



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

“COMPORTAMIENTO PIEZORESISTIVO DE COMPUESTOS
ELASTOMÉRICOS ELECTROCONDUCTIVOS, SEBS/NH y
SEBS/G”

AVANCE DE ACTIVIDADES

Presenta:

Iván Alziri Estrada Moreno

DIRECTOR: Dr. Rigoberto Ibarra Gómez

Chihuahua, Chih. Julio de 2012

A Dios, Trino y Uno, por su Amor y Misericordia
Jn 8, 31-32.

A mis padres, Esperanza y Ezequiel, por su paciencia y cariño.

A mis hermanas, Perla Erandy y Claudia Tzirari, así como sus familias.

A mi hermosa familia que con su gran amor me han ayudado.

En memoria a mi padre, Ezequiel Estrada Hampton (1950-2012)

Agradecimientos

Mi reconocimiento y aprecio a las personas que contribuyeron a llevar a realizar el presente trabajo, aún y cuando realizaban sus deberes.

Al personal del taller de prototipos por su ayuda en el desarrollo de los dispositivos de medición obtenidos: Fernando Aguirre, Guerrero Romero, Manuel Carmona, Miguel Pérez y al Ing. Rafael Ortega.

A los que hicieron posible la caracterización de los compuestos: Ing. Wilbert Antúnez, M.C. Karla Campos, Ing. Rubén Castalleda, Ing. Arturo Hernández y al M.C. Oscar Solís.

Al personal del área de polímeros: Ing. Claudia Hernández, M.C. Erika López, Ing. Miguel Orozco.

Al Dr. Rigoberto Ibarra Gómez, por su apoyo y guía.

Así como a Elvira Tavares Diego, María Mendoza, Sandra Beltrán.

Índice

AGRADECIMIENTOS	II
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	IV
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	6
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	6
1.3 OBJETIVOS PARTICULARES.....	7
1.2 HIPÓTESIS	7
2. MARCO TEÓRICO	8
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
3.1 MATERIALES.....	14
3.2 MEZCLADO	15
3.3 CARACTERIZACIÓN.....	16
3.3.1 <i>Medición de resistencia eléctrica</i>	16
3.3.2 <i>Microscopía de fuerza atómica</i>	17
3.3.3 <i>Medición Mecánico-Eléctrico (MME)</i>	17
3.3.4 <i>Análisis Dinámico Mecánico</i>	18
3.3.5 <i>Medición Termo-Eléctrica (MTE)</i>	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
4.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	21
4.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	23
4.3 PIEZORESISTENCIA.....	24
4.3.1 <i>Medición Mecánico-Eléctrico en Tension</i>	25
4.3.2 <i>Medición Mecánico-Eléctrico en Compresión</i>	28
4.3.3 <i>Medición Mecánica-Eléctrica en esfuerzo - deformación</i>	29
4.5 MEDICIÓN ESFUERZO DE RELAJACIÓN-RESISTENCIA DE RELAJACIÓN	31
4.3.1 <i>Medición Dinámico Mecánica-Eléctrica en DMA</i>	34
4.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	41
4.7 MODELO PIEZORESISTIVO	44
4.7.1 <i>Planteamiento del modelo</i>	44
4.7.2 <i>Aplicación del modelo</i>	48
5. CONCLUSIONES.....	52
6. BIBLIOGRAFÍA.....	53
PUBLICACIONES Y CONGRESOS.....	55

Lista de Tablas y Figuras

Tabla 3.1	Propiedades del Negro de humo	14
Tabla 3.2	Propiedades del Grafito	14
Tabla 3.3	Propiedades del (S-EB-S)	15
Tabla 3.4	Composición general de las muestras	15
Tabla 3.5	Composición de muestras en la zona de percolación	16
Tabla 4.1	Densidades de componentes del sistema	21
Tabla 4.1	Parámetros que ajustan la ecuación de percolación (Kirkpatrick, 1971) teniendo al SEBS como matriz.	22
<i>Figura 3.1</i>	Dispositivo de medición de la resistencia eléctrica	17
<i>Figura 3.2</i>	Prototipo de medición en prueba de tensión.	17
<i>Figura 3.3</i>	Dispositivo de medición en prueba de compresión.	18
<i>Figura 3.4</i>	Analizador Dinámico Mecánico (DMA) RSA III de TA Instruments.	18
<i>Figura 3.5</i>	Prototipo para medición en DMA.	19
<i>Figura 4.1</i>	Efecto de la concentración de partículas conductivas en SEBS.	21
<i>Figura 4.2</i>	Correlación entre los datos experimentales y los calculados.	22
<i>Figura 4.3</i>	Morfología en muestra con 20% de NH (a) y patrón conductivo de la misma (b) con un tamaño de imagen de 5x5 μm	23
<i>Figura 4.4</i>	Morfología en muestra con 30% de NH (a) y patrón conductivo de la misma (b) con un tamaño de imagen de 5x5 μm	24
<i>Figura 4.5</i>	Comportamiento mecánico en la prueba de tensión en compuestos de SEBS-G.	25
<i>Figura 4.6</i>	Comportamiento mecánico en la prueba de tensión en compuestos SEBS-NH.	26
	Tensión b) Compresión.	26
<i>Figura 4.7</i>	Comportamiento de la resistencia eléctrica en la prueba de: a) tensión y b) compresión en muestras de SEBS con NH.	26
<i>Figura 4.8</i>	Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con G en una prueba de tensión.	27
<i>Figura 4.9</i>	Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con NH en una prueba de tensión.	27
<i>Figura 4.10</i>	Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con G en compresión mecánica.	28
<i>Figura 4.11</i>	Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con NH en compresión mecánica.	28
	(a) 0.01 mm/s (b) 0.001 mm/s	29
<i>Figura 4.12</i>	Comportamiento mecánico del compuesto SEBS-NH a diferentes concentraciones y sometido a dos velocidades de deformación.	29
<i>Figura 4.13</i>	Módulo de flexión al variar la concentración de NH y la velocidad de deformación utilizada en la prueba.	29
<i>Figura 4.14</i>	Comportamiento piezoresistivo de un compuesto SEBS con 20% de NH. a) 0.01 mm/s y b) 0.001 mm/s.	30
	(a) NH20 (b) NH25	31

<i>Figura 4.15</i>	Efecto de la velocidad de deformación en la respuesta piezoresistiva para compuestos SEBS con NH: (a) 20% y (b) 25%.....	31
<i>Figura 4.16</i>	Selección de valores DRVL y FRVL en compuestos SEBS-G y SEBS-NH.	32
<i>Figura 4.17</i>	Prueba de relajación de esfuerzo DRVL en compuestos de SEBS-G (izq) y SEBS-NH (der).	32
<i>Figura 4.18</i>	Comportamiento de la resistencia relativa durante la prueba de esfuerzo relajación DRVL para: a) compuestos con adiciones con G y b) compuestos adiciones con NH.....	33
<i>Figura 4.19</i>	Curvas de esfuerzo relajación a 25°C FRVL para: a) compuestos adiciones con Grafito y b) compuestos adiciones con negro de humo a diferentes concentraciones.	33
<i>Figura 4.20</i>	Comportamiento de la resistencia relativa durante la prueba de esfuerzo relajación FRVL para: a) compuestos con adiciones con G y b) compuestos adiciones con NH.....	34
<i>Figura 4.21</i>	Prototipo para medición en DMA.	35
<i>Figura 4.22</i>	Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.	36
<i>Figura 4.23</i>	Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.	37
<i>Figura 4.24</i>	Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.	37
<i>Figura 4.25</i>	Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.	38
<i>Figura 4.26</i>	Comportamiento de la resistencia eléctrica en un análisis dinámico a una muestra de SEBS con 20% de NH.	39
<i>Figura 4.27</i>	Efecto de la amplitud de deformación en el módulo de un compuesto SEBS con: a) G y b) NH.....	39
<i>Figura 4.28</i>	Efecto de la amplitud de deformación en la conductividad SEBS con G.	40
<i>Figura 4.29</i>	Efecto de la amplitud de deformación en la conductividad SEBS con NH.	40
<i>Figura 4.30</i>	Barrido de temperatura del SEBS, 1Hz y 0.01% de deformación.	41
<i>Figura 4.31</i>	Comportamiento de la resistencia al cambio de temperatura en compuestos SEBS-G.....	42
<i>Figura 4.32</i>	Comportamiento de la resistencia al cambio de temperatura en compuestos SEBS-NH.....	43
<i>Figura 4.33</i>	Deformación aplicada en un material piezoresistivo.	44
<i>Figura 4.34</i>	Diferencia de comportamiento mecánico en pruebas de borde libre y de borde restringido en pruebas de tensión y de compresión.....	45
<i>Figura 4.35</i>	Comportamiento piezoresistivo para pruebas de tensión y compresión.	46
<i>Figura 4.36</i>	Disposición de la probeta utilizada en el DMA para la prueba de esfuerzo deformación.	49
<i>Figura 4.37</i>	Flujo de corriente eléctrica al aplicar las condiciones eléctricas iniciales.	49
<i>Figura 4.38</i>	Deformación de la probeta.....	49
<i>Figura 4.39</i>	Simulación de deformación y flujo de corriente.	50
<i>Figura 4.40</i>	Simulación de deformación y flujo de corriente en un extremo de la probeta.	50
<i>Figura 4.41</i>	respuesta piezoresistiva para compuestos SEBS con NH.	51

1. Introducción

1.1 Definición del problema

El efecto que tienen partículas como el negro de humo (NH) al ser mezcladas con elastómeros se ha estudiado ampliamente en sus propiedades mecánicas y viscoelásticas [Payne y Whittaker, 1971; Donnet *y col.*, 1976] debido a su importancia comercial. Esta adición mejora muchas de sus propiedades, tales como: la disipación de energía, resistencia a la abrasión y elasticidad. Entre las aplicaciones más comunes se encuentran: llantas, soportes para motores, bandas y una amplia variedad de artículos domésticos.

Las partículas agregadas a la matriz polimérica presentan una tendencia a asociarse en aglomerados, especialmente a altas concentraciones, lo que conduce a formar una estructura en forma de cadena que se denomina estructura secundaria. Esta estructura tiene un efecto de reforzamiento en las propiedades mecánicas y eléctricas. En el primer caso, aunque este fenómeno se ha conocido desde hace mucho tiempo, no fue sino hasta investigaciones de propiedades dinámicas realizadas en hules cargados con negro de humo que se entendió su papel en el reforzamiento, efecto Fletcher-Gent [Fletcher *y col.*, 1953] o efecto Payne [Payne, 1961].

Para describir las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos adicionados con cargas conductivas, considerando una distribución aleatoria de las partículas, se han desarrollado varias teorías como la del efecto túnel (Voet, *y col.*, 1968) y de la percolación (Kirkpatrick, 1973). Ésta última, indica que después de un valor crítico de concentración el compuesto se comporta como conductor eléctrico. Esta conducta puede ser modificada por varios factores externos, como: temperatura, presión, solventes, deformación, etc (Aneli *y col.* 1998). Éstos afectan la resistencia del compuesto debido a los cambios en la separación de las partículas. La deformación presenta una influencia sobre la resistividad de estos compuestos (efecto piezoeléctrico), sobre todo a grandes deformaciones, con las cuales se obtienen resultados diferentes que con deformaciones pequeñas.

Sin embargo, una deficiencia encontrada en la literatura es que existen pocos estudios que relacionan ambas propiedades, las eléctricas con las viscoelásticas y mecánicas, cuando un compuesto elastomérico se somete a una deformación, sobre todo de manera dinámica. La respuesta de estos materiales puede ser útil en sensores, como lo es el tipo detector de deformaciones o presión. Debido a esto, la influencia de la concentración de partículas, temperatura, y amplitud de deformación debe ser analizada, en especial en un elastómero termoplástico adicionado con partículas conductivas.

1.2 Objetivo general

Obtener y analizar las respuestas piezoresistivas de compuestos SEBS-Negro de Humo y SEBS-Grafito al someterse a deformaciones mecánicas.

1.3 Objetivos particulares

- Desarrollar dispositivos para la medición in situ de la resistencia eléctrica durante las diferentes pruebas mecánicas.
- Dilucidar cualitativamente las posibles correlaciones entre los fenómenos mecánico y eléctrico derivados de las mediciones de piezoresistencia.
- Determinar y aislar el efecto de la temperatura en los compuestos poliméricos.
- Desarrollar un modelo matemático que describa el comportamiento piezoresistivo en pequeñas deformaciones.

1.2 Hipótesis

Es posible registrar una caída de la conductividad eléctrica a medida que se realiza una prueba dinámica de barrido de deformación.

2. Marco Teórico

Desde inicios del siglo pasado se tenía conocimiento que algunas partículas tenían un efecto reforzante, tales como: carbonatos de calcio, silicatos de calcio, alúmina, o el negro de humo (NH), los primeros estudios sistemáticos que utilizaron partículas pequeñas consideradas como aditivos reforzantes se remontan a los años 50 [Scout, 1951]. Además, junto con las cargas antes mencionadas, el uso de agentes de vulcanización (entrecruzamiento) ha permanecido como técnica fundamental para alcanzar la amplia gama de propiedades mecánicas requeridas en una gran variedad de productos.

Aunque no se ha dejado de utilizar y estudiar los compuestos con NH, se está incrementando el uso de sílica. Su uso aumentó al utilizar silanos como agente de acoplamiento para mejorar notablemente su reforzamiento, como muestra trabajos recientes [Michelin, 1992] al utilizar sílicas altamente dispersivas. Gran parte de los trabajos que se han desarrollado en los últimos años acerca del efecto Payne ha sido en compuesto de sílica [Ladouce-Stelandre y col, 2002; Cassagnau y Mélis 2003; Gauthier y col, 2004; Clément y col, 2005], algunos realizando comparaciones respecto a compuestos de NH. Si bien existe un incremento en su uso, tiene desventajas que explican porque aun no ha sobrepasado al NH en el mercado, como es la necesidad de agregar un agente de acoplamiento costoso, su mayor abrasión y el costo adicional del tratamiento mecánico en el mezclado. Además, presenta como deficiencia que la sílica no es conductor eléctrico, lo que restringe su uso en ciertas aplicaciones.

Por su parte, el negro de humo (NH) debido a la alta densidad electrónica que presenta su estructura permite el paso de cargas eléctricas. El NH es una forma coloidal del carbono elemental. Su morfología consiste en pequeñas unidades fusionadas para formar un agregado. La unidad menor de la partícula de NH es llamada nódulo o partícula; la fusión de varios nódulos forma un agregado o estructura primaria, ésta se conoce a partir de la microscopía electrónica de transmisión [Donnet y col, 1993]. Los agregados tienen una forma irregular con configuraciones ramificadas en forma de cadena. Varios agregados combinados son un aglomerado o estructura secundaria. Éstos son unidos por enlaces de segundo orden. Su tamaño de partícula, estructura, área superficial, y actividad superficial son propiedades que influyen en las propiedades mecánicas, viscoelásticas y eléctricas del compuesto final [Medalia, 1994].

El grafito es usado en los plásticos debido a sus conductividades eléctrica y térmica (Zweifel, 2000) y también a su propiedad como lubricante. Márquez y col. lo han utilizado también en un sistema negro de humo-polímero para disminuir la viscosidad del compuesto (Marquez, y col., 1997). Debido a su estructura plana, el grafito imparte rigidez y estabilidad dimensional a polímeros. Regularmente tiene forma de hojuelas.

La morfología del negro de humo es compleja y puede ser vista bajo el microscopio electrónico de transmisión (MET). Ésta es conocida por consistir en unidades pequeñas fusionadas para formar un agregado. La unidad menor de la partícula de negro de humo es llamada nódulo o partícula; la fusión de varios nódulos forma un agregado o estructura primaria. Los agregados tienen una forma irregular con configuraciones ramificadas en forma de cadena. Varios

agregados combinados son un aglomerado o estructura secundaria (Rivin, 1971). Éstos son unidos por enlaces de segundo orden.

En compuestos negro de humo-polímero, además de la concentración de negro de humo, la conductividad generalmente se incrementa con menores tamaños de partículas. Esto ha sido atribuido a la evolución paralela del tamaño de partícula y agregado en el compuesto (Medalia, 1982). Por otro lado, las partículas pequeñas tienen grandes fuerzas de atracción entre agregados, lo que promueve la formación de una estructura secundaria de mayor tamaño (formación de una red), aumentando la conductividad a través de contactos entre partículas. Este argumento es soportado por la teoría de la floculación (Medalia, 1981).

Al incorporar carga en polímeros se observó que el comportamiento en sus propiedades, reológicas o dinámicas, se veían alteradas en una forma mayor a la esperada. Esto que sugirió que el volumen de la carga era diferente respecto al calculado. Para explicar este comportamiento Medalia [Medalia, 1970] sugirió el concepto de hule ocluido, porción de polímero que rellena el espacio interno de los agregados de NH y es incapaz de participar completamente en la macrodeformación. Kaufman y col [Kaufman y col, 1971] demostraron la existencia de tres distintas regiones alrededor del polímero que lo caracterizan por los diferentes grados de movilidad molecular: una región de movilidad normal, otra región que rodea a la superficie en forma de capa que es de menor movilidad y una región interior en la que el movimiento está totalmente restringido debido a la fuerte interacción de la cadena con la carga.

Existe amplia información que muestra que las cargas de tamaño pequeño en la matriz polimérica tienen la tendencia a asociarse en aglomerados, especialmente a altas cargas, resultando en una estructura en forma de cadena. Esta es generalmente llamada estructura secundaria o, en algunos casos, red de carga. Esta interacción entre partículas fue encontrada a partir de mediciones en propiedades dinámicas y de conductividad eléctrica [Voet y col, 1968], aunque también se ha observado en mediciones reológicas. Este efecto está gobernado por la interacción partícula-partícula y partícula-polímero.

Con ayuda de mediciones viscoelásticas se pudo conocer más a fondo esta situación física al someter un compuesto a una deformación de corte periódica manteniendo la frecuencia constante y donde la deformación de corte se va incrementando gradualmente. Los parámetros a registrar son G' , módulo de almacenamiento, G'' , módulo de pérdida y la tangente del ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación (δ), la cual igual a G''/G' , resultando en un cambio considerable en el G' con la amplitud de deformación aplicada. Para amplitudes superiores a 0.001%, aproximadamente, el G' disminuye rápidamente al aumentar la amplitud. Eso se puede observar en la figura 2 para compuestos IIR con NH a diferentes concentraciones en volumen, donde el módulo elástico del compuesto decrece mostrando una conducta no lineal que generalmente se denomina "Efecto Payne" [Payne, 1961]. En el caso de hule sin carga no experimenta un cambio significativo con el incremento de la amplitud de deformación. En la región de bajas amplitudes la estructura secundaria permanece intacta y el valor del módulo es causado casi totalmente por la respuesta elástica de esta red. A medida que la amplitud aumenta, la ruptura de la estructura continua causa la caída de G' , hasta que un nuevo valor se alcanza.

Este fenómeno es una característica particular de la relación esfuerzo-deformación en los hules cargados y aún y cuando los primeros estudios de las propiedades dinámicas a bajas deformaciones en hules cargados fueron publicados por Fletcher y Gent [Fletcher y Gent, 1953], es

nombrado así en honor del científico británico A. R. Payne que desarrollo un amplio trabajo en este campo al inicio de la década de los 60s [Payne, 1961, 1962, 1964].

