

Síntesis *in situ* de copolímeros de acrilatos y MWCNT con propiedades termorresistivas

Sergio Antonio González-Ortiz^{1*}, Odilia Pérez-Camacho¹, Maricela García-Zamora¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd Enrique Reyna #140, 25294 Saltillo, Coahuila, México
*sergio.gonzalez.d22@ciqa.edu.mx

Resumen: El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero con propiedades mecánicas, térmicas y ópticas sobresalientes, el cual ha sido útil en infinidad de aplicaciones, sin embargo, su alta rigidez y fragilidad bajo ciertas condiciones lo limitan a diferentes áreas de la ciencia de los materiales, donde se requieren materiales flexibles y resistentes a la vez. Es bien conocido que los poliácrlatos con propiedades flexibles han sido obtenidos a partir de copolimerizaciones de metilmetacrilato (MMA) con otros comonómeros acrílicos como el n-butilacrilato (AB) y el metilacrilato (AM) los cuales confieren propiedades de flexibilidad y tenacidad, respectivamente al PMMA, conservando sus propiedades ópticas. Por otro lado, la incorporación de nanocargas de estructuras de carbono como los MWCNT, a este tipo de copolímeros de acrilatos ha sido poco reportada, a pesar de que los grupos acrilatos favorecen las dispersiones uniformes y homogéneas, donde a ciertas concentraciones las partículas pueden formar redes percolativas obteniendo propiedades de conductividad eléctrica. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una serie de nanocompuestos de terpolímeros de acrilatos P(MMA-AM-AB), obtenidos por el método de copolimerización *in situ* en presencia MWCNT, mediante radicales libres en solución de tolueno, utilizando AIBN como iniciador. Se estudiaron diferentes concentraciones molares iniciales de MMA, AM y AB, balanceando la concentración de nanopartículas (MWCNT), con la finalidad de obtener nanocompuestos homogéneos, flexibles y de alta resistencia. La incorporación de MWCNT entre 0.87 hasta 5.7 % en peso, en los terpolímeros P(MMA-AM-AB) con composiciones molares de (43:34:23) dio como resultado la obtención de materiales resistentes, semi-conductores, con propiedades termorresistivas.

Introducción.

Los sensores son dispositivos tecnológicos que tienen múltiples aplicaciones industriales, científicas y en la vida diaria. Su funcionamiento general consiste en la transducción de un estímulo externo a una señal medible. Entre los diferentes tipos de sensores, aquellos enfocados a tecnologías denominadas “wearables” pueden considerarse una innovación tecnológica ya que permiten monitorear estímulos humanos mientras son portados como prendas en el cuerpo huésped. Por lo general, estos dispositivos reciben un estímulo, e. g., deformación mecánica, cambios de temperatura, humedad y lo transforman en señales eléctricas. Una de las características deseables en estos sensores es que ofrezcan flexibilidad para adaptarse al cuerpo.

Así mismo, los sensores de nueva generación han mostrado potenciales aplicaciones en diferentes dispositivos como pieles

electrónicas,¹ y piezas de robótica², por lo que se debe procurar que sean materiales flexibles, altamente sensibles, con un intervalo de detección amplio y durabilidad pensada en el largo plazo.³

Entre los diferentes mecanismos de funcionamiento de estos sensores, resultan atractivos aquellos basados en los cambios en su resistencia eléctrica, los cuales son de tipo pasivo, es decir no requieren de alimentación externa de energía para generar una señal de respuesta. En esta categoría de sensores, se encuentran los sensores termorresistivos.⁴

La termorresistividad es un fenómeno de acoplamiento térmico-eléctrico que experimentan algunos materiales en los que su resistividad eléctrica cambia en función de la temperatura.⁵ Uno de los usos más comunes de estos materiales, es como termistores en sensores de temperatura. La nueva generación de materiales termorresisti-

vos están basados en materiales compuestos poliméricos con nanopartículas eléctricamente conductoras.⁶

En este trabajo se reportan las propiedades eléctricas y termorresistivas de un nanocompuesto basado en nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz polimérica compuesta por comonomeros de acrilatos.

