dispersión de las partículas, conformando la red conductora. La resistencia eléctrica total de un compuesto es la suma de todas las resistencias de los agregados, R_a , y de las resistencias entre agregados, R_e , de la red conductora (ecuación 2) y depende, más allá del umbral de percolación, de la microestructura y la superficie de la partícula, así como del tipo de polímero (Spahr et al., 2017).

$$R = \sum_{i=0}^n R_{a,j} + \sum_{i=1}^n R_{e,i} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Las características del polímero solo pueden afectar a la R_e de la ecuación 2, por lo cual, la distancia entre los agregados actúa directamente sobre el mecanismo de conducción. Las capas de polímero entre partículas de CB forman parte de un mecanismo de tunelización (Sichel et al., 1982) que disminuye la conductividad eléctrica. A raíz de esto, la resistividad eléctrica disminuye a medida que disminuye el espesor de la película de polímero entre partículas (Spahr et al., 2017). Otro parámetro importante es establecer el valor de constante dieléctrica (ϵ), medida por medio de un analizador de impedancia. Una mayor constante dieléctrica, en teoría disminuiría la fracción crítica del composite, sin embargo, en el caso de AESO/CB, se obtuvieron bajos valores de constante dieléctrica con un menor umbral de percolación en comparación con otro tipo de matrices semejantes (Hernández-López et al., 2007). Esta condición, ofrece la posibilidad de generar composites poliméricos con buenas propiedades mecánicas gracias a la baja concentración de partículas conductoras y adecuados valores de conductividad, ampliando el campo de aplicación hacia nuevos productos. Cabe destacar, por otro lado, que el uso de un composite AESO/CB se basa en la modificación de un producto natural, con lo que sus condiciones de degradabilidad son mayores respecto de los compuestos de origen fósil. Bernard (2020), encontró indicios de degradación en compuestos derivados de AESO en condiciones adecuadas por exposición *in vitro* a especies de hongos del género *Ascomycota*. Se supone que la incorporación de CB en la matriz de AESO no debiera interferir en la degradación del compuesto, sin embargo, no existen estudios al respecto.

Proyecciones

Los composites poliméricos conductores de AESO/CB muestran un rango de resistividad superficial de entre 10^1 y $10^6 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. Este nivel de resistividad ha abierto el campo de aplicación hacia los materiales de blindaje contra interferencias electromagnéticas, así como en interruptores, calentadores autolimitantes y materiales de protección permanente contra descargas electrostáticas. Pueden ser utilizados para el embalaje de productos electrónicos, bandejas, cintas transportadoras, carcasas, contenedores o mangueras para sustancias inflamables y suelos antiestáticos. Composites con resistividad inferiores a $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, se utilizan como blindaje de conductores en cables de alimentación, evitando la descarga parcial en la interfaz entre las capas de aislante y conductor, eliminando cualquier tensión de campo al homogeneizar el campo eléctrico alrededor del conductor (Spahr et al., 2017).

Conclusiones

Los composites poliméricos con relleno conductor de CB adquieren actualmente gran relevancia en el campo de la industria eléctrica/electrónica debido no solo a la posibilidad de reemplazar semiconductores inorgánicos sino también a que se genera la capacidad de producir materiales innovadores con resistividades diseñadas específicamente para el uso previsto. La producción de este tipo de compuestos partiendo de matrices poliméricas bio-basadas, como es el caso de AESO, deriva en el diseño de un producto con mayores posibilidades de degradación, condiciones de biocompatibilidad mejoradas y propiedades mecánicas adaptadas a las condiciones de uso, promoviendo el desarrollo de materiales más amigables con el medio ambiente, económicos y versátiles desde el punto de vista industrial. El par AESO/CB, debido a las particulares características estructurales de la molécula de AESO permite alcanzar buenas propiedades conductoras con un menor contenido de relleno en relación con otras matrices, lo que optimiza no solo el comportamiento eléctrico sino las características mecánicas del composite, diversificando su uso hacia innovadoras aplicaciones.