Este efecto se ha atribuido a varios mecanismos, los cuales se pueden dividir en tres grupos: (a) la destrucción-reformación de una estructura continua de partículas [Payne, 1965; Payne y Whittaker, 1971], que es el mas ampliamente aceptado, donde a su vez puede intervenir hule enlazado, (b) la adsorción-desorción de las cadenas poliméricas en la interfase polímero-partícula [Maier y Göritz, 1996] y (c) el desenredo del polímero en masa y el polímero enlazado de la superficie [Funt, 1988].

Para un NH determinado el emplear distintos tipos de hules modifica el módulo elástico [Sircar y Lamond, 1975]. Payne, junto con Whittaker [Payne y Whittaker, 1971], realizaron un trabajo sobre la dependencia del módulo elástico y el factor de pérdida del hule butilo (NBR) con la amplitud a diferentes concentraciones de carga. La disminución del módulo en la región de transición se incrementa exponencialmente al aumentar la carga. Mientras que el módulo elástico a altas amplitudes (G_{∞}) permanece similar para diferentes concentraciones, éste aumenta considerablemente a bajas amplitudes (G_0). Además, este incremento depende marcadamente del tipo de NH para un hule determinado [Ulmer y col, 1973]. Lo anterior se relaciona, tanto, con la estructura primaria como con el área superficial de las partículas. En la figura 3 se observan que a un 10% de la doble amplitud de deformación, el módulo depende sólo de la estructura del NH, en función del parámetro DBP (Dibutilftalato). Mientras que la diferencia entre los módulos de baja y moderada doble amplitud de deformación, $\Delta E'$, está determinada por el área superficial del NH. Además, se han desarrollado trabajos enfocados a observar las influencias de cargas sobre las propiedades dinámicas por Dean y col [Dean y col, 1984], Wang [Wang, 1998], y Jurado y col [Jurado y col, 1999], entre otros.

Recientemente, Fröhlich y col [Fröhlich y col, 2005] realizaron un estudio detallado sobre la influencia de los parámetros morfológicos del negro de humo sobre las propiedades dinámicas en SBR. Sus resultados corroboran lo expuesto anteriormente acerca del área superficial, la estructura y la concentración del negro de humo.

Para los elastómeros con carga la influencia de la temperatura en el efecto Payne se ha investigado en diversos trabajos [Medalia, 1978; Wang, 1998; Gauthier y col, 2004]. La temperatura no modifica el G_{∞} , pero sí al G_0 que disminuye a medida que aumenta la temperatura [Payne, 1965]. Esto debido a que se ven disminuidas el módulo del elastómero y las interacciones polímero-partícula. Adicionalmente el módulo del compuesto elastomérico exhibe una fuerte dependencia a la frecuencia, mostrando las mismas regiones que con la variación de la temperatura: una región hulosa, de transición y vítrea. La magnitud del módulo de almacenamiento aumenta con la frecuencia a través de las regiones, un incremento moderado en la región hulosa y vítrea, mientras que en la región de transición lo hace con una gran velocidad de cambio.

Los elastómeros además exhiben fenómenos viscoelásticos tales como el retraso de la respuesta a una fuerza y la acumulación de una deformación permanente. En este caso el problema concierne a la respuesta estática a largo plazo de elastómeros, que se convierte a veces en una cuestión clave en diseño de productos desde el punto de vista del control, de la durabilidad y de la geometría. Donde las consideraciones de la respuesta inelástica son imprescindibles.

En la prueba de fluencia (creep), prueba estacionaria (trasiente), se registra el cambio dependiente en el tiempo de la deformación para un esfuerzo constante aplicado. De esta manera, el material se distorsiona al aplicar el esfuerzo, después de un cambio inicial, el material alcanzará una velocidad constante de cambio que puede ser graficada contra el tiempo. Las pruebas de fluencia pueden ser hechas en corte, torsión, compresión o tensión. Otra prueba, es la de esfuerzo-relajación del polímero que registra el esfuerzo del material cuando es mantenido a cierta deformación.

Una explicación sencilla de lo que ocurre en fluencia a nivel molecular es que al aplicar el esfuerzo, las cadenas tienden a irse colocando en la dirección del mismo. Pero dado su carácter macromolecular y estar en estado sólido eso implica un fenómeno muy lento y la necesidad de deshacer entrelazamientos entre las cadenas, lo que conlleva un fenómeno dilatado en el tiempo o fluencia. Al mismo tiempo, tienen lugar efectos viscosos de rozamiento entre diferentes cadenas. La adición de partículas rígidas al polímero tiende a disminuir las componentes elástica y viscosa, mientras la interfase polímero-partículas mantenga sus propiedades (Nielsen y Landel, 1994), debido el efecto hidrodinámico que ejercen las partículas.

Cuando el esfuerzo es removido de la muestra después de cierto tiempo, existe una tendencia de la muestra de regresar a su longitud original. La curva de recuperación se puede así obtener si la deformación es graficada como función del tiempo después de remover la carga. Los fenómenos que suceden es que al cesar la fuerza y si no ha habido fractura, la energía elástica acumulada por las cadenas estiradas tiende a recuperar el estado inicial de las mismas en ausencia de esfuerzo, pero el proceso necesita de movimientos más o menos lentos de las cadenas por su carácter de estado sólido, lo que hace que se retarde la recuperación. Además, una parte de la energía aplicada en el esfuerzo se ha disipado en fenómenos viscosos, por lo que existe una deformación residual que no desaparece al final del experimento.

En compuestos negro de humo-polímero el proceso de conducción eléctrica es complicado y depende de un gran número de parámetros, entre los que destaca la concentración de la carga. Además, de la cantidad de carga, otros factores clave que determinan su conductividad eléctrica, tales como: el tamaño y la estructura de la partícula, las interacciones partícula-partícula y partícula-polímero y las técnicas de procesamiento.

Para describir las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos, considerando una distribución aleatoria de las partículas conductoras, se han desarrollado varias teorías entre las que destacan: la teoría de la percolación, que explica macroscópicamente el flujo eléctrico a través de un medio distribuido aleatoriamente (Kirkpatrick, 1973), y la teoría del efecto túnel, la cual describe microscópicamente el paso de electrones a través de una pequeña barrera de potencial, como puede ser una capa de polímero cubriendo las partículas conductoras en el compuesto polimérico (Voet, y col., 1963). Recientemente ha habido un interés en los compuesto polimérico electroconductores debido a nuevas áreas de aplicación como son: equipos electrónicos, interruptores sensibles a la presión, escudos contra electromagnetismo, elementos para el calentamiento de pisos, antenas, guías de onda, antiestáticos o como sensores en diferentes dispositivos electrónicos , [Crossman, 1985; Kakizawa, 1986; Márquez, 1994; Sau , 1998].

En compuestos conductivos, el efecto de aplicar una deformación sobre éste se ha sido estudiado bajo condiciones en que varía y no varía la deformación en el tiempo, pruebas dinámicas y

pruebas estáticas respectivamente. Se aplica una condición de deformación, estática o dinámica, y por medio de un medidor de resistencia se almacena el valor de resistencia que se relaciona con el valor de deformación, efecto piezoeléctrico.

En su trabajo Flandin y col [Fladin y col, 2001] se enfocaron principalmente a los cambios in situ de la resistividad durante una deformación uniaxial de un elastómero etileno-octeno cargado con NH. Particularmente en los fenómenos reversibles e irreversibles. En deformaciones de hasta el 30% se observó una disminución en la resistividad, resultado que no es común a bajas deformaciones. Después, aumentó la resistividad en varios órdenes su valor. Haciendo adecuado este material para ser utilizado en medidores de deformaciones. Obteniendo un trabajo de investigación muy amplio del fenómeno, aunque sin llegar a formular un modelo que describa este comportamiento.

Sau y col [Sau y col, 2000] estudiaron variaciones en la resistividad por deformación en compresión durante ciclos de carga y descarga. Knite y col [Knite y col, 2004] también han utilizado condiciones dinámicas para seguir los cambios en la conductividad bajo 10 ciclos completos de compresión en el compuesto copolímero estireno-butadieno cargado con polianilina para obtener parámetros electromecánicos al compara la fuerza de compresión sobre el compuesto conductor con la conductividad.

Beruto y col [Beruto y col, 2005] estudiaron compuestos de silicón con grafito en tamaño micrométrico, sometándolo a pruebas de compresión y un estudio sencillo de esfuerzo-relajación. En este último, solamente reportan el tiempo en que recupera las condiciones iniciales de resistencia eléctrica que es de 2 s, sin llegar a un estudio detallado de la evolución resistencia-deformación a través de la prueba. En esta línea de estudio, propiedades viscoelásticas y eléctricas, Wu y col (Wu y col, 2006) realizaron un estudio que correlaciona la percolación viscoelástica y la percolación eléctrica en compuestos de polietileno de alta densidad cargados con grafito. Encontrando que se presentan dos puntos de percolación viscoelástica, el primero al inicio de la formación de la red de partículas, que es cercano a la concentración baja de percolación eléctrica, que representa el cambio de aislante-semiconductor. El segundo punto de percolación viscoelástico cercana a la concentración alta de percolación eléctrica, que representa un cambio de semiconductor-conductor. Sin embargo, aun con esta correlación entre propiedades eléctricas con reológicas, no llevaron a cabo un análisis in situ que relacionara ambas propiedades, y así observar su evolución. Similar al obtenido en los anteriores trabajos, pero en los que la resistencia eléctrica se relaciona solamente con la deformación, siendo una prueba de tipo estática y no dinámica.

Los comportamientos observados, sobretodo los mecánicos, se han tratado de modelar para así conocer sus propiedades en determinadas condiciones de uso. La mayoría de los modelos matemáticos reportados en la literatura han sido exitosos para una amplia variedad de polímeros en condiciones experimentales limitadas. Sin embargo, presentan limitaciones, como ser aproximaciones empíricas que no incorporan parámetros del material. De esta manera, cualquier cambio en los parámetros del material no se puede traducir fácilmente en un cambio en la durabilidad a largo plazo sin una serie de pruebas.

Con este propósito se han propuesto diversos métodos diferentes. Una razón para esta abundancia de modelos es que las teorías propuestas dependen del campo de aplicación. Por ejemplo, en la mecánica del continuo se prefieren los métodos fenomenológicos basados en elementos reológicos como resortes lineales o pistones no lineales, viscoso y elementos de fricción. La principal ventaja de estos modelos es que son compatibles con las leyes naturales de la termodinámica.

Respecto al efecto Payne, ha sido sujeto a numerosas teorías las cuales pueden ser más o menos clasificadas en dos tipos principales: (i) modelos de estructura de cargas, (ii) modelos de unión y desunión entre la matriz y la carga. La existencia de estos dos modelos diferentes de este fenómeno está directamente relacionada con el tamaño nanoscópico de la carga para lo cual es imposible negar la interacción carga-carga o la interacción matriz-carga. Estos modelos pueden servir de base para relacionar estas variables físicas.

En la literatura son los pocos trabajos reportados para las propiedades eléctricas, en especial la resistencia eléctrica, medidas durante pruebas dinámicas o estáticas en elastómeros cargados con NH. Más aun cuando se trata de modelos que describan ese comportamiento respecto a la deformación que se lleva a cabo durante la prueba. Ryvkina y col (Ryvkin et al., 2005) encontraron que la deformación tiene una influencia en la conductividad eléctrica de una muestra durante una prueba de esfuerzo-deformación y que ésta depende de la concentración de partículas conductoras, independiente para concentraciones por debajo del umbral de percolación, una disminución de la conductividad se observaron para valores por encima del umbral de percolación de 0.17. Y una respuesta que es muy variable para altas concentraciones de partículas conductoras. Pero sin llegar a estudiar en pruebas como fluencia-recuperación o esfuerzo relajación.

El modelo propuesto por Beruto y col [Beruto et al., 2005], aunque fenomenológico, describe el comportamiento de la resistividad del compuesto respecto a la deformación, el modelo es del tipo $R = R_0 \exp(\beta \epsilon)$, en el cual se muestra que la resistividad es extremadamente dependiente presentando un comportamiento exponencial. Aun sin llegar a ser un modelo que describa las propiedades eléctrico-mecánicas, Wu y col (Wu et al., 2006), obtuvieron los puntos de percolación viscoelástica a partir de una modificación a la ecuación de Kerner-Nielson, por medio del parámetro K. Reflejando así la formación y desarrollo de una estructura tridimensional en la matriz de partículas.

3. Procedimiento Experimental

3.1 Materiales

El NH utilizado es un Vulcan XC-72, que es altamente conductivo, que tiene una alta estructura, además, de una amplia distribución del tamaño de partícula. La densidad es de 1.86 [g/cm³]. Obtenido de Cabot Co.

Tabla 3.1 Propiedades del Negro de humo

Propiedad	Unidad	Valor
Área superficial	m ² /g	254
Tamaño promedio de partícula	μm	15.9
Tamaño promedio de agregado	nm	30
Estructura (DBP),	cc/100 g	174
Pureza (%)	(%)	98

El grafito, tipo “O” grado 325, en polvo con grandes partículas en forma de hojuelas. Su conductividad eléctrica es de 8.7x10⁻² [Ω cm]; así, contribuye a reforzar las propiedades eléctricas del compuesto. Este fue obtenido de Grafitos de México Co.

Tabla 3.2 Propiedades del Grafito

Propiedad	Unidad	Valor
Tamaño promedio de partícula	μm	24.1
Conductividad	(Ω cm) ⁻¹	8.7x10 ⁻²
Densidad	g/cm ³	1.94
Pureza (%)	(%)	96.5

El SEBS utilizado es el Kraton G 1652 de Sheell Chemical Co. Este es un copolímero lineal en bloque con un contenido de estireno del 30 % en peso. Contiene una fase de poliestireno, llamada fase dura, que es dura y sólida a temperatura ambiente; y la una fase elastomérica que es hulsosa y blanda a temperatura ambiente. Presenta dos temperaturas de transición vitrea: (-60°C) para la fase elastomérica y (95°C) para la fase dura. Además, presenta buena resistencia a la degradación por radiación UV así como a la degradación a partir de la exposición a altas temperaturas. La temperatura de procesamiento debe ser por arriba de los (160°C).

Tabla 3.3 Propiedades del (S-EB-S)

Propiedad	Valor
Tg, °C	-60, 90
Densidad, g/cc	0.86
Dureza (Shore A, 30s)	75
Peso de flujo fundido, g/10 min.	1.6

3.2 Mezclado

Previo al mezclado en la cámara, se llevó a cabo un premezclado entre el copolímero y las partículas, G o NH, con el fin de homogeneizar la composición. A continuación, esta preparación fue mezclada y amasada en un mezclador interno Brabender Tipo 6, con un volumen de cámara de 85 cc, utilizando un factor de llenado del 75%. El mezclado fue conducido por 10 minutos a partir del punto de terminación de la alimentación a la cámara. La temperatura de la cámara fue de 235°C y se utilizó una velocidad de mezclado de 30 rpm.

Las mezclas fueron preparadas a distintas proporciones de cargas tanto para el NH como el G. La Tabla 3.4 muestran las concentraciones para cada muestra. Adicionalmente se que preparó diferentes compuestos para localizar la región de percolación, Tabla 3.5.

Tabla 3.4 Composición general de las muestras

Tipo carga	% vol. Carga									Tiempo mezclado, (min)
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	
NH	N5	N10	N15	N20	N25	N30	N35	-	-	10
G	G5	G10	G15	G20	G25	G30	G35	G40	G45	10

Tabla 3.5 Composición de muestras en la zona de percolación

Tipo carga	% vol. Carga						Tiempo de mezclado, (min)
	4	6	8	10	12	14	
NH	N4	N6	N8	-	-	-	10
G	-	-	-	G10	G12	G14	10

Se prepararon probetas con dimensiones aproximadas de 12x63 mm y 3 mm de espesor en moldeado por compresión. El procedimiento utilizado fue el siguiente: la mezcla se molió en un molino Fritsch modelo Pulverisette 15 para obtener partículas de menos de 6 mm, con el fin de facilitar el llenado de moldes de compresión. El moldeado se llevó a cabo en una prensa hidráulica, Carver modelo 4122, de 10 toneladas métricas. Se empleó un tiempo de 6 min para el reblandecimiento del material a 235°C, después se aplicó una presión constante de 44 kg/cm² por 3 min. Al término de este tiempo, el molde se enfrió con agua corriente, manteniendo la presión, por 2 min. Para cada muestra se hicieron seis probetas.

3.3 Caracterización

3.3.1 Medición de resistencia eléctrica

Las lecturas de resistencia eléctrica fueron tomadas utilizando un multímetro Hewlett Packard modelo 344014, para resistencias de hasta 10⁶ ohm, y un electrómetro Keythley 6517A, con intervalo de medición de 10⁴ a 10¹⁴ ohm. Las mediciones fueron tomadas 30 s después de que se inició la prueba, con el fin de eliminar las variaciones debidas a los estados transitorios dentro de la probeta. Es importante mencionar que, si bien no se alcanzó totalmente el estado estacionario si se llegó a tener una medida confiable dentro de los límites de precisión del equipo.

3.3.1.1 Prototipos de medición eléctrica

Para la medición de resistencia eléctrica en las muestras se utilizaron tres diferentes dispositivos, dos los cuales se tuvieron que diseñar y construir para este fin. El dispositivo utilizado para medir la resistencia eléctrica de las probetas se muestra en la Figura 3.1. Asimismo, para el cálculo de la conductividad eléctrica (σ) se utiliza la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{(R \cdot A)} \quad (3.1)$$

donde, R es la resistencia, L la longitud de la muestra y A es el área transversal de la misma.

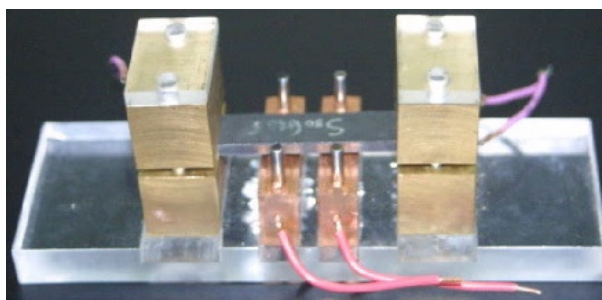


Figura 3.1 Dispositivo de medición de la resistencia eléctrica

3.3.2 Microscopía de fuerza atómica

Las imágenes de la morfología y mapeo de conductividades se obtuvieron en el SPM MultiMode (Veeco Instruments, Inc), utilizando el modo tapping y conductivo. Para ambas mediciones se utilizó una punta conductiva de platino (Nanoworld). En el modo conductivo se aplicó una diferencia de potencial entre la punta y la muestra de entre 1 y 9 volts.

3.3.3 Medición Mecánico-Eléctrico (MME)

Utilizando una máquina Instron se llevó a cabo pruebas de esfuerzo deformación en tensión y compresión, con su correlación in situ a la resistencia eléctrica de las muestra. El desplazamiento máximo utilizado fue de 1.5 mm, utilizando una velocidad del cabezal de 0.5 mm/min y una velocidad en la adquisición de datos del 5 puntos/segundo. La adquisición de datos por parte del multímetro Hewlett Packard modelo 344014 fue de aproximadamente 5 puntos/segundo, aunque inicialmente se tuvo diferente velocidades.

3.3.3.1 Prototipos de medición piezoresistiva

Las figuras 3.2 y 33 muestran los prototipos propuestos para la medición en la máquina Instron en pruebas de tensión y compresión. El prototipo de tensión consta de dos abrazaderas-electrodos que se colocan sobre la muestra entre las mordazas de sujeción de la máquina Instron. La sujeción se realiza por medio de tornillos, que para su apriete se utiliza un torquímetro a 20 cN.m. El prototipo de compresión consta de un cilindro contenedor de la muestra, el cual está aislado en la parte interna y de dos penetradores de bronce que aplicaran la fuerza de compresión.