Parte experimental.

Materiales. Para la síntesis de los nanocompuestos se utilizó metacrilato de metil, acrilato de butilo y acrilato de metilo, los tres con 99 % de pureza, azo-bis isobutironitrilo (AIBN) y tolueno, adquiridos en Sigma-Aldrich, como carga se utilizaron nanotubos de carbono multipared NC7000 provistos por Nanocyl.

Síntesis de los nanocompuestos. Los nanocompuestos de poliácridatos se obtuvieron mediante copolimerizaciones *in situ* con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono, usando la formulación de monómeros 50% mol de MMA y 25% mol de AB y AM. En un experimento típico, las nanopartículas se dispersaron en los monómeros acrílicos y solvente (tolueno), en un matraz de tres bocas usando un baño de ultrasonido con hielo por un periodo de 10 minutos. Posteriormente, se adicionó el AIBN como iniciador a una concentración de 0.5% molar con respecto a los monómeros. El sistema se desgasificó burbujeando la solución con Ar por 5 minutos y después se introdujo a un baño de aceite a 70 °C por 4 horas, agitando la mezcla a una velocidad de 500 rpm. Los nanocompuestos obtenidos se precipitaron vaciando el contenido del matraz en un vaso de precipitados con 400 ml de metanol, la mezcla se enfrió a -30 °C durante 30 minutos, después se decantó el metanol y el sólido se lavó dos veces con metanol limpio (400 ml). El copolímero se secó durante 16 horas a 60 °C, y posteriormente en una estufa de vacío a 70 °C por un periodo de 4 horas. La conversión se calculó relacionando la masa del copolímero obtenido con la masa total de comonomeros iniciales.

Evaluaciones eléctricas de los nanocompuestos. Los nanocompuestos

fueron cortados en trozos menores a 1 cm y puestos a secar en una estufa de vacío por 12 horas. Posterior a esto, cada material se procesó en una prensa phi con placas metálicas y un molde de probetas rectangulares de 36 mm x 12.8 mm x 3.2 mm a 160 °C y 5 ton de presión por 5 minutos.

La conductividad eléctrica se determinó usando un electrómetro Keysight B2987A, las probetas obtenidas se prepararon con dos electrodos de cobre fijados con una pintura conductora de carbono. Se analizaron 3 especímenes de dimensiones 36 mm x 3.2 mm x 12.8 mm por cada nanocompuesto.

Resultados y discusión.

La síntesis *in situ* de los nanocompuestos basados en MMA y otros acrilatos (AM y AB) se llevó a cabo con la finalidad de estudiar la dispersión de los MWCNT en las copolimerizaciones. El AM y el AB son comonomeros que imparten flexibilidad al PMMA, el cual es un material altamente rígido. Con el fin de estudiar el comportamiento termorresistivo de estos nanocompuestos, se probaron nanopartículas de MWCNT a diferentes concentraciones en la matriz polimérica basada en los comonomeros de MMA, AM y AB.

Propiedades químicas de los nanocompuestos de poliácridato con nanotubos de carbono.

Los copolímeros purificados y secos fueron analizados por RMN de ¹H con el fin de obtener la composición de monómeros incorporados al polímero. En la **Figura 1** se muestra a manera de ejemplo el espectro de RMN de ¹H del copolímero sin nanopartículas.

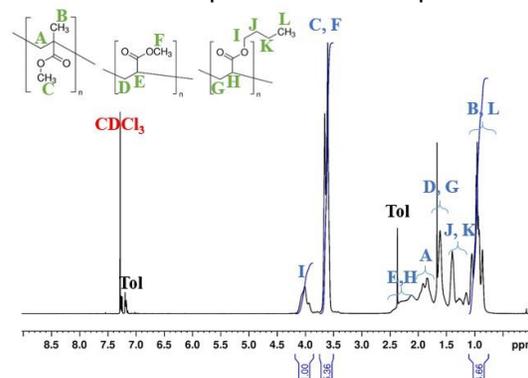


Figura 1. Espectro de RMN de ¹H del copolímero sin nanopartículas con composición inicial de 50/25/25 de MMA/AB/AM.