En el marco del PID MAUTNSF0007664 se desarrolla el estudio experimental de pares AESO-BMA/CB y AESO-St/CB con distintas concentraciones de partículas e inclusión de partículas metálicas. Los resultados experimentales de este proyecto complementan este *review* y serán objeto de futuras publicaciones.

Referencias

- Al-Oqla, F. M., & El-Shekeil, Y. (2019). Investigating and predicting the performance deteriorations and trends of polyurethane bio-composites for more realistic sustainable design possibilities. *Journal of Cleaner Production*, 222, 865–870.
- Arnal, A., Martínez-Domingo, C., Ogier, S., Terés, L., & Ramon. E., M. (2019). Monotype organic dual threshold voltage using different OTFT geometries. *Crystals*, 9, 333.
- Bernard, M. (2020). *Optimización del proceso de producción de materiales entrecruzados derivados de poliésteres insaturados a partir de aceites vegetales (soja)*. Facultad de Ciencias Químicas - UNC
- Cho, D. H., Kwon, O. E., Park, Y. S., Yu, B. G., Lee, J., Moon, J., Cho, H., Lee, H., & Cho, N. (2017). Flexible integrated OLED substrates prepared by printing and plating process. *Org Electronics*, 50, 170–176.
- Chodak, I., & Krupa, I. (1999). "Percolation effect" and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene. *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1457–1459.
- Flandin, L., Prasse, T., Schueler, R., Schulte, K., Bauhofer, W., & Cavaille, J. Y. (1999). Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(22), 14349–14355. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.14349>
- Hernández-López, S., & Viguera-Santiago, E. (2013). Acrylated-Epoxidized Soybean Oil-Based Polymers and Their Use in the Generation of Electrically Conductive Polymer Composites. In H. El-Shemy (Ed.), *Soybean BioActive Compounds* (IntechOpen, pp. 232–263). <https://doi.org/10.5772 / 45866>
- Hernández-López, S., Viguera-Santiago, E., Mercado-Posadas, J., & Sanchez-Mendieta, V. (2007). Electrical Properties of Acrylated Epoxidized Soybean Oil Polymers Based Composites. *AZoM.Com Pty Ltd*.
- Inzelt, G. (2012). Classification of Electrochemically Active Polymers. In *Conducting Polymers* (Springer, pp. 7–82). https://doi.org/10.1007/978-3-642-27621-7_2
- Li, X., Ding, C., Li, X., Yang, H., Liu, S., Wang, X., Zhang, L., Sun, Q., Liu, X., & Chen, J. (2020). Electronic

biopolymers: From molecular engineering to functional devices. *Chemical Eng Jr*, 397, 125499.

Navarrete Fontes, A. (2008). *Obtención de material compuesto de Ps-Nanopartículas de Nh y su efecto sobre las propiedades termomecánicas del SBR*. Cytel, CONACyT.

Sichel, E. K., Gittleman, J. I., & Sheng, P. (1982). Electrical properties of carbon-polymer composites. *Journal of Electronic Materials*, 11(4), 699–747. <https://doi.org/10.1007/BF02672392>

Spahr, M. E., Gilardi, R., & Bonacchi, D. e. (2017). Carbon Black for Electrically Conductive Polymer Applications. In R. Rothon (Ed.), *Fillers for polymer applications* (Springer, pp. 375–400). Springer International Publishing Switzerland 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_21-1

Sumita, M., Abe, H., Kayati, M., & Miyasaka, K. (2006). Efecto de la viscosidad de fusión y Tensión superficial de polímeros en el umbral de percolación de compuestos poliméricos rellenos de partículas conductoras. *Journal of Macromolecules Science*, 25, 171–184.

Xie, P., Liu, H., Qiu, S. J., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Lu, Z. Y., & Wu, S. P. (2014). Strategy of fabrication of controlled thermosetting gel based on soybean oil towards supercritical carbon dioxide foaming. *Green Chemistry*, 16(3), 1225–1235. <https://doi.org/10.1039/c3gc41506f>

Zhan, M., & Wool, R. P. (2010). Biobased Composite Resins Design for Electronic Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 3274–3283. <https://doi.org/10.1002/app>