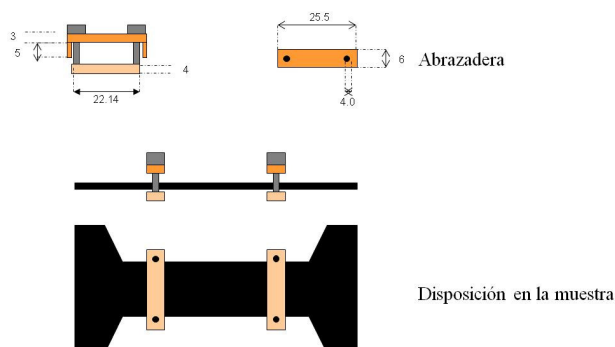


Figura 3.2 Prototipo de medición en prueba de tensión.

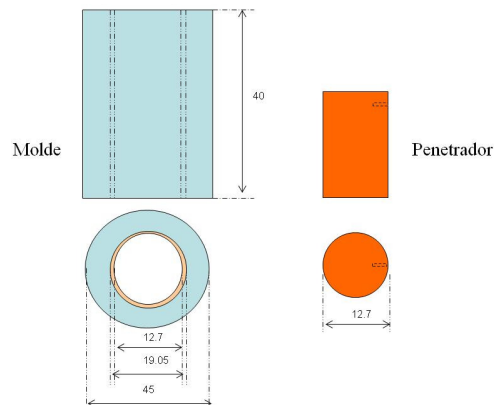


Figura 3.3 Dispositivo de medición en prueba de compresión.

3.3.4 Análisis Dinámico Mecánico

Las pruebas de barrido de deformación y el barrido de temperatura se obtuvieron con un Analizador Dinámico Mecánico (DMA) RSA III marca TA instruments, figura 3.4, utilizando el programa Orchestrator de TA instruments. En el barrido de deformación las condiciones fueron: frecuencia de 1 hz, temperatura de 25°C y un intervalo de deformaciones de 0.001 hasta valores finales que varían de 1.2 a 14% de deformación. Para el barrido de temperatura: frecuencia de 1 hz, deformación de 0.01% y un intervalo de temperatura de 30 a 200°C.



Figura 3.4 Analizador Dinámico Mecánico (DMA) RSA III de TA Instruments.

Además, de los anteriores prototipos se propone una modificación a un accesorio de DMA, flexión en tres puntos con abrazadera, Figura 3.5, para poder realizar mediciones de resistencia a diferentes de temperaturas, pruebas dinámicas y/o pruebas transientes.

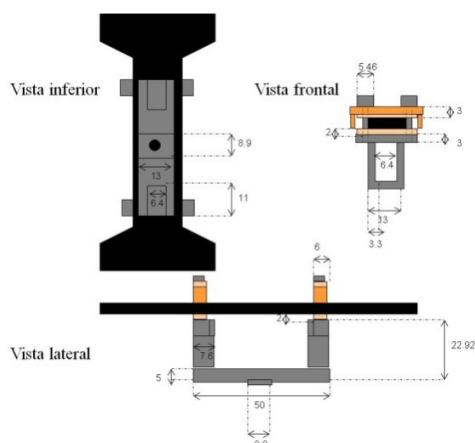


Figura 3.5 Prototipo para medición en DMA.

3.3.4.1 Medición esfuerzo de relajación-resistencia de relajación

Utilizando el DMA y el prototipo para medición eléctrica antes mencionado, Figura 3.5, se llevó a cabo pruebas de esfuerzo relajación en la geometría de tres puntos, con su correlación *in situ* a la resistencia eléctrica de las muestra. Las muestras se sometieron a una condición de deformación a) dentro de la región viscoelástica lineal (DRVL) que aplicó una deformación de 0.01% y b) 1% en la condición Fuera de la Región Viscoelástica Lineal (FRVL), durante un tiempo de 2000 s a una temperatura de 25°C. La adquisición de datos por parte del multímetro Hewlett Packard modelo 344014 fue de aproximadamente 1 punto/segundo.

3.3.4.2 Medición Dinámico Mecánica-Eléctrica (MDME)

Las pruebas de barrido de deformación y medición *in situ* de la resistencia eléctrica se obtuvieron con un Analizador Dinámico Mecánico (DMA) RSA III marca TA instruments, utilizando el programa Orchestrator de TA instruments y el multímetro Hewlett Packard modelo 344014. Las condiciones fueron: frecuencia de 1 hz, temperatura de 25°C y un intervalo de deformaciones de 0.0001 hasta valores finales que hasta 3% de deformación.

3.3.4.3 Medición Mecánica-Eléctrica en esfuerzo deformación (MME-ED)

Utilizando el Analizador Dinámico Mecánico (DMA) RSA III marca TA instruments se llevaron a cabo pruebas de esfuerzo deformación utilizando la geometría de tres puntos con abrazaderas, correlacionando *in situ* con la resistencia eléctrica de las muestra. Dos velocidades de desplazamiento se utilizaron: 0.01 y 0.001 mm/s, la velocidad de adquisición de datos por parte del multímetro Hewlett Packard modelo 344014 fue de 1 puntos/segundo. La prueba se llevó a cabo a una temperatura aproximada de 25°C.

3.3.5 Medición Termo-Eléctrica (MTE)

Las pruebas de barrido de temperatura y medición *in situ* de la resistencia eléctrica se obtuvieron con un Sistema de Medición de Propiedades Física (en ingles PPMS, Physical Property Measurement System) (Quantum Desing) modelo PPMS-16 desde una temperatura ambiente hasta -173°C, aplicandio una corriente de 51.2 nA.

4. Resultados y Discusión

El SEBS, elastómero termoplástico, presenta ventajas sobre los elastómeros o hules simples. Los elastómeros termoplásticos (ETP) combinan las características de fácil procesamiento de los termoplásticos con las propiedades físicas de los hules vulcanizados [Holden *y col.*, 1996], por lo que requieren de menor trabajo en el procesamiento y se omite la etapa de entrecruzamiento, con variables adicionales como tiempo y temperatura de entrecruzamiento. El poli(estireno-bloque-etileno-co-butileno-bloque-estireno), (S-EB-S), presenta estas características: propiedades elásticas de los hules y puede ser procesado en los equipos que utilizan los termoplásticos. Además, las recientes investigaciones que [Ju *y col.*, 2007; Lee *y col.*, 2007] emplean el uso de SEBS con partículas conductivas no estudian el efecto piezoeléctrico.

Respecto a las cargas, para ampliar el estudio se tomó también el G, analizando así el sistema SEBS/G y SEBS/NH. Las dos cargas son formas alotrópicas del carbono elemental, siendo el NH una forma coloidal. También presentan una alta densidad electrónica en su estructura que permite el paso de cargas eléctricas, para el NH su conductividad eléctrica está en el intervalo de 10^{-1} – 10^2 (Ohm-cm)⁻¹ mientras para el G tiene un valor mayor a 10^2 (Ohm-cm)⁻¹. La incorporación del NH a un material con naturaleza aislante incrementa significativamente la conductividad eléctrica [Probst, 1998]. Además de variar las propiedades eléctricas, el NH influye sobre las propiedades mecánicas y reológicas de un compuesto. El G se adiciona a los polímeros para mejorar sus conductividades, tanto, eléctrica como térmica [Zweifel, 2001]. Además, de proporcionar rigidez y estabilidad dimensional. El uso de cierto tipo de grafito, a pesar de que gran parte de las investigaciones en el campo de piezoeléctricos polimérico emplean NH y nanotubos de carbón, se ha propuesto como una opción económica en aplicaciones de compuestos poliméricos (Qu *y Wong*, 2007).

Para realizar el mezclado en la cámara Brabender se consideraron las densidades reportadas en la tabla 4.1 en la columna Cámara de Mezclado y calculadas en la misma. En la tabla se muestra la densidad del SEBS, NH y G, se observa que los valores obtenidos por el picnómetro y la cámara de mezclado son diferentes. Esto se debe a las distintas condiciones de las pruebas, la segunda medición implica una alta temperatura, 235°C, y esfuerzos de corte que tienden a romper pelets (NH) y los posibles poros. De esta manera, los resultados obtenidos en cámara de mezclado son más cercanos a los reportados, 1.9 g/cm³ para el NH, de 2.2 g/cm³ para el G [Stauffer *y Aharony*, 1991] y de 0.91 g/cm³ para el SEBS.

Tabla 4.1 Densidades de componentes del sistema

Tipo de carga	Densidad, g/cm ³	
	Picnómetro	Cámara de mezclado
G	2.82	1.94
NH	2.24	1.86
SEBS	0.9	0.86

4.1 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.1 se grafica la conductividad eléctrica, a cero deformación y temperatura ambiente, contra la concentración en volumen de partículas conductoras en compuestos SEBS/NH y SEBS/G. A bajas concentraciones predomina la conductividad eléctrica del SEBS con un valor aproximado de 10^{-12} S cm⁻¹, propio de un material aislante. Cuando la concentración de partículas en el compuesto sobrepasa una concentración crítica, se observa un aumento de la conductividad eléctrica en alrededor de 5 ordenes de magnitud, para ambos sistemas. Este fenómeno característico es encontrado regularmente en este tipo de compuestos [Miyasaka y *col.*, 1982; Das y *col.*, 2002] y se explica por medio de la teoría de la percolación la cual menciona que cuando la concentración de partículas aumenta, primero, se forman pequeños aglomerados y después estos aumentan y forman grupos de partículas (grandes aglomerados). A partir de la concentración crítica, o de percolación, se forma puentes entre estos aglomerados de manera que el sistema pasa a ser conductor.

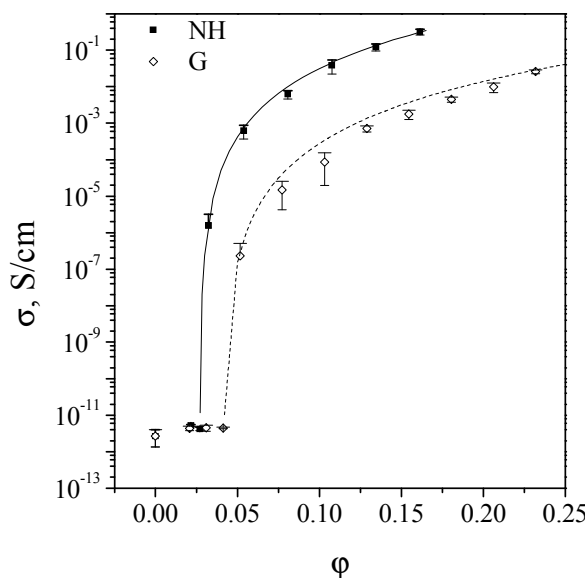


Figura 4.1 Efecto de la concentración de partículas conductoras en SEBS.

Los valores de σ se pueden calcular por medio de la ecuación de la percolación (Kirkpatrick, 1971) que modela la conducta eléctrica por encima de la concentración de percolación:

donde: σ_0 es una constante, ϕ_c es la concentración de las partículas conductivas, ϕ_c es la concentración crítica y β es un exponente crítico.

Los valores de σ_0 y el exponente β , calculados para cada sistema, por medio del método de los mínimos cuadrados, son utilizados para graficar las curvas de percolación en la Figura 4.1 para los compuestos con G y NH, en línea sólida y punteada. En la Figura 4.2, donde se grafica la σ contra $\phi - \phi_c$ con ejes en escala logarítmica, se observa que los datos experimentales tienen una buena correlación con los datos calculados.

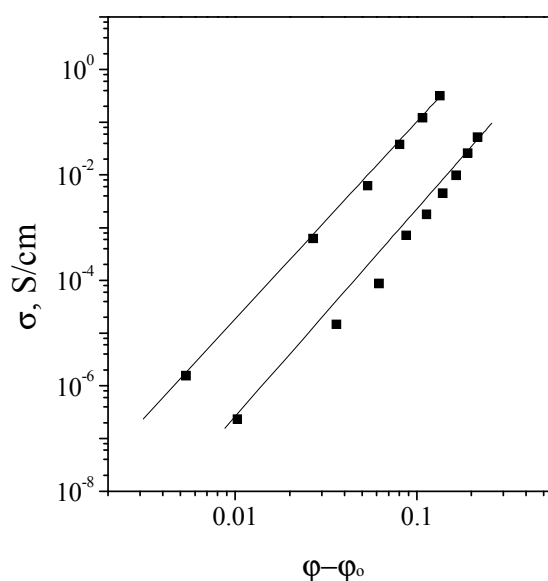


Figura 4.2 Correlación entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla 4.1 Parámetros que ajustan la ecuación de percolación (Kirkpatrick, 1971) teniendo al SEBS como matriz.

NH	0.0268	3.7697
G	0.0412	4.0202

El sistema SEBS/NH presenta un menor valor de ϕ_c , de 0.026, Tabla 4.1, respecto a SEBS/G, de 0.041. Esto es necesitan menor concentración para conducir eléctricamente. Además, para una misma concentración la resistividad con NH es menor que con G. Esto debido a que la microestructura percolativa depende de las características morfológicas de la carga conductiva. En el caso del negro de humo, este presenta una mayor capacidad de aglomerarse por la estructura que presenta y el tamaño. El G al tener forma de hojuelas no consigue formar fácilmente caminos conductivos.

El exponente crítico refleja en cierta medida la estructura de percolación del agregado. Los valores de ν obtenidos para ambos sistemas son mayores que el valor teórico de ν para sistemas tridimensionales que es de 2 (Stauffer, 1994).

4.2 Microscopia de Fuerza Atómica

Por medio de la MFA se obtuvieron imágenes topográficas de la superficie para compuestos con el 20 y 30% de NH en el compuesto SEBS-NH, además obtener el patrón conductivo de esa misma superficie. La Figura 4.3 muestra la morfología del compuesto con 20% de NH, se puede observar una morfología con varias protuberancias. Estas protuberancias se atribuyen a las partículas de NH que son más duras que la matriz polimérica. Además, los bloques de poli(estireno) que están en los extremos de copolímero tienden a formar dominios rígidos, pero no comparables con el NH, pero que llegar a observarse como pequeñas protuberancias (Motomatsu y col, 1997).

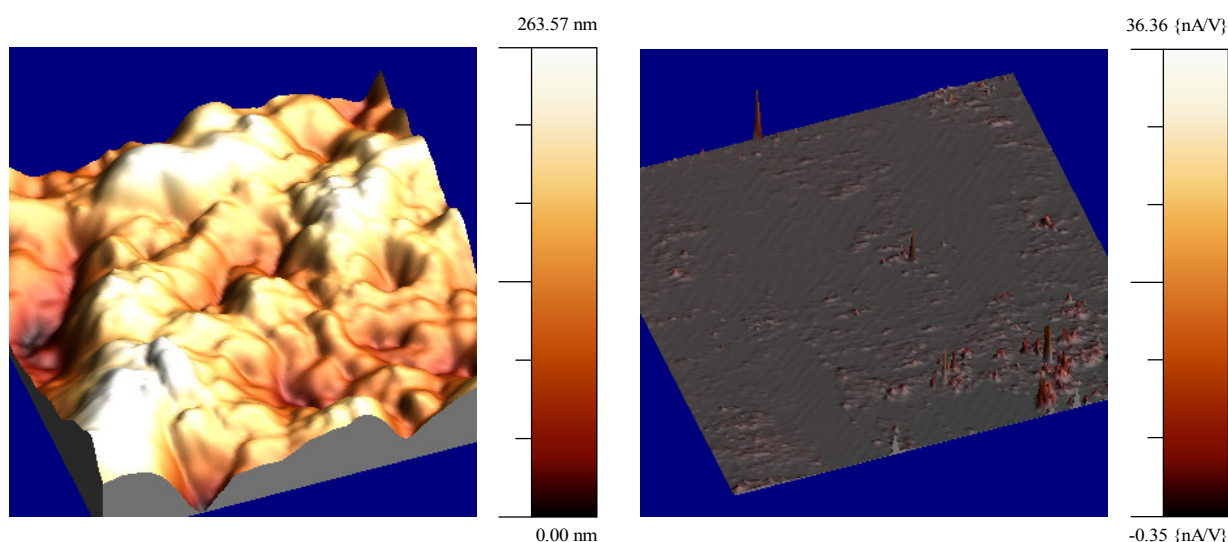


Figura 4.3 Morfología en muestra con 20% de NH (a) y patrón conductivo de la misma (b) con un tamaño de imagen de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

En la imagen del patrón conductivo, Fig 4.3 (b), se muestra los caminos formados por las partículas conductoras. Una mayor conducción de carga se observaría en color claro en la imagen. Para esta concentración se aprecian menos caminos conductivos que para la concentración de 30% de NH, Figura 4.4 (b). Donde al aumentar la cantidad de partículas se espera una mayor formación de éstos.

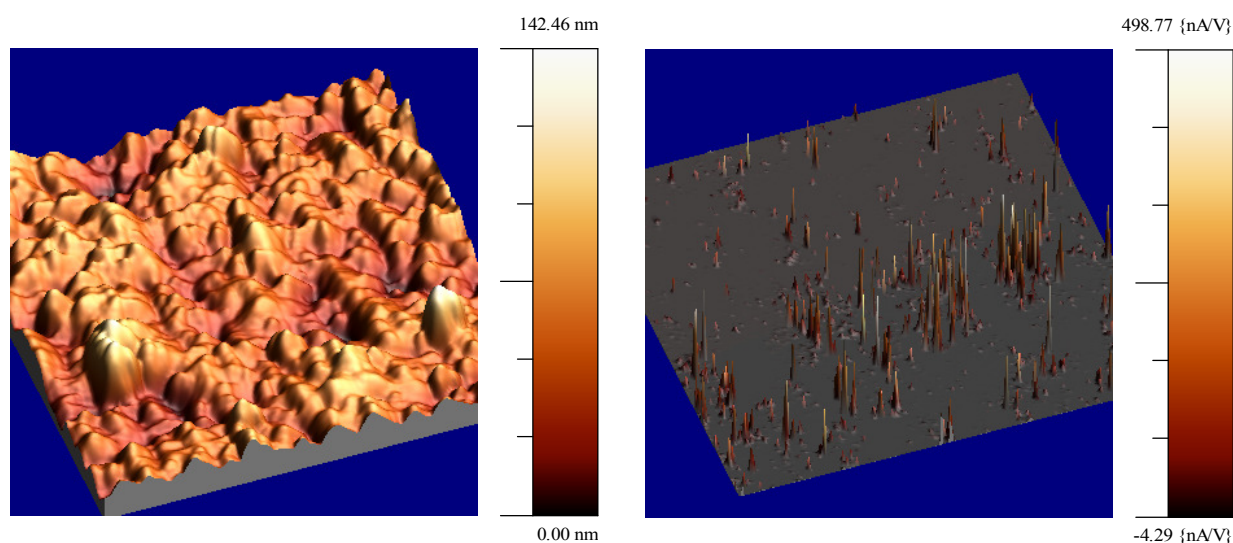


Figura 4.4 Morfología en muestra con 30% de NH (a) y patrón conductivo de la misma (b) con un tamaño de imagen de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

4.3 Piezoresistencia

El efecto piezoeléctrico consiste en aplicar una condición de deformación y por medio de un medidor de resistencia almacenar el valor de resistencia que se relaciona con el valor de deformación. Para conocer el fenómeno, este se ha estudiado bajo pruebas de creep, cíclicas o pruebas tensión o compresión, principalmente. El análisis dinámico mecánico, en particular el realizado en la prueba de flexión en tres puntos supone que durante una prueba se van a estar llevando a cabo simultáneamente esfuerzos de compresión y de tensión siendo difícil de observar los mecanismo por el que varía la deformación y más aun la resistencia del compuesto. Para comprender lo que sucede, es necesaria la aplicación de esfuerzos simples y además de asegurar que los esfuerzos que se apliquen en la muestra sean uniformes. Este tipo de pruebas han sido más empleadas [Beruto *y col*, 2005; Yoshimura *y col*, 2007], sin embargo los modelos propuestos aun son muy sencillos, sólo recientemente Zhou [Zhou *y col*, 2008] han propuesto un modelo de percolación-efecto túnel.