Todos los espectros son muy similares entre sí y las señales se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura.^{7,8}

La composición de los comonómeros en los copolímeros obtenidos se calculó de acuerdo al valor de las integrales de un protón de cada componente. Teniendo en cuenta que la integración de la señal en 4 ppm asignada al metileno CH₂-O del AB, se puede calcular por diferencia el valor correspondiente a los grupos metilo del PMMA con las señales entre 0.9 y 1.1 ppm asignadas como B y L, posteriormente, se calculó el valor de los protones del MA con la integración de los singuletes entre 3.5 y 3.7 ppm, asignados como C y F. Todas las copolimerizaciones *in situ* se llevaron a cabo a relaciones molares iniciales de (50:25:25) de MMA:AM:AB respectivamente. El % mol incorporado en los nanocompuestos determinado por RMN a diferentes concentraciones de MWCNT, se calculó como un promedio en (43:34:23) de MMA:AM:AB, respectivamente. Cabe señalar que los espectros de RMN de los nanocompuestos mostraron señales ensanchadas con el incremento de las nanopartículas, por lo cual se reporta un promedio en la incorporación de cada comonómero.

Propiedades térmicas de los nanocompuestos de poliacrilato con nanotubos de carbono.

La estabilidad térmica de los nanocompuestos, así como el porcentaje incorporado de MWCNT, se analizó mediante TGA, sometiendo las muestras a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700 °C. En la **tabla 2** se presentan los resultados de las temperaturas de descomposición y el % de incorporación de MWCNT para cada muestra. Se puede ver que la muestra del nanocompuesto con un 2.14 % en peso de MWCNT (TERR2) mostró la mayor estabilidad térmica, arriba de 400 °C, donde al incrementar el contenido de MWCNT hasta un 5.7 % en peso la T_d disminuyó a 381.4 °C. Lo anterior sugiere una mejor dispersión de las nanopartículas a concentraciones alrededor del 2 % en peso, donde probablemente arriba de este valor las nanopartículas se aglomeran generando

segregación de fases y disminución de la estabilidad térmica.

Tabla 2. Propiedades térmicas de los nanocompuestos de poliacrilato y MWCNT a diferentes concentraciones.

Muestra	MWCNT incorporados	T _d (°C)
TERR1	0.8665	373.9
TERR2	2.142	411.0
TERR3	2.765	379.3
TERR4	3.043	384.1
TERR5	4.063	382.0
TERR6	5.706	381.4

En la **Figura 2**, se presentan las curvas de TGA de los nanocompuestos, las cuales tienen un comportamiento similar, mostrando sólo una etapa de descomposición, a diferentes temperaturas, dónde arriba de los 380 °C los materiales se descomponen mostrando el fragmento lineal que corresponde al % de residuo en cada muestra.

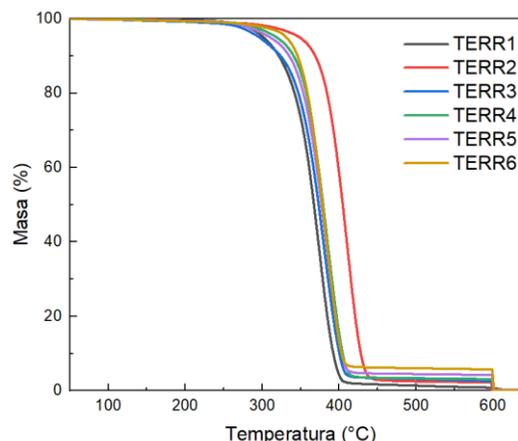


Figura 2. Curvas térmicas de TGA de los nanocompuestos.

Propiedades eléctricas de los nanocompuestos de poliacrilatos con MWCNT.