Para el estudio del efecto piezoeléctrico en pruebas de tensión y compresión, se desarrollaron dispositivos de medición sencillos que permitieran realizar las mediciones de resistencia eléctrica durante las pruebas utilizando la máquina Instron. En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran los prototipos propuestos. El prototipo de tensión consta de dos abrazaderas-electrodos que se colocan sobre la muestra entre las mordazas de sujeción de la máquina Instron. La sujeción se realiza por medio de tornillos, que para su apriete se utiliza un torquímetro. El prototipo de compresión consta de un cilindro contenedor de la muestra, el cual está aislado en la parte interna y de dos penetradores que aplicaran la fuerza de compresión. Con estos prototipos se buscar confiabilidad y repetitividad en las mediciones, sobre todo en la sujeción de las muestras.

4.3.1 Medición Mecánico-Eléctrico en Tensión

La medición mecánico eléctrico fue llevada a cabo en la máquina Instron, para esfuerzo deformación en tensión y compresión, con su correlación in situ a la resistencia eléctrica de las muestra. por medio del multímetro Hewlett Packard modelo 344014.

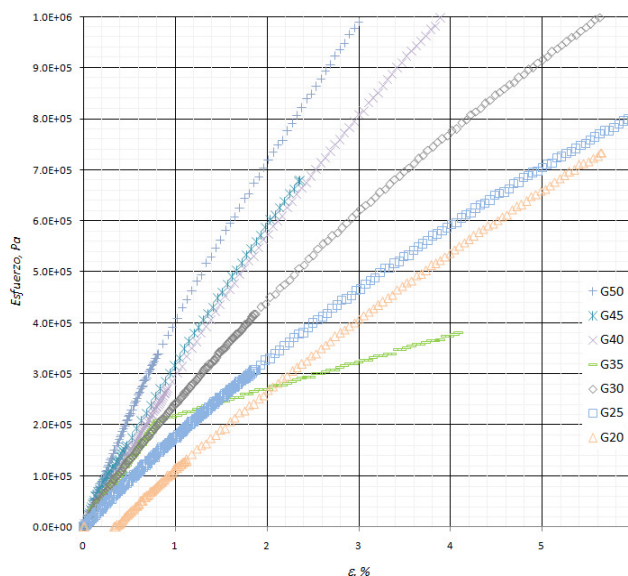


Figura 4.5 Comportamiento mecánico en la prueba de tensión en compuestos de SEBS-G.

El efecto de las partículas en el SEBS se puede observar claramente en las propiedades estáticas, como las derivadas de pruebas de tensión. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran el esfuerzo contra la deformación obtenidas en muestras de SEBS con G y NH a diferentes contenidos de carga. Es evidente que el modulo de Young se mejora a partir de la inclusión de partículas debido a las interacciones que ocurren. Respecto al tipo de partícula el NH, por su morfología en forma de agregados y su tendencia a aglomerarse, provee un mayor reforzamiento del compuesto. Esto se observa al comparar el valor del esfuerzo para una deformación. Por ejemplo, a una concentración de 20% de partículas y 5 % de deformación el esfuerzo del compuesto SEBS-G20 es 7.0×10^5 Pa, mientras que para el SEBS-NH20 es de 2.0×10^6 .

El comportamiento general de la resistencia a través del tiempo en cada una de las pruebas se muestra en la Figura 4.7 para las prueba en tensión y compresión para muestras de NH. Se observa el cambio de resistencia a medida que transcurre la prueba. En el caso de tensión la resistencia tiende a aumentar su valor inicial, que es de 444000 ohms, debido a que con los esfuerzos aplicados aumenta la distancia entre partículas conductoras. Aumentando su valor inicial hasta más del doble.

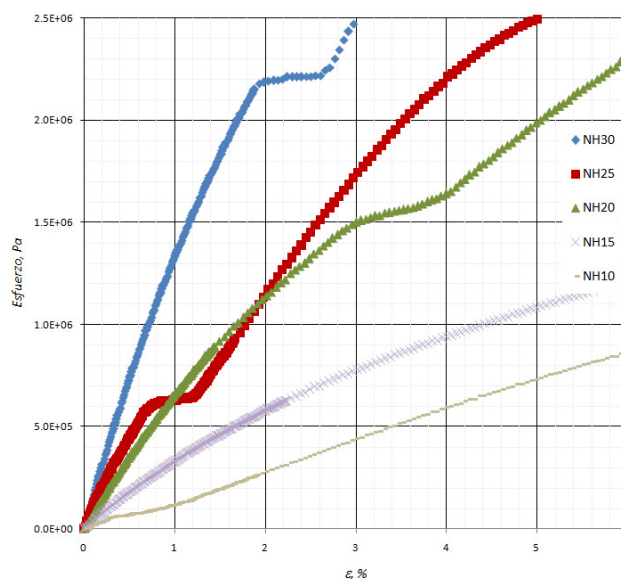


Figura 4.6 Comportamiento mecánico en la prueba de tensión en compuestos SEBS-NH.

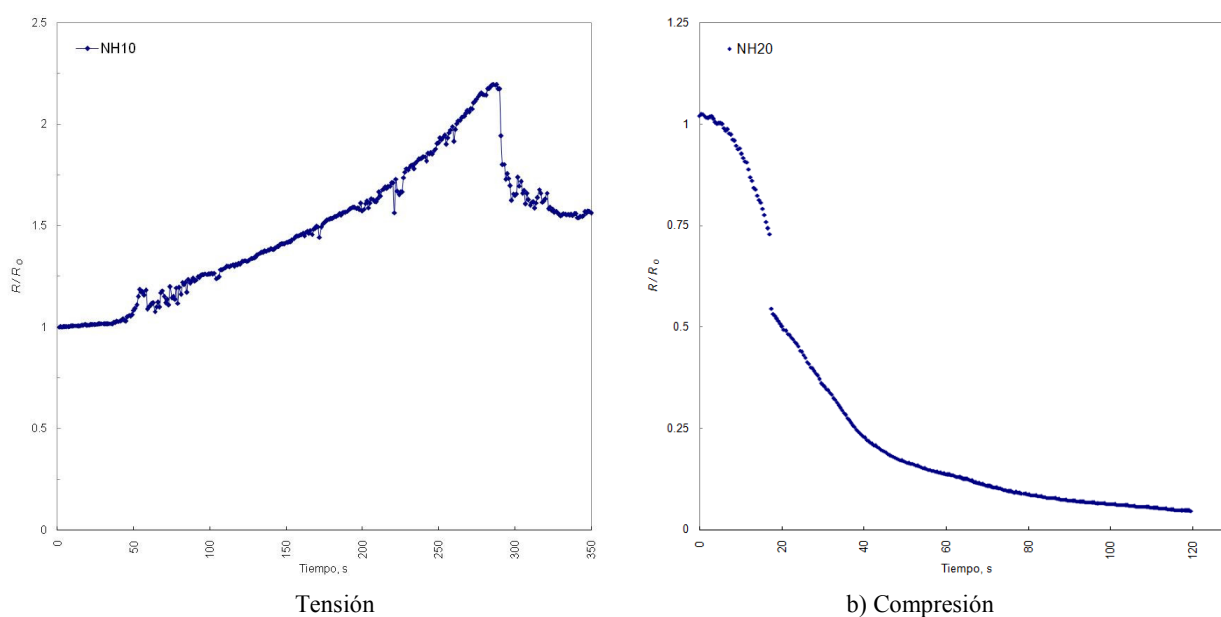


Figura 4.7 Comportamiento de la resistencia eléctrica en la prueba de: a) tensión y b) compresión en muestras de SEBS con NH.

En la gráfica de compresión se observa una disminución de la resistencia a través del tiempo para una muestra con el 20% de NH. Se hace evidente el cambio en el comportamiento de la muestra, lo anterior por el acercamiento de las partículas conductoras dentro del cilindro que está ejerciendo deformación es sólo una dirección.

Finalmente para el caso la correlación entre la conductividad eléctrica y la deformación para una prueba de tensión se muestra en la figura 4.8 y 4.9, para compuestos SEBS-G y SEBS-NH. La conductividad se calculó para los valores obtenidos de resistencia durante la prueba y se relacionó a la deformación. La conductividad inicial de las muestras está relacionada a la concentración de partículas de la muestra, donde para concentraciones iguales los compuestos con NH presentan mayores conductividades que los que contiene G. El comportamiento que se observa, de manera general, es una disminución de la conductividad eléctrica a medida que se aumenta la deformación en la muestra. Esta disminución, debida a un aumento en la distancia entre las partículas conductivas, es ligera y sólo algunas muestras llegan a disminuir en 1 orden la magnitud inicial.

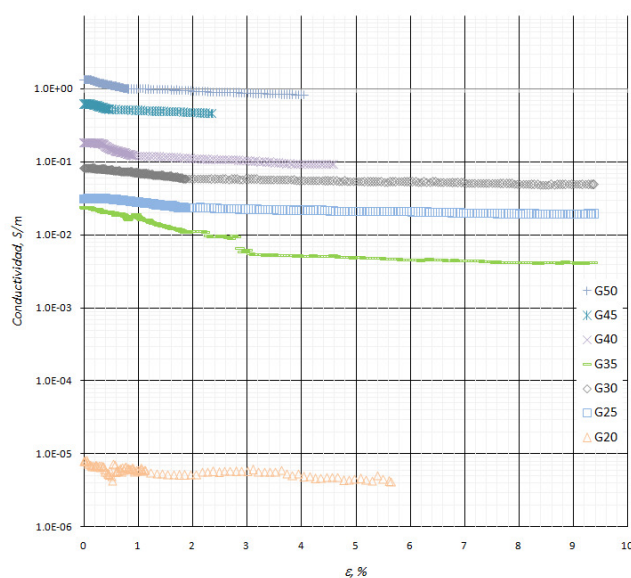


Figura 4.8 Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con G en una prueba de tensión.

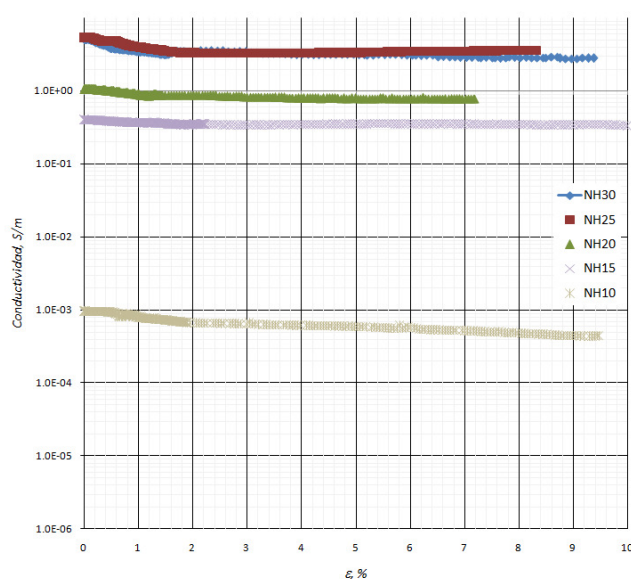


Figura 4.9 Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con NH en una prueba de tensión.

4.3.2 Medición Mecánico-Eléctrico en Compresión

Por otro lado, para el caso de una deformación por compresión y su correlación con la conductividad eléctrica, Figuras 4.10 y 4.11, se observó que la conductividad, de manera general, tiene un aumento a medida que se aumenta la deformación en la muestra. Este aumento, debido a una disminución en la distancia entre las partículas conductoras. A diferencia de la tensión el cambio es ligeramente mayor, llegando a cambiar hasta 2.5 ordenes de magnitud.

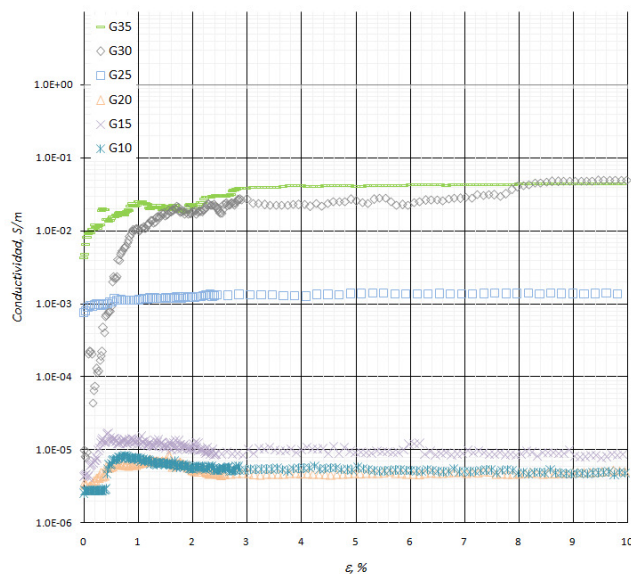


Figura 4.10 Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con G en compresión mecánica.

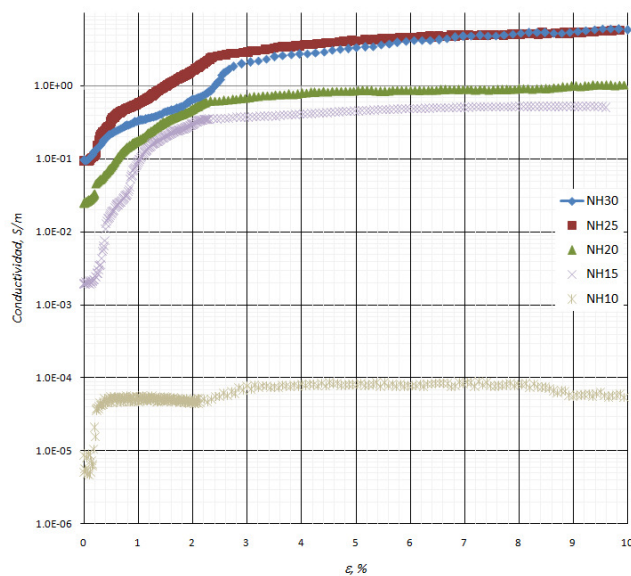


Figura 4.11 Efecto de la deformación sobre la conductividad eléctrica de compuestos con NH en compresión mecánica.

4.3.3 Medición Mecánica-Eléctrica en esfuerzo - deformación

La Figuras 4.12 a) y b) muestran el comportamiento mecánico del compuesto SEBS-NH, de tres concentraciones de partículas, a distinta velocidad de deformación en una prueba de flexión. De manera general, se observa un comportamiento lineal del esfuerzo. Esto debido a que se está midiendo en la región de pequeñas deformaciones, hasta 5% de deformación, y que, el SEBS, al pertenecer a la categoría de los elastómeros, presenta una alta elongación elástica. Como es bien conocido, la adición de partículas de NH mejora la resistencia mecánica del copolímero. Esto se puede observar al comparar el valor del módulo de flexión de las muestras de cada una de las figuras mencionadas. El módulo aumenta de manera significativa, esto se puede observar en la Figura 4.13, donde se grafica el módulo de flexión versus la concentración de partículas y la velocidad de deformación. Para una velocidad de deformación, el módulo aumenta al aumentar la concentración de partículas.

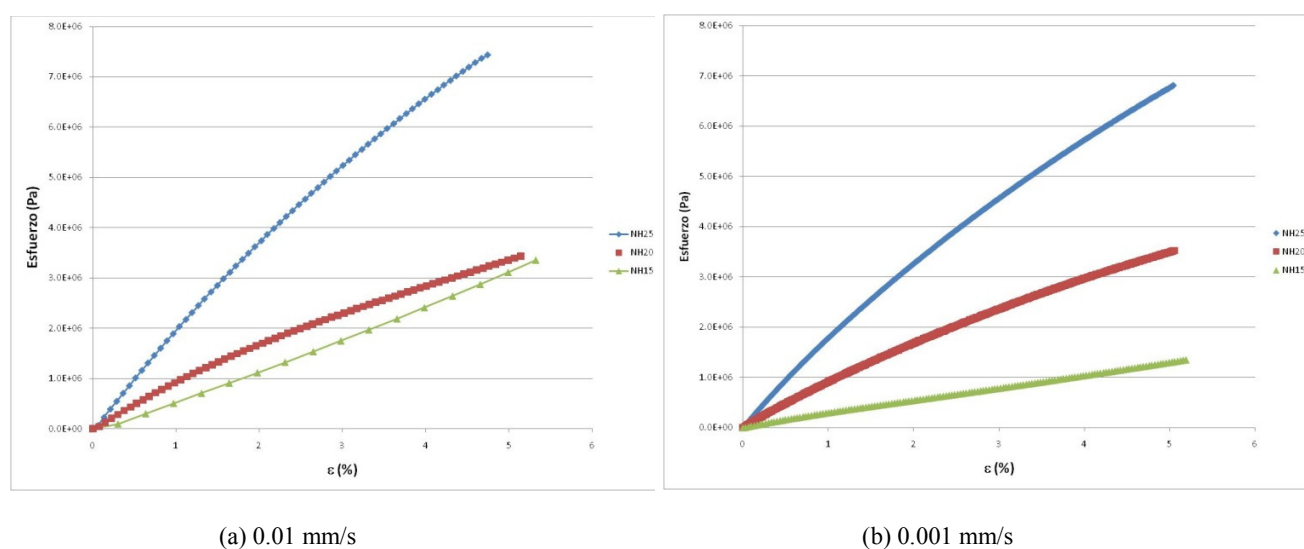


Figura 4.12 Comportamiento mecánico del compuesto SEBS-NH a diferentes concentraciones y sometido a dos velocidades de deformación.

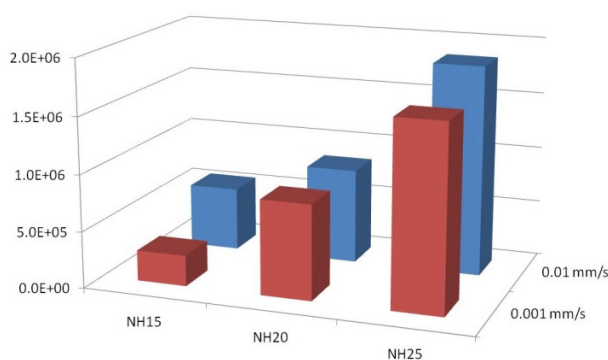


Figura 4.13 Módulo de flexión al variar la concentración de NH y la velocidad de deformación utilizada en la prueba.

Así mismo, al comparar las figuras 4.14 (a) y (b) se aprecia el efecto que tiene la velocidad de deformación en el comportamiento mecánico. Para una misma concentración de partículas el

módulo de flexión aumenta al aumentar esta velocidad, por ejemplo, para la concentración de 25% de NH el módulo cambia de 1.63, para 0.001 mm/s, a 1.86 MPa, para 0.01 mm/s. Esto se puede observar también en la Figura 4.13. Con el aumento en la velocidad de deformación se evita la relajación de las cadenas del SEBS, y las partículas que interactúan con éstas, aumentando el esfuerzo requerido para alcanzar la misma deformación.

Los comportamientos, tanto, mecánico como piezoresistivo del compuesto se observa, para la concentración de 20% de NH, en la Figura 4.15 para dos velocidades de deformación. Se observa que el comportamiento piezoresistivo sigue al comportamiento mecánico del esfuerzo. Este comportamiento está representado por la resistencia relativa $((R-R_0) / R_0)$, donde R es la resistencia instantánea y R_0 es el valor medido al tiempo inicial de la prueba. Aunque durante la flexión al aplicar la deformación inicial, la muestra experimental, al mismo tiempo, tanto esfuerzos de compresión como de tensión, en la parte superior y en la parte inferior respectivamente, la contribución tensil parece superar al compresivo. Esto debido a que el incremento que tiene la resistencia durante la prueba y donde su incremento se ha observado que se debe a la separación de las partículas conductivas, destruyendo los caminos conductivos que se habían establecido en el compuesto. Las pruebas de tensión reportadas anteriormente en el curso de esta tesis muestran que la resistencia disminuye al aumentar la deformación.

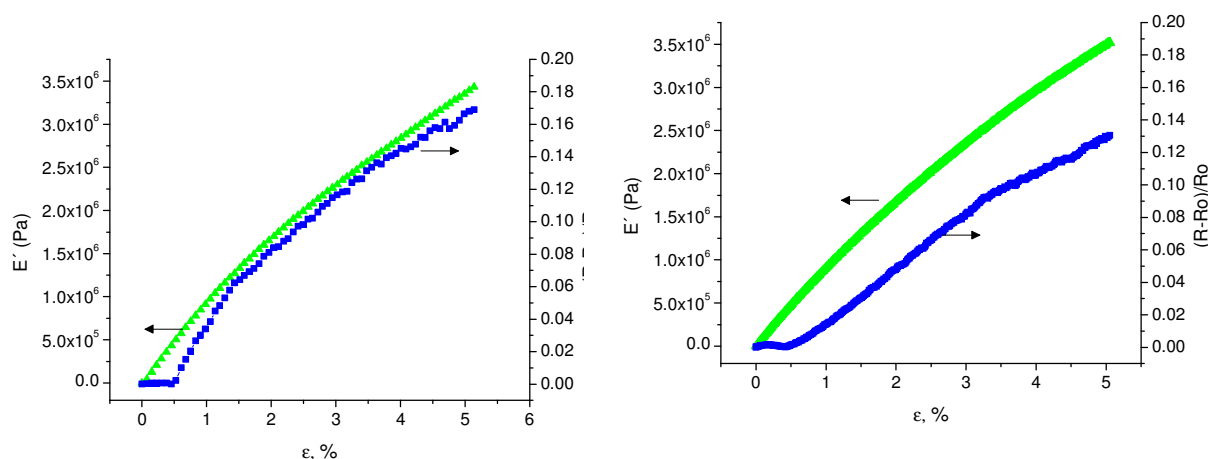
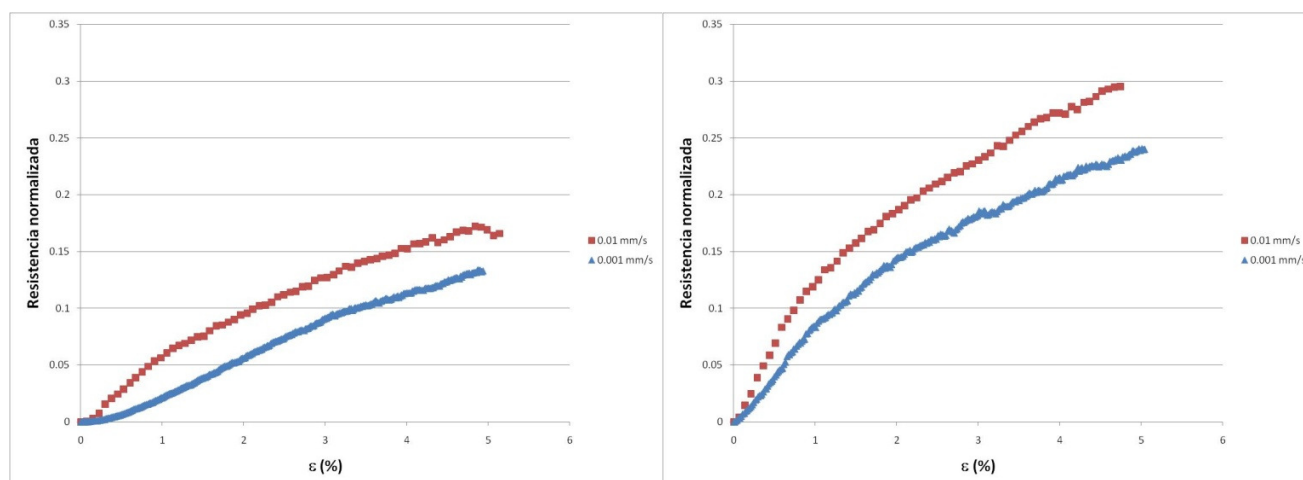


Figura 4.14 Comportamiento piezoresistivo de un compuesto SEBS con 20% de NH. a) 0.01 mm/s y b) 0.001 mm/s.

El efecto que tiene la velocidad de deformación sobre la respuesta piezoresistiva se muestra en la Figura 4.15. Con el aumento de la velocidad utilizada en la prueba, se observa un aumento en el nivel de la resistencia normalizada. Con el aumento de velocidad de deformación no se da tiempo de una reconstrucción de caminos conductivos, además de su posible deterioro, provocando un aumento en el valor de resistencia normalizada.



(a) NH20

(b) NH25

Figura 4.15 Efecto de la velocidad de deformación en la respuesta piezoresistiva para compuestos SEBS con NH: (a) 20% y (b) 25%.

4.5 Medición esfuerzo de relajación-Resistencia de relajación

De manera general, en una prueba de esfuerzo relajación se mide la estabilidad dimensional de un material, dando importante información en cuanto al desempeño viscoelástico del material para su uso. La muestra se somete a una deformación rápida y se mide el esfuerzo necesario para mantener constante la deformación. Esta medición es función del tiempo. Se considero una medición encontrada en la prueba de barrido de deformación (DRVl), la otra fuera de la región lineal (FRVL). Se buscaron valores de deformación similares para los compuestos con NH y G, para llevar a cabo una comparación apropiada. La Figura 4.16 muestran las curvas módulo elástico contra deformación de los compuestos, las líneas verticales muestran los valores seleccionados de deformación, 0.01% para la DRVl y 1% para FRVL.

Sin embargo como se observa en la Figura 4.17 el comportamiento de relajación de esfuerzo de los compuestos SEBS-G y SEBS-NH para la DRVl, respectivamente. Aunque inicialmente la prueba se llevó a cabo durante 2000s, al aplicar un valor pequeño de deformación, 0.01%, los valores de fuerza obtenidos estuvieron alrededor del límite de medición del equipo y este tuvo que compensar, después de cierto tiempo, con una fuerza negativa para poder mantener la deformación al relajarse el material. Debido a esto estos datos no son considerados.

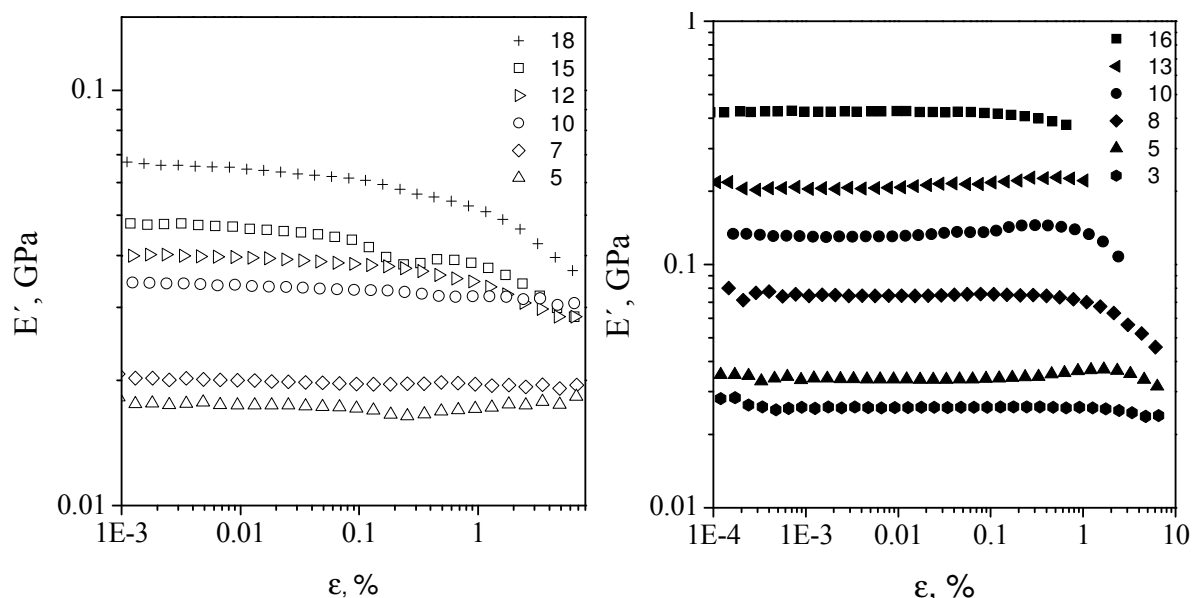


Figura 4.16 Selección de valores DRVL y FRVL en compuestos SEBS-G y SEBS-NH.

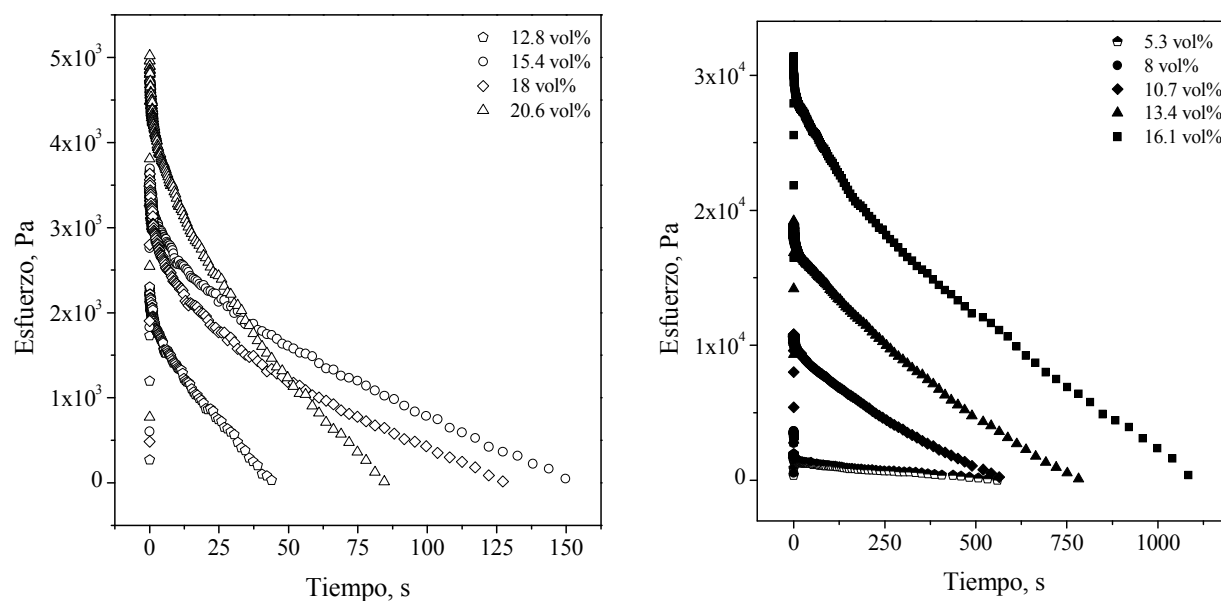


Figura 4.17 Prueba de relajación de esfuerzo DRVL en compuestos de SEBS-G (izq) y SEBS-NH (der).

Para comparar el fenómeno de piezoresistencia entre las muestras, con diferente tipo de partícula y concentración, se utilizó la resistencia relativa $((R-R_0) / R_0)$, donde R es la resistencia instantánea y R_0 es el valor medido al tiempo inicial de la prueba. El comportamiento general de la resistencia relativa a través del tiempo al aplicar una condición DRVL se observa en la Figura 4.18. De forma general, hay una pequeña disminución de la resistencia relativa a medida que transcurre la prueba, con un valor máximo de -0.009 para el SEBS-G cargado al 18% en volumen. Se puede decir que no existen modificaciones apreciables en la resistencia relativa durante la aplicación de la condición DRVL, debido principalmente a que una pequeña deformación no promueve la modificación de la distancia entre las partículas conductoras. Sin embargo, existe una gran dispersión de los resultados, solamente las muestras con mayor cantidad de carga

analizadas, 16.1 % vol de NH y 20.6% en vol de G, presentan un cambio menor respecto a las otras muestras.

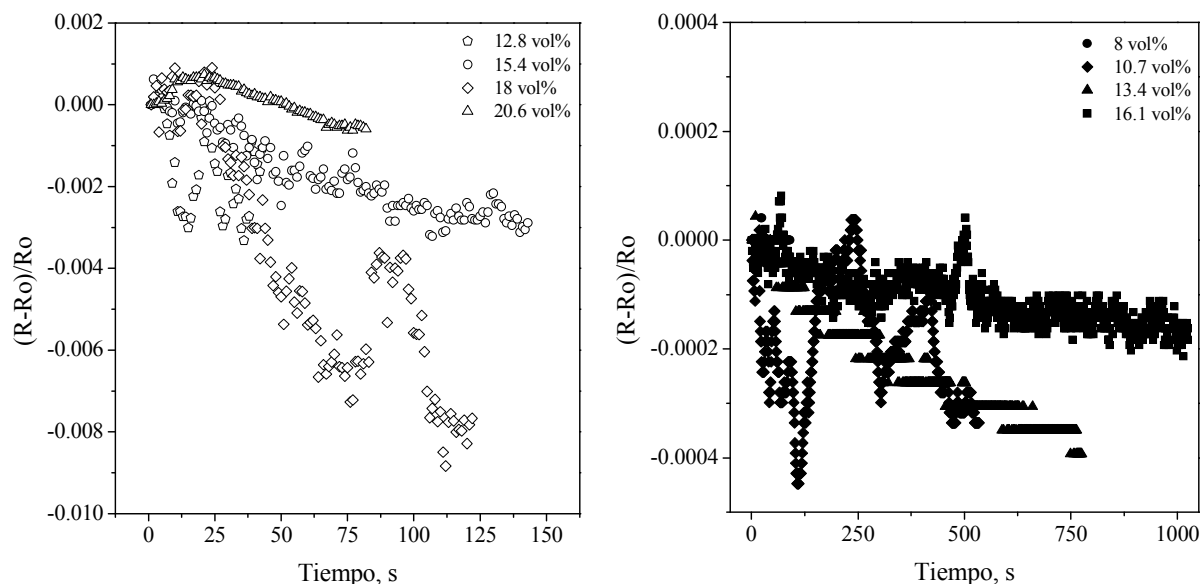


Figura 4.18 Comportamiento de la resistencia relativa durante la prueba de esfuerzo relajación DRVL para: a) compuestos con adiciones de G y b) compuestos adiciones de NH.

En el caso de la condición de FRVL, que aplica un 1% de deformación, los resultados muestran, Figura 4.19, que el esfuerzo inicial disminuye rápidamente entre los primeros 100 s para después mantenerse estable, durante esta primera parte las moléculas del SEBS experimentan estiramientos y relajaciones. Después, el esfuerzo necesario para mantener el 1.5% de deformación se mantiene casi constante.

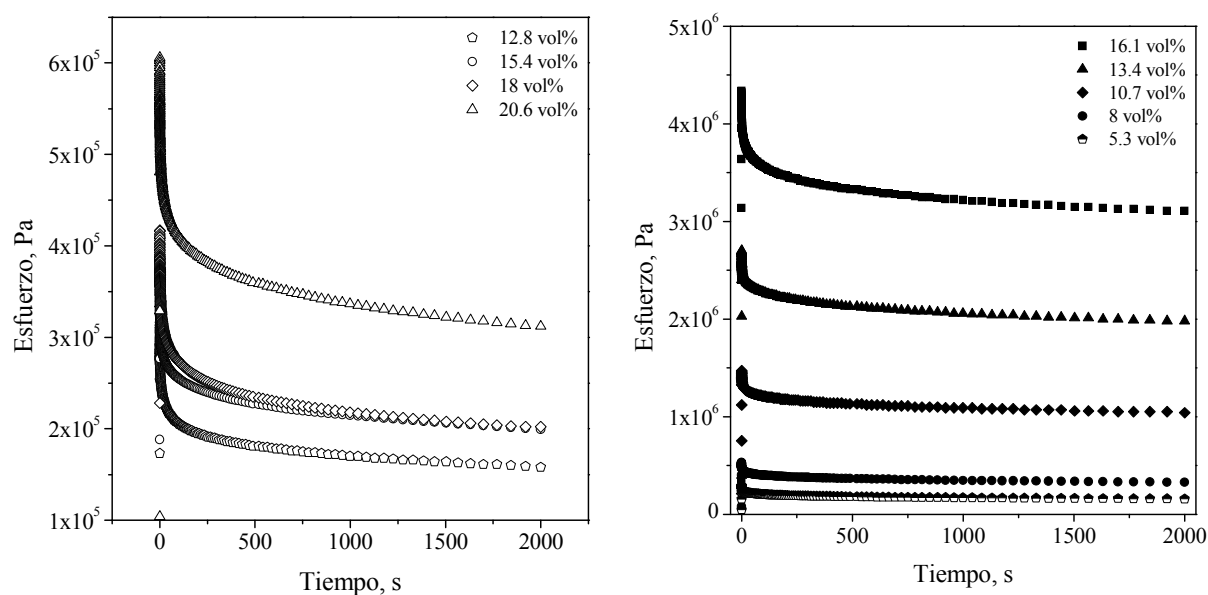


Figura 4.19 Curvas de esfuerzo relajación a 25°C FRVL para: a) compuestos adiciones de Grafito y b) compuestos adiciones de negro de humo a diferentes concentraciones.

Respecto a la cantidad de carga agregada al copolímero, ésta dificulta el movimiento molecular y hace necesario un mayor esfuerzo para obtener la deformación de 1%. Nuevamente la morfología de las partículas incide sobre las propiedades mecánicas y eléctricas. La morfología en forma de agregado del NH tiene una mayor interacción con el SEBS reflejándose en el esfuerzo de relajación observado, mientras las partículas de G presentan una forma hojuelas que se de laminan fácilmente.

La respuesta piezoeléctrica, en función de la resistencia relativa de relajación, Figura 4.32, muestra que al imponer la deformación FRVL, de 1%, al mismo tiempo se incrementa la resistencia relativa del compuesto. Después de esto, la resistencia relativa muestra un comportamiento de relajación durante el tiempo de la prueba, que es similar al observando en la prueba relajación de esfuerzo. Aún y cuando la deformación aplicada al compuesto es instantánea, el proceso de relajación molecular, y separación de partículas conductivas, toma tiempo, reflejándose en el valor de resistencia.