La evaluación de las propiedades eléctricas de los nanocompuestos de poliacrilatos con MWCNT, se realizó con el objetivo de confirmar si los nanocompuestos obtenidos poseen la conductividad necesaria para detectar y responder a cambios térmicos, lo que los hace adecuados para aplicaciones sensoriales.

En la **Tabla 3** se resumen los resultados de los valores promedio de resistividad (ρ_0), con-

ductividad (σ_0) y resistencia eléctrica (R) promedio, de los nanocompuestos, los cuales muestran un comportamiento típico de materiales con cargas conductoras, donde a mayor carga de nanotubos, la resistencia eléctrica disminuye. Cabe destacar que los valores de conductividad de las muestras se encuentran dentro del intervalo típico de conductividad para materiales semiconductores, el cual generalmente oscila entre 1×10^{-6} S/m y 1×10^4 S/m.⁹ Estos valores son comunes en los materiales utilizados en dispositivos termorresistivos, donde se requiere una conductividad eléctrica dentro del intervalo mencionado, para detectar y responder a cambios en la temperatura con precisión.

Tabla 3. Parámetros eléctricos de los nanocompuestos de poliacrilato y nanotubos a diferentes concentraciones.

Φ_M	σ_0 (S/M)	ρ_0 ($\Omega \cdot M$)	R (Ω)
0.8665	0.1811	5.554	3603.5
2.142	0.3512	2.994	1913.5
2.765	9.229	0.1090	70.57
3.043	9.413	0.1064	70.04
4.063	14.003	0.0730	48.61
5.706	46.274	0.0216	13.55

Los valores promedio de resistividad y conductividad eléctrica, con respecto a la fracción de masa de nanotubos de carbono de los nanocompuestos evaluados en probetas rectangulares de cada nanocompuesto, se grafican en la **Figura 3**. Como se observa en la figura, se confirma el comportamiento esperado: a mayor concentración de nanotubos, mayor es la conductividad eléctrica. Este fenómeno es consistente con el modelo de percolación, el cual supone la formación de una red conductora continua cuando la concentración de nanotubos alcanza un umbral crítico.^{10,11}

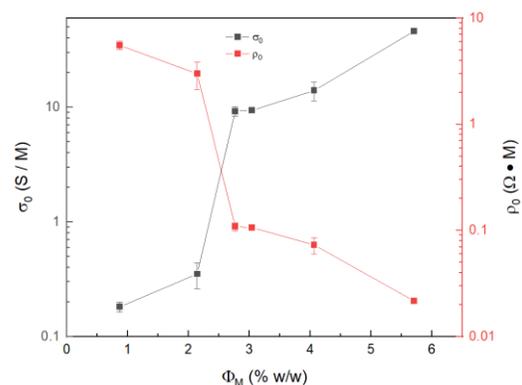


Figura 3. Gráfica de la conductividad y resistividad eléctrica promedio de los nanocompuestos de poliacrilato con respecto al contenido de nanotubos de carbono.

La **Figura 4** muestra la curva ajustada de la ley de la potencia para los nanocompuestos, derivada de los datos experimentales de conductividad en función de la fracción de masa de nanotubos de carbono. En este caso, el umbral crítico de percolación (ϕ_0) se determinó en un 1.728% de MWCNT, que corresponde al punto de concentración en que se forma una red conductora continua, por lo que se determinó evaluar las propiedades termorresistivas de los nanocompuestos cuya concentración de nanotubos es cercana al umbral crítico.

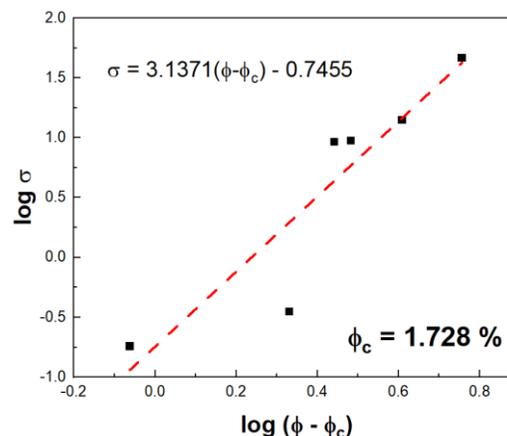


Figura 4. Relación entre datos experimentales de conductividad obtenidos de las probetas rectangulares (puntos negros) vs modelo teórico calculado a partir de ley de la potencia $\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t$ (línea punteada roja).

Propiedades termorresistivas de los nanocompuestos de poliacrilato con nanotubos de carbono.

Las propiedades termorresistivas de los nanocompuestos se evaluaron mediante ciclos térmicos con diferentes parámetros. Para la muestra TERR 1, se realizaron ciclos de 90 minutos que abarcaron un intervalo de temperaturas entre 0 °C y 60 °C. En el caso de la muestra TERR 2, los ciclos tuvieron una duración de 30 minutos, con temperaturas entre 30 °C y 60 °C.

En la Figura 5 se presentan las curvas termorresistivas del nanocompuesto con 0.87% de nanotubos de carbono (TERR1). Se observa que la resistencia eléctrica disminuye conforme aumenta la temperatura. El coeficiente termorresistivo (α) de este material fue de $-4.7 \times 10^{-2} \pm 4.6 \times 10^{-3}$

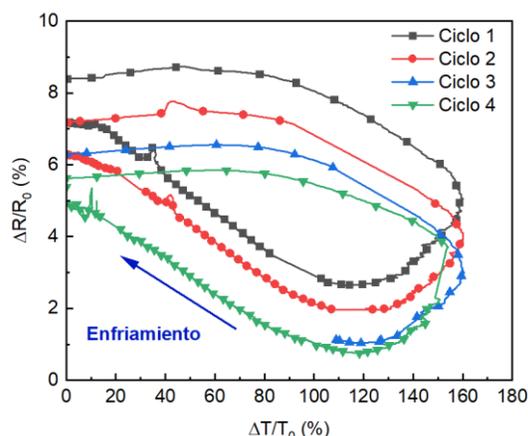


Figura 5. Ciclos termorresistivos del nanocompuesto TERR1 (0.87% MWCNT)

Por otro lado, en la Figura 6 se muestran las curvas termorresistivas del nanocompuesto con un 2.14% de nanotubos de carbono (TERR2). Este material también exhibió una disminución de la resistencia eléctrica al incrementarse la temperatura, replicando el comportamiento observado en TERR1. El coeficiente termorresistivo de este material fue de $-4.0 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$

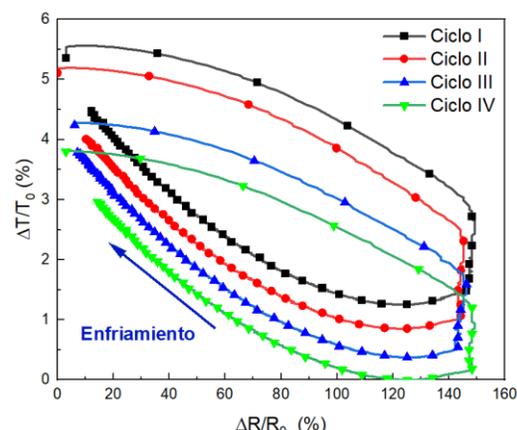


Figura 6. Ciclos termorresistivos del nanocompuesto TERR2 (2.14% MWCNT)

Aunque ambos materiales (TERR1 y TERR2) mostraron una disminución de la resistencia eléctrica con el aumento de la temperatura, es notable que el coeficiente α también presentó una ligera disminución conforme aumentó la concentración de MWCNT, debido a que, al existir más rutas electroconductoras en el material, la sensibilidad a la temperatura disminuye, lo cual concuerda con la teoría del umbral de percolación.¹²

Conclusiones.