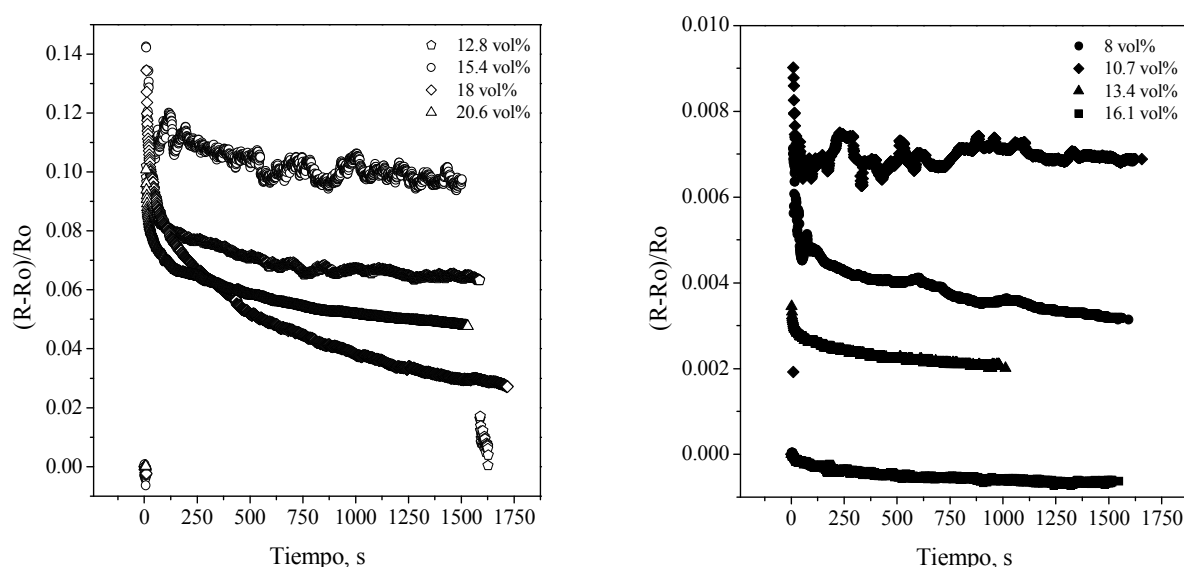


Figura 4.20 Comportamiento de la resistencia relativa durante la prueba de esfuerzo relajación FRVL para: a) compuestos con adicionados con G y b) compuestos adicionados con NH.

Además se observa que a medida que disminuye la concentración de partículas en los compuestos, un mayor incremento inicial de la resistencia de relajación se presenta, debido a que fácilmente se reflejan las variaciones en deformación. Sin embargo, los compuestos con la menor concentración no son lo que responden mejor.

4.3.1 Medición Dinámico Mecánica-Eléctrica en DMA

Además, de los prototipos de compresión y tensión, se propone una modificación a uno accesorio de DMA, flexión en tres puntos con abrazadera, Figura 4.21, para poder realizar mediciones de resistencia a diferentes de temperaturas, pruebas dinámicas y/o pruebas transientes.

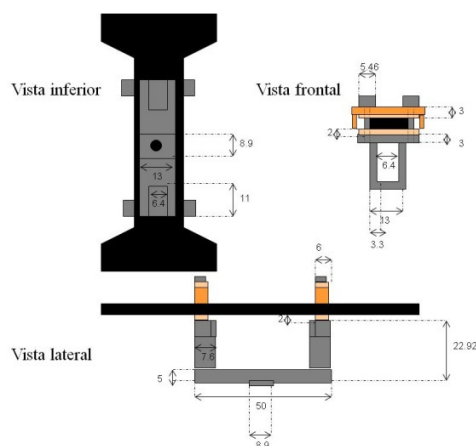


Figura 4.21 Prototipo para medición en DMA.

La característica del análisis mecánico dinámico es que mide la respuesta del material a un esfuerzo periódico. Por medio de esta prueba se puede obtener más información acerca de los materiales que otra prueba mecánica, ya que es especialmente sensible a la estructura física y química de los plásticos [Nielsen y Landel, 1994]. El estudio del efecto piezoeléctrico durante una prueba de este tipo supone la medición de la resistencia eléctrica. Debido a la falta de un dispositivo adecuado para no interferir en la medición mecánica y obtener un valor de resistencia eléctrica relacionado con una deformación no se llevó a cabo.

En trabajos de tesis anteriores (Rodríguez, 2006; Contreras 2008) se había intentado realizar barridos dinámicos de deformación en materiales compuestos con NH pero no se pudieron llevar a cabo debido a dos situaciones: a) el equipo sobrecargaba la fuerza máxima, que es de 3500 g, y/o b) el intervalo de deformación que permitía era muy pequeño. En cualquiera de estas situaciones el resultado no era satisfactorio al intentar observar el fenómeno llamado “efecto Payne”, que es la disminución de módulo elástico al aumentar la deformación en polímeros con partículas [Jurado y col, 1999].

Para una geometría determinada, el intervalo de deformación depende de las dimensiones de la probeta, al modificarlas se modifica el valor máximo posible de deformación, sin embargo, la ejecución de la prueba está supeditada a la fuerza empleada. Las ecuaciones siguientes muestran que la deformación (ϵ), para la geometría de flexión en tres puntos con abrazadera, está en función del espesor (T) y la longitud (L) de la probeta, para la constante de deformación (δ) y del desplazamiento de equipo (D).

$$(1) \quad \epsilon = \frac{D}{L} \quad \text{---}$$

$$(2) \quad \epsilon = \frac{D}{L} \quad \text{---}$$

Para el esfuerzo las ecuaciones serían:

$$(2) \quad \sigma = \frac{D}{L} \quad \text{---} \quad (2)$$

La Figura 4.22 muestra la dependencia en el módulo de la deformación en una muestra de SEBS/NH cargada al 5%. La geometría utilizada es flexión en tres puntos. Se observa que el valor máximo alcanzado de deformación es 4%. Sin embargo, la grafica muestra que el módulo al llegar a 0.1% aumenta en lugar de disminuir, mostrando un comportamiento atípico. Este error puede deberse a que con el aumento de la deformación el punto de apoyo central no toca la muestra induciendo un error en la medición, el máximo desplazamiento del punto de apoyo es de 1.5 mm para el 5% de deformación. La solución a este problema se dio a seleccionar un accesorio de flexión en tres puntos con abrazaderas, donde se evita movimiento de la muestra si deja de tocar el punto central la muestra

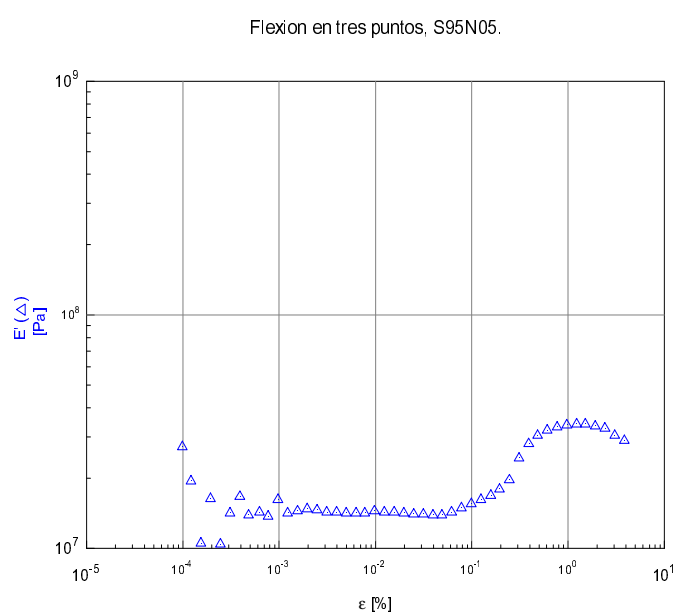


Figura 4.22 Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.

Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran los módulos elásticos ante un barrido de deformación al variar la concentración de partículas de NH y de G, respectivamente. Se observa que al aumentar la carga el módulo elástico aumenta. Además a determinado valor de deformación el módulo disminuye, para los compuestos más cargados es menor el valor de la deformación donde inicia el descenso. En el compuesto con 30% de NH es a 0.2% de deformación, para el de 50% de G ya desde 0.01% se observa la caída. Esto se debe a la destrucción-reformación de una estructura continua de partículas [Payne, 1965; Payne y Whittaker, 1971], aunque el efecto no es tan marcado.

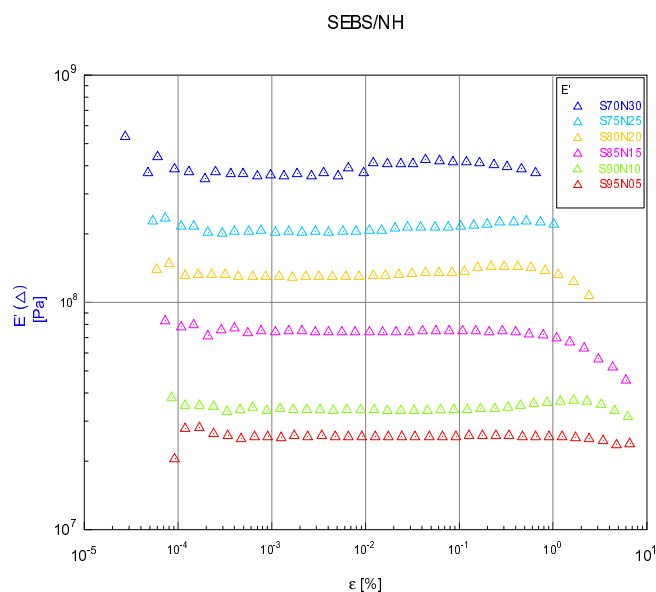


Figura 4.23 Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.

La influencia de tipo de partícula se observa nuevamente, ahora en el módulo elástico, el NH refuerza más al SEBS que el G para una misma concentración debido a sus parámetros morfológico como la estructura [Fröhlich y col, 2005]. También se observa que para compuestos de NH con mayor carga la deformación mayor disminuye a medida que aumenta la concentración, esto es porque el compuesto es más rígido y alcanza antes, bajas deformaciones, la fuerza máxima del equipo, no así las muestras con G. Finalmente, en estas pruebas no se midió la resistencia porque no se contó con el dispositivo de medición, pero permiten concluir que se puede realizar la medición de efecto piezoeléctrico en pruebas mecánico-dinámicas a baja deformación, 6 y 7% para el NH y G respectivamente.

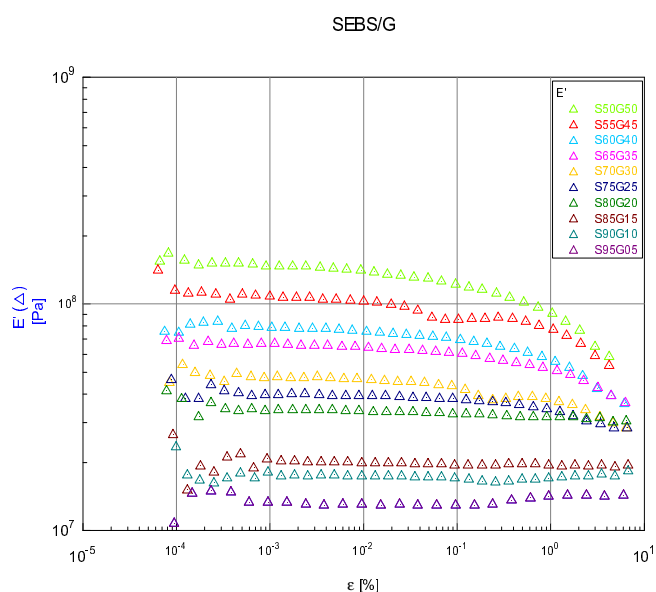


Figura 4.24 Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.

El SEBS es un copolímero que presenta dos temperaturas de transición vítrea, una por debajo de la temperatura ambiente que se relaciona con la fase elastómerica y otra superior a temperatura ambiente, reportada en alrededor de 90°C. Por no contar con la unidad de sub-ambiente en la prueba de barrido de temperatura sólo se pudo observar que la t_g es de alrededor de 95°C, figura 4.25. Además, podemos ver que el módulo por arriba de 80°C empieza a disminuir, para caer después de los 95°C.

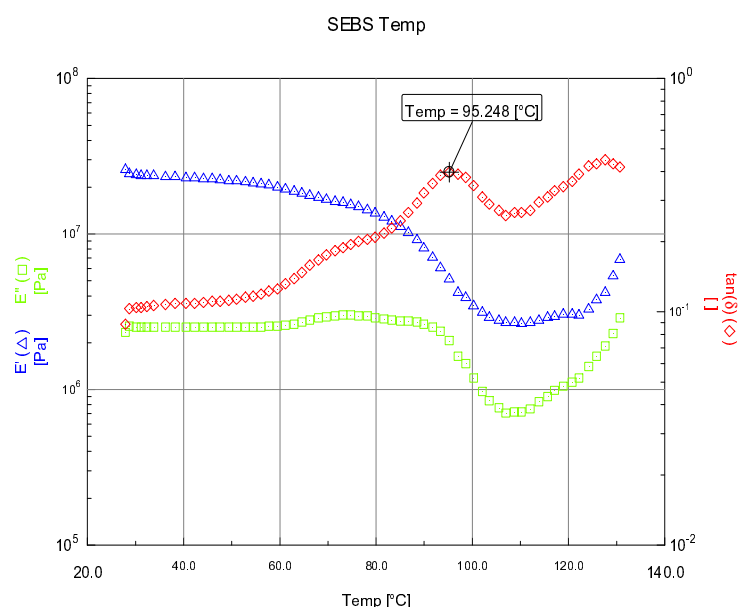


Figura 4.25 Barrido de deformación en muestra con NH al 5%.

De una manera amplia las propiedades reológicas de un material compuesto pueden llegar a reflejar la estructura interna y su procesabilidad. Ellos pueden proveer información acerca de la estructura de percolación, estado de la dispersión de las partículas y la interacción entre el polímero y las partículas. Sin embargo, es importante evaluar la conducta reológica para entender el efecto de las partículas en la estructura interna y las propiedades de los compuestos de SEBS/G y SEBS/N.

La figura 4.26 muestra el comportamiento general de la resistencia a través del tiempo en cada una de las pruebas para la prueba de deformación dinámica en el DMA. Donde durante la mayor parte del tiempo no cambia la resistencia y después se da un aumento progresivo, esto debido a que la deformación en la muestra está aumentando al orden del 0.1%

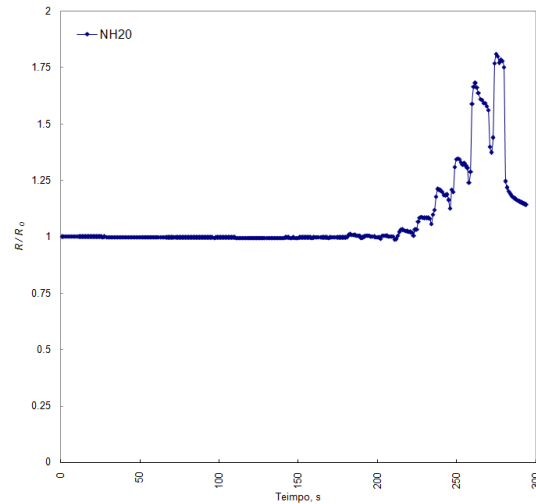


Figura 4.26 Comportamiento de la resistencia eléctrica en un análisis dinámico a una muestra de SEBS con 20% de NH.

En la Figura 4.27 muestran los módulos elásticos ante un barrido de deformación durante una medición MDME al variar la concentración de partículas de G y de NH, respectivamente. Se observa que al aumentar la carga el módulo elástico aumenta. Además a determinado valor de deformación el módulo disminuye, para los compuestos más cargados es menor el valor de la deformación donde inicia el descenso. Esto se debe a la destrucción-reformación de una estructura continua de partículas [Payne, 1965; Payne y Whittaker, 1971], aunque el efecto no es tan marcado.

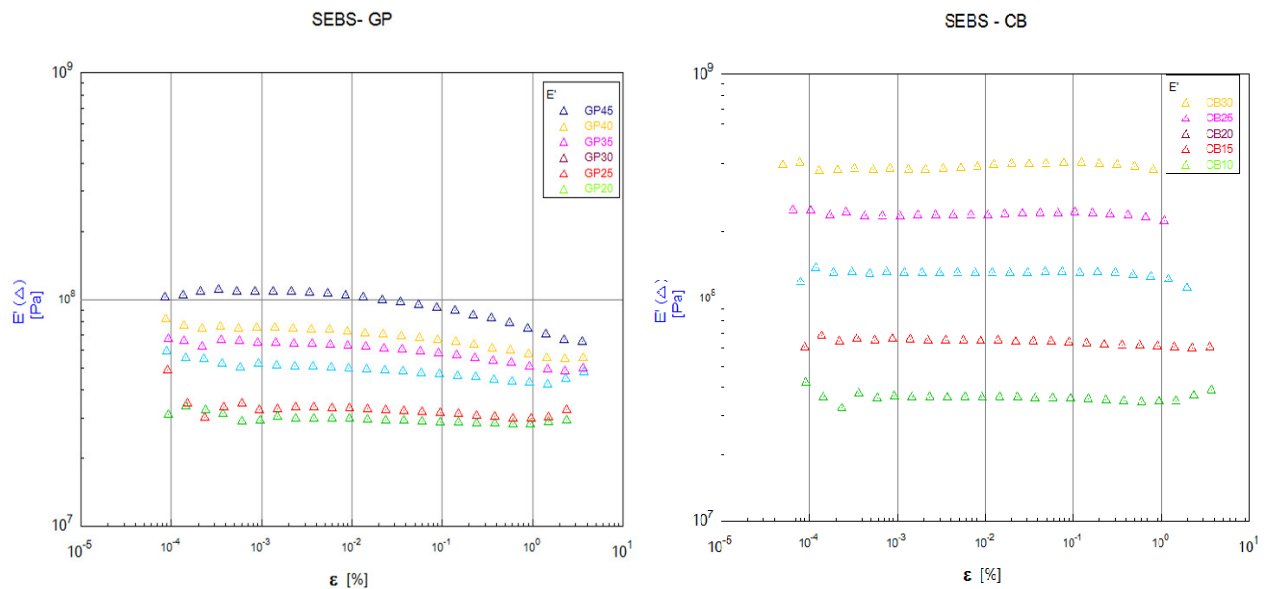


Figura 4.27 Efecto de la amplitud de deformación en el módulo de un compuesto SEBS con: a) G y b) NH

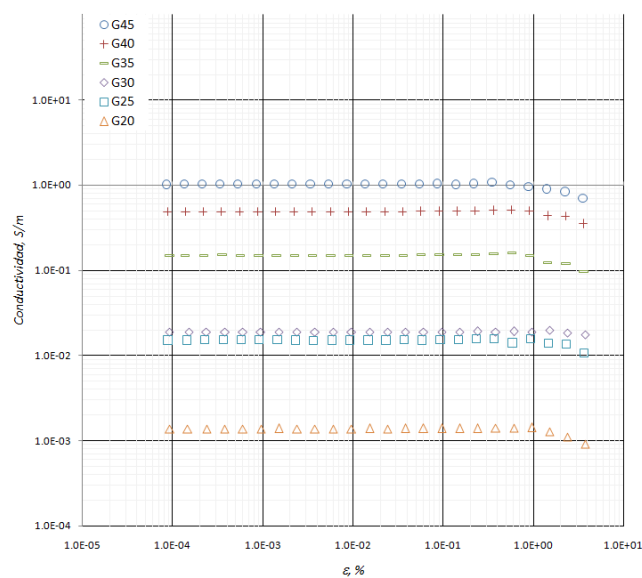


Figura 4.28 Efecto de la amplitud de deformación en la conductividad SEBS con G.