Los resultados obtenidos indican que los nanocompuestos de poliacrilato con MWCNT tienen un alto potencial para aplicaciones sensoriales, especialmente en aquellas que requieren una respuesta eléctrica, así como en aplicaciones con respuestas basadas en estímulos térmicos y mecánicos. La combinación de sus propiedades eléctricas y un comportamiento termorresistivo con un amplio intervalo de temperatura de operación, los convierte en materiales prometedores para el desarrollo de sensores inteligentes, dispositivos de monitoreo de temperatura y otras aplicaciones de control térmico.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a Guadalupe Méndez, Myrna Solís e Israel Sifuentes por la caracterización de los análisis térmicos, a Beatriz Reyes por la purificación de los monómeros y a Víctor Comparán por la caracterización en el equipo de RMN.

Referencias.

- (1)** Park, J.; Lee, Y.; Hong, J.; Ha, M.; Jung, Y.-D.; Lim, H.; Ko, H. Giant Tunneling Piezoresistance of Composite Elastomers with Interlocked Microdome Arrays for Ultrasensitive and Multimodal Electronic Skins. *ACS Nano* 2014, 8 (5), 4689–4697. <https://doi.org/10.1021/nn500441k>.
- (2)** Zhan, Z.; Lin, R.; Tran, V.-T.; An, J.; Wei, Y.; Du, H.; Lu, W. Paper/Carbon Nanotube-Based Wearable Pressure Sensor for Physiological Signal Acquisition and Soft Robotic Skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (43), 37921–37928. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10820>.
- (3)** Ding, Y.; Xu, T.; Onyilagha, O.; Fong, H.; Zhu, Z. Recent Advances in Flexible and Wearable Pressure Sensors Based on Piezoresistive 3D Monolithic Conductive Sponges. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11 (7), 6685–6704. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20929>.
- (4)** Verma, P.; Schiffer, A.; Kumar, S. Thermo-resistive and Thermopiezoresistive Sensitivity of Carbon Nanostructure Engineered Thermoplastic Composites Processed via Additive Manufacturing. *Polym. Test.* 2021, 93, 106961.
- (5)** Dai, H.; Thostenson, E. T.; Schumacher, T. Comparative Study of the Thermoresistive Behavior of Carbon Nanotube-Based Nanocomposites and Multiscale Hybrid Composites. *Compos. Part B Eng.* 2021, 222, 109068.
- (6)** Dinh, T.; Phan, H.; Qamar, A.; Woodfield, P.; Nguyen, N.; Dao, D. V. Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications. *J. Microelectromech. Syst.* 2017, 26 (5), 966–986.
- (7)** Chūjō, R.; Hatada, K.; Kitamaru, R.; Kitayama, T.; Sato, H.; Tanaka, Y. NMR Measurement of Identical Polymer Samples by Round Robin Method I. Reliability of Chemical Shift and Signal Intensity Measurements. *Polymer Journal* 1987, 19 (4), 413–424. doi:10.1295/polymj.19.413.
- (8)** Montaudo, M. S.; Montaudo, G. Bivariate Distribution in PMMA/PBA Copolymers by Combined SEC/NMR and SEC/MALDI Measurements. *Macromolecules* 1999, 32 (21), 7015–7022. doi:10.1021/ma9903097.
- (9)** Callister, W. D., Jr. *Materials Science and Engineering*; John Wiley & Sons: Danvers, MA, 2007.
- (10)** Kaidarova, A.; Khan, M. A.; Marengo, M.; Swanepoel, L.; Przybysz, A.; Muller, C.; Kosel, J. Wearable Multifunctional Printed Graphene Sensors. *Npj Flexible Electronics* 2019, 3 (1). <https://doi.org/10.1038/s41528-019-0061-5>.
- (11)** Chung, D. D. L. Structural Health Monitoring by Electrical Resistance Measurement. *Smart Mater. Struct.* 2001, 10 (4), 624–636.
- (12)** Mondal, R. K.; Dubey, K. A.; Bhardwaj, Y. K. Role of the Interface on Electron Transport in Electro-Conductive Polymer-Matrix Composite: A Review. *Polymer Composites* 2021, 42 (6), 2614–2628. doi:10.1002/pc.26018.