Por último, las Figuras 4.28 y 4.29 muestran la correlación conductividad eléctrica y amplitud de deformación durante una prueba dinámica efectuada en flexión. Se observa que la conductividad se mantiene constante hasta valores similares en los que en la misma prueba el módulo de almacenamiento, obteniendo una buena correlación

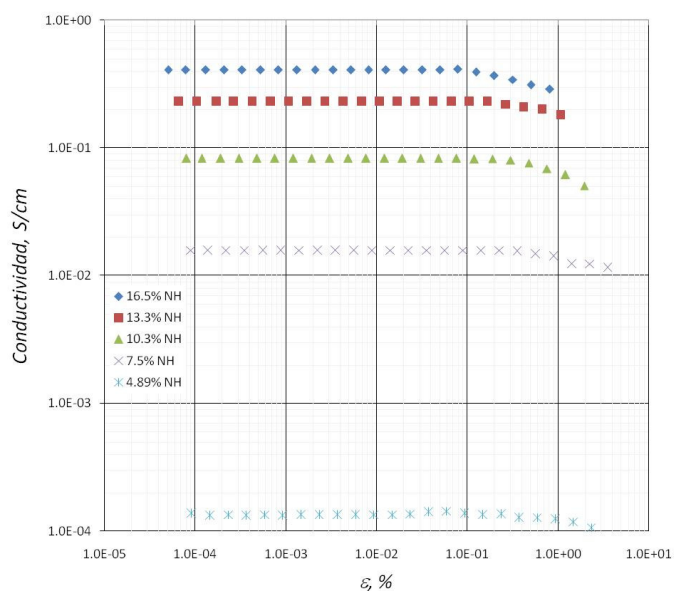


Figura 4.29 Efecto de la amplitud de deformación en la conductividad SEBS con NH.

4.6 Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica

El comportamiento mecánico del SEBS puro y los compuestos con G y NH, a diferentes concentraciones, ante la temperatura, en función del módulo de almacenamiento E' medido por medio del DMA, se grafica en la Figura 4.30, respectivamente. La muestra de SEBS presenta el comportamiento propio de un copolímero, con dos temperaturas de transición vítrea, una por debajo de la temperatura ambiente que se relaciona con la fase elastomérica y otra superior a temperatura ambiente, reportada en alrededor de 90°C . Un intervalo lineal de módulo elástico se observa entre 25 y 55°C , después el módulo va disminuyendo lentamente, para caer después de los 95°C . El rango de trabajo para el SEBS lo podemos definir hasta los 60°C . Asimismo, se observa que la adición de partículas aumenta el módulo elástico pero disminuye el intervalo de temperatura en que permanece constante el módulo. Presentan un comportamiento parecido al SEBS, el módulo va disminuyendo gradualmente hasta alrededor de los 90°C , después de este valor la caída se aumenta.

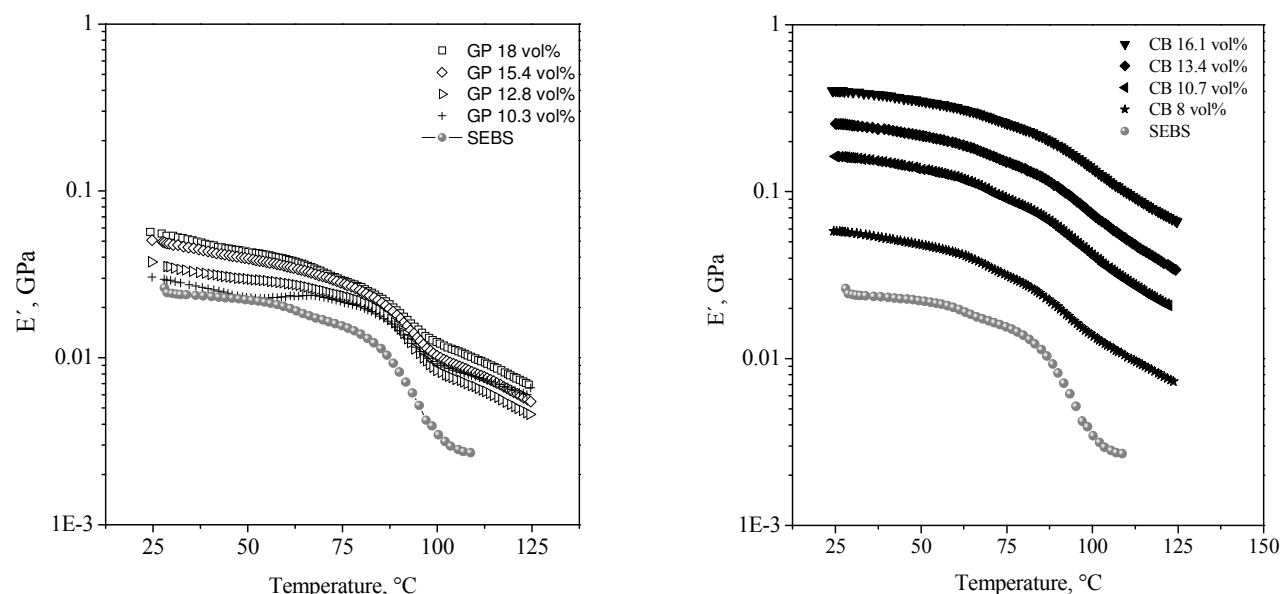


Figura 4.30 Barrido de temperatura del SEBS, 1Hz y 0.01% de deformación.

En general, se observan comportamientos similares a los reportados en la literatura, donde la magnitud de la caída del módulo en función de la temperatura, depende de la concentración de la carga debido, principalmente, al efecto hidrodinámico de la carga o reducción de la fracción elastomérica, responsable de la deformación y flujo. Con respecto al aumento del módulo en la región elastomérica, a medida que se incrementa la concentración de partículas, además del efecto hidroneumático, son importantes la estructura del negro de humo y su interacción con el elastómero.

En los materiales compuestos cargados con partículas como G y NH que se someten a un cambio de temperatura presentan básicamente dos conductas en su comportamiento eléctrico. Un incremento en la resistividad con la temperatura es descrito por un coeficiente de temperatura positivo (CTP). Por otro lado, una disminución de ésta respecto al aumento de temperatura se denomina como coeficiente de temperatura negativo (CTN). El efecto CTP en polímeros cristalinos está relacionado principalmente con el coeficiente de expansión térmica del polímero.

Con el aumento de temperatura, el movimiento molecular entre cadenas provoca una separación de las partículas conductoras, incrementando la resistividad del compuesto electroconductor, principalmente cerca de la T_g del polímero.

Los materiales compuestos cargados con partículas como G y NH que se someten a un cambio de temperatura presentan básicamente dos conductas en su comportamiento eléctrico. Un incremento en la resistividad con la temperatura que es descrito por un coeficiente de temperatura positivo (CTP). Por otro lado, una disminución de ésta respecto al aumento de temperatura se denomina como coeficiente de temperatura negativo (CTN). El efecto CTP en polímeros cristalinos está relacionado principalmente con el coeficiente de expansión térmica del polímero. Con el aumento de temperatura, el movimiento molecular entre cadenas provoca una separación de las partículas conductoras, incrementando la resistividad del compuesto electroconductor, principalmente cerca de la T_g del polímero.

En la Figura 4.31 podemos observar el comportamiento de la resistencia de compuestos SEBS-G ante la temperatura. Se aprecia que la resistencia se mantiene casi constante hasta una temperatura por arriba de los 220°K, a esta temperatura está la T_g del bloque elastomérico. Por arriba de este valor de temperatura hay un ligero aumento de la resistencia de las muestras. Presentando el efecto CTN.

En los compuestos con NH, Figura 4.32, el efecto es distinto, la resistencia disminuye ligeramente hasta llegar a la T_g del bloque elastomérico, 220°K. Nuevamente se esperaba un cambio drástico se esperaba alrededor de la T_g del SEBS pero no se observó. Tampoco la concentración parece tener influencia en la velocidad en que disminuye la resistencia.

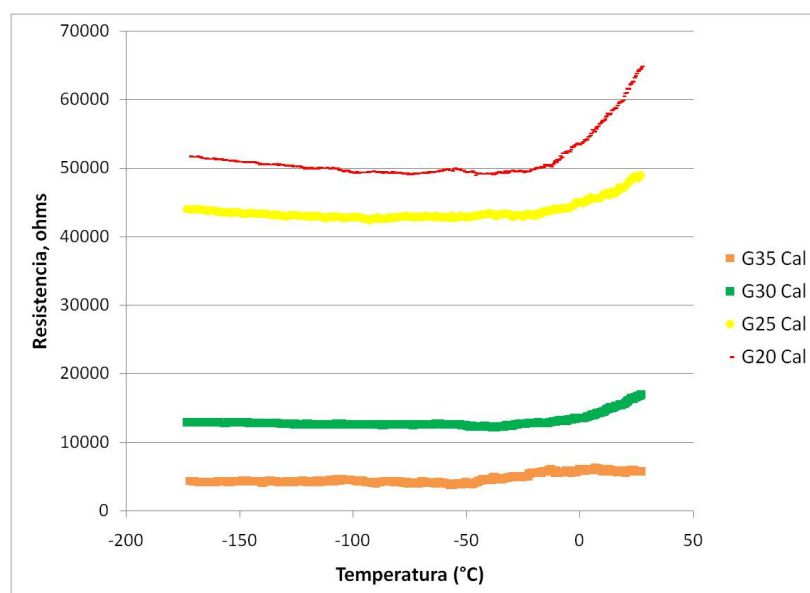


Figura 4.31 Comportamiento de la resistencia al cambio de temperatura en compuestos SEBS-G.

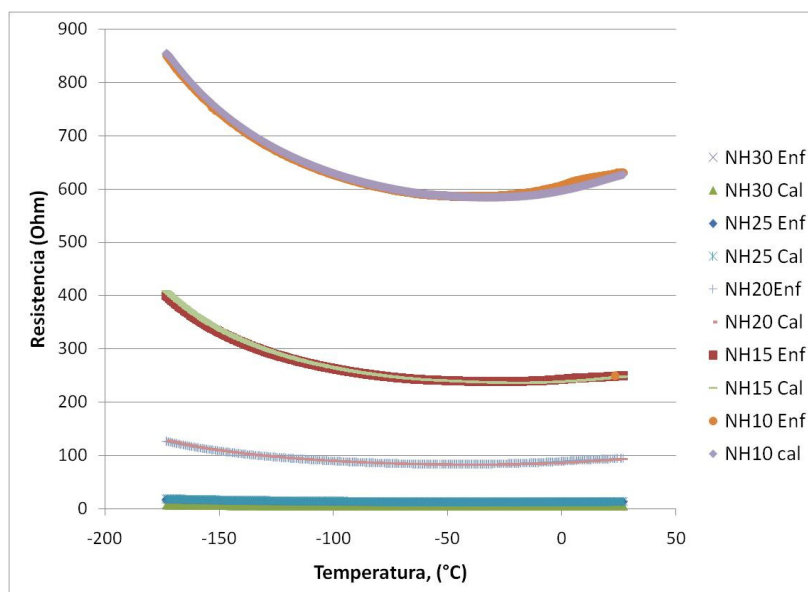


Figura 4.32 Comportamiento de la resistencia al cambio de temperatura en compuestos SEBS-NH.

4.7 Modelo piezoresistivo

4.7.1 Planteamiento del modelo

Se presenta un modelo lineal para explicar el cambio de la conductividad del compuesto elastomérico electroconductor cuando se aplica una deformación dentro del rango de pequeñas deformaciones.

Consideremos el cubo de material de la Figura 4.33 a, al aplicar una contracción (deformación negativa) en la dirección 1, restringiendo las deformaciones en las direcciones 2 y 3, se obtiene un aumento en la conductividad relativa del material en esa dirección debido a que los caminos conductivos se acortan.

Si por el contrario, se bloquean las deformaciones en las direcciones 1 y 3 y se aplica una contracción en 2, ver Figura 4.33 b, la conductividad relativa medida en la dirección 1 tendría posiblemente un aumento debido a un acercamiento de caminos conductivos que conservan su longitud en la dirección 1.

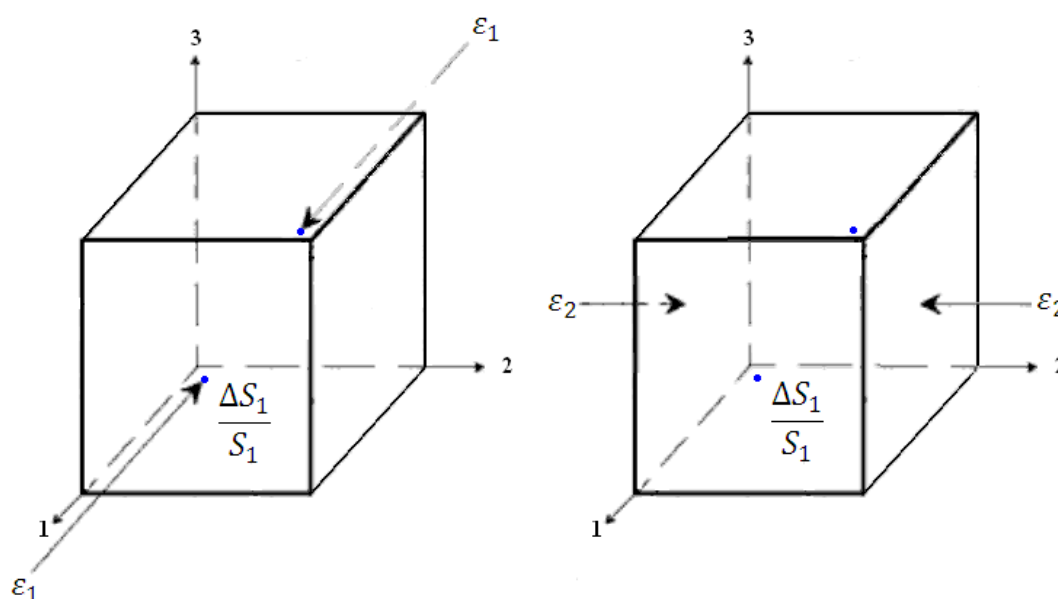


Figura 4.33 Deformación aplicada en un material piezoresistivo.

Aplicar una deformación en la dirección 3 cuando la conductividad relativa se mide en la dirección 1, representa el mismo caso que aplicar una deformación en la dirección 2.

De esa manera, se propone un modelo para la variación de la conductividad que considera dos parámetros, α y β , siendo éstos propiedades del material. El parámetro α relacionado a la deformación en la misma dirección en que se mide la conductividad y el parámetro β a las deformaciones en las direcciones perpendiculares a la dirección en que se mide la conductividad. Por lo que las ecuaciones de comportamiento piezoresistivo quedan de la siguiente manera:

— Ec. (1)

— Ec. (2)

— Ec. (3)

Donde: — es la variación conductividad en las direcciones principales de deformación, y
son las deformaciones principales.

Los signos negativos considerados en las ecuaciones permiten conservar positivos los parámetros. Así, cuando se aplica una deformación negativa, como en el caso de la compresión, el cambio de la conductividad relativa implica un signo positivo. Por el contrario, durante una prueba de tensión, la deformación es positiva y el cambio en la conductividad relativa es negativa.

Por medio de las pruebas piezoresistivas en: A) compresión con Borde Restringido (B.R.) y B) tensión con Borde Libre (B.L.), se pueden calcular los parámetros piezoresistivos, α y β . En la Figura 4.34 se puede observar el comportamiento mecánico ideal de estas pruebas, donde sigma es el esfuerzo aplicado durante la prueba. Para una misma deformación axial, el restringir las deformaciones perpendiculares a la dirección de la prueba provoca que los esfuerzos generados en las pruebas de B.R. sean mayores a los obtenidos por B.L.

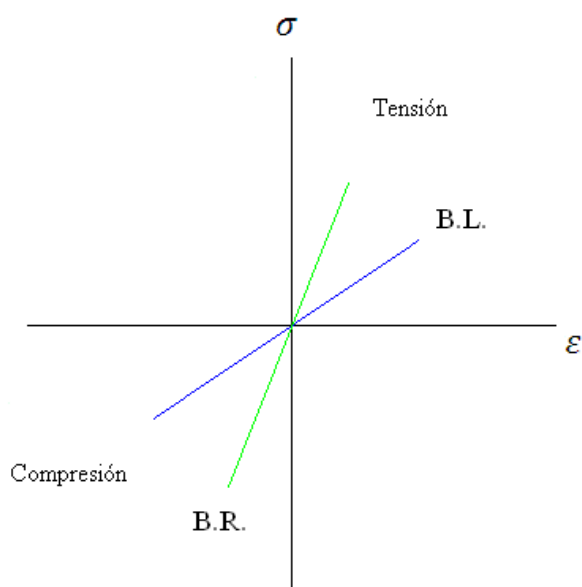


Figura 4.34 Diferencia de comportamiento mecánico en pruebas de borde libre y de borde restringido en pruebas de tensión y de compresión.

En nuestro caso, la prueba de B.R. fue la de compresión y se utilizó un cilindro contenedor para la muestra, el cual está aislado en la parte interna, y de dos penetradores conductores por medio de los cuales se aplicaba la fuerza de compresión y se obtenían las mediciones de resistencia. Para prueba de B.L. se utilizó la prueba de tensión, donde por medio de dos abrazaderas-electrodos, que se colocaron sobre la muestra entre las mordazas de sujeción de la máquina Instron, se obtuvieron los datos eléctricos.

Con los resultados piezoresistivos se obtuvieron graficas de conductividad relativa contra la deformación, ver Figura 4.35. En el caso de la prueba de compresión con B.R., aplicar una deformación ϵ , y no haber deformaciones en las direcciones 2 y 3, la ecuación comportamiento piezoresistivo se simplifica a:

$$\frac{\Delta S_1}{S_1} = (-\alpha + 2\beta\nu)\epsilon \quad \text{Ec (4)}$$

De manera que, el parámetro α sería la pendiente de la curva conductividad relativa contra deformación en compresión con B.R.

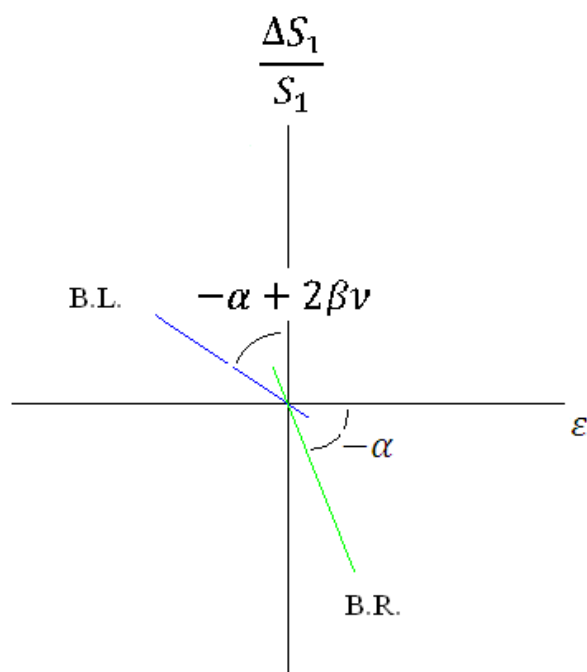


Figura 4.35 Comportamiento piezoresistivo para pruebas de tensión y compresión.

Al realizar una prueba de tensión con B.L., la ecuación de comportamiento piezoresistivo queda de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta S_1}{S_1} = \alpha\epsilon \quad \text{Ec. (5)}$$

Por efecto *Poisson* en una prueba de tensión con B.L. en la dirección 1, las deformaciones en las otras direcciones se comportan de la siguiente manera:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -\nu\varepsilon_1 \quad \text{Ec. (6)}$$

Sustituyendo en Ec. (5) se obtendría:

$$\frac{\Delta S_1}{S_1} = -\alpha\varepsilon_1 + \beta\nu\varepsilon_1 + \beta\nu\varepsilon_1 = (-\alpha + 2\beta\nu)\varepsilon_1 \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\frac{\Delta S_1}{S_1} = (-\alpha + 2\beta\nu)\varepsilon_1 \quad \text{Ec. (8)}$$

Con la anterior obtención del parámetro alfa y midiendo la pendiente de la curva conductividad relativa contra deformación en tensión con B.L. obtendríamos el parámetro β .

En el caso general de una pieza de material piezoresistivo sometido a cualesquier tipo de cargas (no solamente de tensión o compresión en una dirección) las ecuaciones de comportamiento piezoresistivo (ecuaciones 1, 2 y 3) siguen siendo válidas y relacionan las deformaciones principales con las variaciones de conductividad en las direcciones principales de la matriz de deformación. Un software de elemento finito permite determinar las deformaciones y direcciones principales en cada punto de una pieza sometida a cualesquier tipo de cargas. Estas direcciones principales dependen del punto considerado y pueden ser diferentes de las direcciones del sistema de ejes global (x, y, z). De esta manera, dicho software con la ayuda de las ecuaciones de comportamiento piezoresistivo permite determinar las variaciones relativas de conductividad en las direcciones principales de la matriz de deformación. Para calcular las variaciones relativas de conductividad en el sistema de ejes global (x, y, z) es necesario emplear formulas matriciales correspondientes al cambio del sistema de ejes.

Para un material isotrópico la ecuación de conductividad se escribe:

$$J = \sigma E$$

Donde: J es la densidad de corriente eléctrica (en A/m²), σ es la conductividad eléctrica del material (en S/m) y E el vector campo eléctrico (V/m).

Para un material ortotrópico con direcciones de ortotropía 1, 2 y 3, la ecuación de conductividad se escribe en el sistema de ejes 1, 2 y 3 :

$$J = \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = \sigma E = \sigma \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

donde:

escrita en el sistema de ejes 1,2 y3

Al cambiar del sistema de ejes 1, 2, 3 al sistema x, y, z

Donde A es la matriz de cambio de ejes:

4.7.2 Aplicación del modelo

Para al aplicar el modelo anterior se realizó una simulación en el programa Comsol para el caso de una probeta rectangular de 12 X 63 mm y 3 mm de espesor para un muestras de SEBS/NH al 20% a la que se calcularon los parámetros del modelo con las pruebas experimentales. Las condiciones de frontera en los extremos es de cero movimiento en el eje Y una diferencia de potencial de 20 v, así como una deformación en la parte central de 1.5 mm. Reproduciendo las condiciones de trabajo en el DMA durante la prueba piezoresistiva, Figura 4.36.

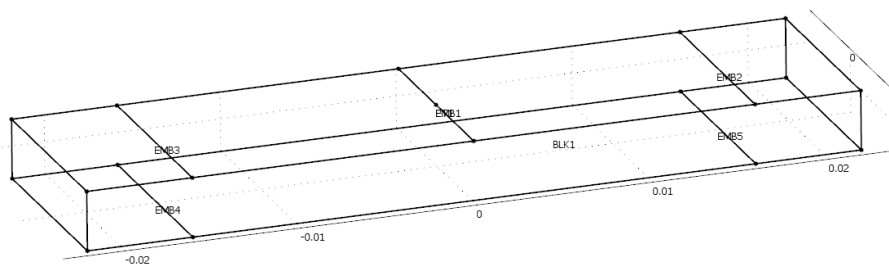


Figura 4.36 Disposición de la probeta utilizada en el DMA para la prueba de esfuerzo deformación.

En la Figura 3.37 se observa el perfil de de corriente eléctrica a cero deformación, al aplicarse una diferencia de potencial en los extremos de la probeta y en la parte superior, que es donde se encuentran localizados los electrodos que permiten al multímetro realizar la medición eléctrica durante la prueba, la corriente eléctrica establece un flujo que es irregular en los mismo electrodos y que a medida que avanza al centro es uniforme a lo largo del eje de las Z. La Figura 4.38 muestra la deformación en la probeta al aplicar la deformación en la parte central.

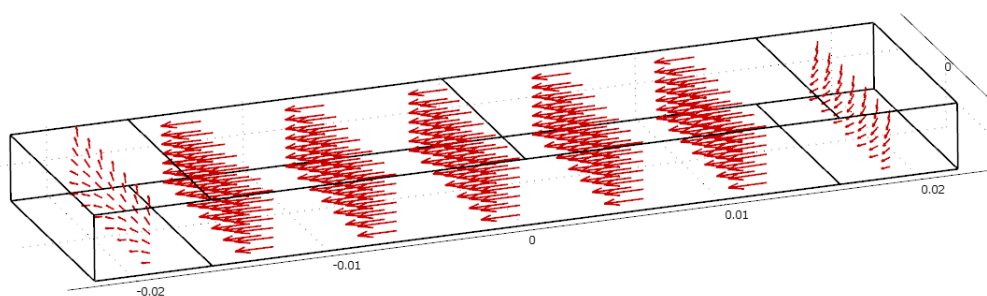


Figura 4.37 Flujo de corriente eléctrica al aplicar las condiciones eléctricas iniciales.

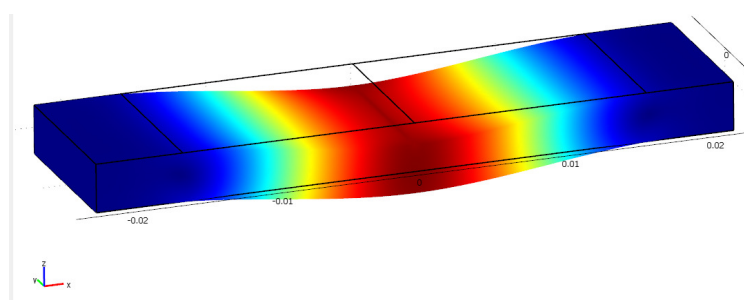


Figura 4.38 Deformación de la probeta

La simulación de la respuesta piezoresistiva se muestra en las Figuras 4.39 y 4.40 en función del perfil de la probeta, para toda la probeta y para un extremo respectivamente. La comparación de la respuesta se muestra en la figura 4.41 donde la resistencia normalizada aumenta a medida que el desplazamiento va incrementándose. El modelo permite predecir un valor de 0.28 de resistencia normalizada contra el 0.18 de la prueba experimental.

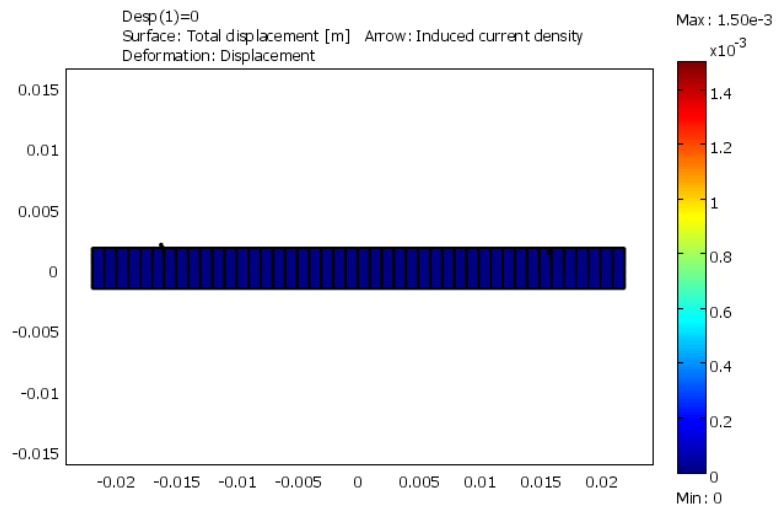


Figura 4.39 Simulación de deformación y flujo de corriente.

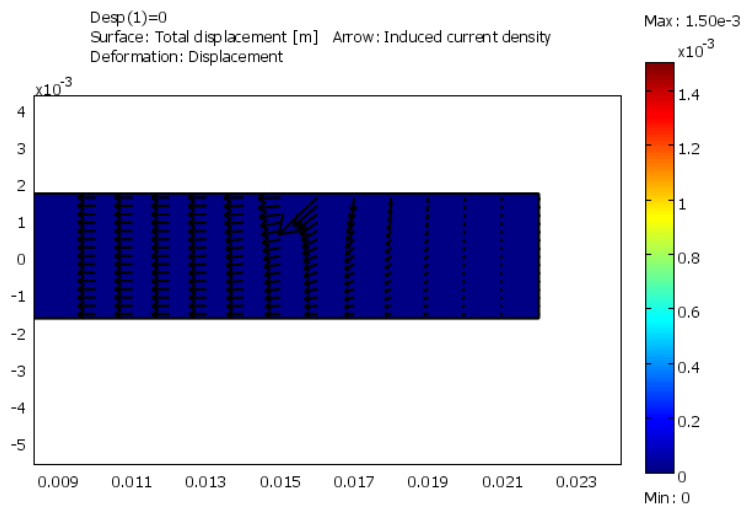


Figura 4.40 Simulación de deformación y flujo de corriente en un extremo de la probeta.

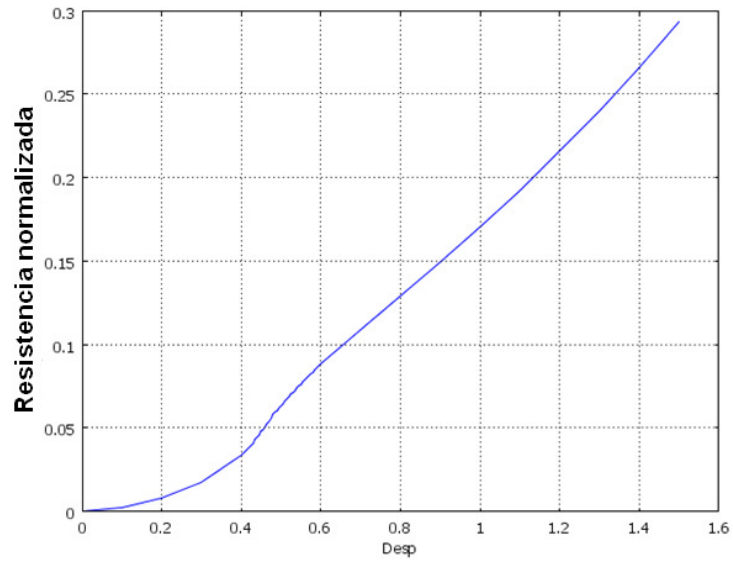


Figura 4.41 respuesta piezoresistiva para compuestos SEBS con NH.

5. Conclusiones

Con los dispositivos utilizados mejoraron la adquisición de datos in situ respecto a los dispositivos con que se contaba anteriormente. Pudiendo llevar a cabo la medición de la respuesta piezoresistiva de los CPE ante una medición mecánica con razonable eficacia y eficiencia.

El comportamiento de la resistencia eléctrica inicial depende en buena medida de la naturaleza y grado de reforzamiento en los compuestos. Los materiales basados en NH presentan una mayor interacción polímero-partícula, que su contra parte con G, al presentar una menor relajación de esfuerzo, la cual es influenciada por la concentración de NH. Asimismo lo demuestra el incremento significativo de módulo en la región elastomérica de su espectro viscoelástico.

La mayor sensibilidad de los compuestos de NH ante la deformación oscilatoria (efecto Payne) obedece a su cualidad de estructura la cual genera mayor fricción interna como contribución al proceso de disipación. La creciente dificultad para un reacomodo de la estructura conductiva a medida que aumenta la deformación oscilatoria es responsable del aumento de resistencia en el compuesto.

La región transición correspondiente a los segmento Butileno-co-Etileno en el SEBS en uno de los factores que define el comportamiento eléctrico de los compuestos a bajas temperaturas, dado que, marca por un lado el proceso de expansión polimérica y otro el cese de movilidad molecular necesaria para el nuevo arreglo estructural. También se puede aducir que la diferencia entre la conducción eléctrica del G y NH a nivel de estructura cristalina es un factor que favorece al primero en cuanto una menor resistencia eléctrica a bajas temperaturas.

Finalmente, el modelo lineal propuesto describe el comportamiento del material ante la prueba de deformación en tres puntos, que implica la aplicación de esfuerzos de compresión y tensión en la probeta, identificando la zona de mejor conducción debida al proceso de compresión en la probeta.

6. Bibliografía

- Aneli J.N, Khananasvili L.M, Zaikov G.E. 1998. Structuring and conductivity of polymer composites. Nova Science Publishers. New York.
- Beruto D.T, Capurro M, Marro G. 2005. *Sens Actuators A*. 117: 301.
- Cassagnau Ph, Mélis F. 2003. *Polymer* 44: 6607.
- Clément F, Bokobza L, Monnerie L. 2005. *Rubber Chem. Technol.* 79: 211.
- Crossman, R. A. 1985. *Pol Eng and Sci.* 25: 507.
- Dean GD. Duncan JC. Johnson AF. 1984. Determination of nonlinear dynamic properties of carbon-filled rubbers. *Polymer Testing* 4(2-4), 225.
- Donnet J B, Bansal R C, Wang M J. 1993. *Carbon Black*. Marcel Dekker. New York. Cap. 3.
- Donnet, J B. 2003. *Composites Science and Technology.* 63: 1085–1088.
- Donnet J B., Riess G., Majowski G. 1976. *Eur Polym J.* 7: 1065.
- Fletcher W P, Gent A N. 1953. Non-linearity in the dynamic properties of vulcanised rubber compounds, *I.R.I. Transactions* 29: 266–280.
- Frohlich J, Niedermeier W, Luginsland H.-D. 2005. *Composites: Part A.* 36: 449–460.
- Funt J M. 1988. *Rubber Chem. Technol.* 61: 842.
- Gauthier C, Reynaud E, Vassoille R, Ladouce-Stelandre L. 2004. *Polymer* 45 2761.
- Jurado FJ. Mateo A. Gil-Negrete N. Viñolas J. Kari L. 1999. *Proceedings del EAEC 99*, Barcelona.
- Kakizawa K. *Int.* 1986. *Polym. Sci. Tech.* 13(2): 40.
- Kaufman S, Schlichter W. P., Davis D. P. 1971. *J. Polym. Sci. Part A2* 9, 892.
- Kirkpatrick, S. 1973. *Rev. Mod. Phys.* 45: 574-588.
- Knite M, Teteris V, Kiploka A, Kaupuzs J. 2004. *Sens Actuators A.* 110: 142.
- Ladouce-Stelandre, L., Bomal, Y., Flandin, L, Labarre, D. 2002. *Rubber Chem. Technol.* 44: 145-159.

-
- Maier P. G., Göritz D. 1996. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 49: 18.
- Marquez-Lucero, 1994. United States Department of Commerce. 0.81,288,458-1994. USA.
- Medalia A I. 1970. *J. Colloid Interface Sci.* 32: 115.
- Medalia A I. 1978. *Rubber Chem. Technol.* 51: 437.
- Medalia, A.I., Kraus, G. 1994. Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R. *Science and Technology of Rubber.* Academic Press. San Diego, USA. pp. 211-256.
- Michelin. 1992. *Patente Europea.* 0501: 227.
- Nielsen L.E, Landel R. 1994. *Mechanical properties of polymer and composites.* Marcel Dekker. New York. Cap. 7, 422.
- Payne A R. 1961. *Rubber Plast Age,* 42: 963.
- Payne A R. 1962. *J Appl Polym Sci.* 6:57.
- Payne A R. 1964. *J Appl Polym Sci.* 8:1661.
- Payne A R. 1965. *J Appl Polym Sci.* 8:2661.
- Payne A R. *Reinforcement of elastomers.* New York: Interscience; 1965.
- Payne A R., Whittaker R. E. 1971. *Rubber Chem. Technol.* 44: 440.
- Ryvkina N, Tchmutina I, Vilcáková J, Pelísková M, Sáha P. 2005. *Synthetic Metals* 148 : 141–146.
- Sau K P, Chaki T K, Khastgir D. 1998. *Polymer.* 39(25): 6461.
- Sau KP, Chaki TK, Khastgir D. 2000. *Rubber Chem Technol* 73: 310.
- Scott, J.R. *The India Rubber Journal,* 1951; 1:344–9.
- Sircar A. K., Lamond T. G. 1975 *Rubber Chem. Technol.* 49: 79.
- Stauffer D, Aharony A.. 1994. *Introduction to Percolation Theory.* Taylor & Francis. London.
- Ulmer J.D., Chirico V.E., Scout S.E. 1973 *Rubber Chem. Technol.* 46: 897.
- Voet A., Sircar A. K., Muller T. J. 1968. *Rubber Chem. Technol.* 41: 1208.
- Wang, M-J. 1998. *Rubber chem technol.* 71: 521-584.
- Wu G, Lin J, Zheng Q, Zhang M. 2006. *Polymer.* 47: 2442.

Publicaciones y Congresos

"Strain effect on the electrical conductivity of CB/SEBS AND GP/SEBS composites"

Iván Alziri Estrada Moreno, Alberto Díaz Díaz, Mónica Elvira Mendoza Duarte, Rigoberto Ibarra Gómez. Macromolecular Symposia. 2009.

"New Trends in Polymer Sciences"

Krzysztof Matyjaszewski, Rigoberto C. Advincula, E. Saldivar. Wiley-Vch. 2009. ISBN-10: 3-527-32735-5 ISBN-13: 978-3-527-32735-5. Iván Alziri Estrada Moreno, Alberto Díaz Díaz, Mónica Elvira Mendoza Duarte, Rigoberto Ibarra Gómez.

"Temperature effect on the electrical resistance of CB/SEBS AND GP/SEBS composites"

Iván Alziri Estrada-Moreno, Alberto Díaz-Díaz, Rigoberto Ibarra-Gómez. International Workshop for R &D Networking among Mexican and Korean Universities in Eco-Materials Processing. Chihuahua, Mex. 2009. Poster.

"Temperature and strain effect on the electrical conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS composites"

Iván Alziri Estrada-Moreno, Alberto Díaz-Díaz, Rigoberto Ibarra-Gómez. 1st USA-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science, Macromex. Los Cabos, Mex. Diciembre 2008. Ponencia

"Conductividad eléctrica en compuestos NH/SEBS Y G/SEBS"

Iván Alziri Estrada-Moreno, Alberto Díaz-Díaz, Rigoberto Ibarra-Gómez. 5to. Congreso CIMAV: Materiales y Ambiental. Chihuahua, Mex. Octubre. 2008. Poster

"Efecto de la temperatura sobre la conductividad electrica de compuestos SEBS-Grafito y SEBS-Negro de humo"

Iván Alziri Estrada-Moreno, Alberto Díaz-Díaz, Rigoberto Ibarra-Gómez. 2° Encuentro Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria 08. Cd Juárez, Mex. Octubre. 2008. Ponencia

"Electrical dependence on dynamic strain for CB/SEBS and GP/SEBS composites"

Iván Alziri Estrada-Moreno, Alberto Díaz-Díaz, Rigoberto Ibarra-Gómez. The XVth International Congress on Rheology. Monterrey California, agosto 2008. Poster