

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

DIVISIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO

"OBTENCIÓN DE MATERIAL COMPUESTO DE PS-NANOPARTÍCULAS DE NH Y SU EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES TERMOMECÁNICAS DEL SBR"

TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA

ALFREDO NAVARRETE FONTES

ASESOR: DR. SERGIO G. FLORES GALLARDO

CO-ASESOR: DR. ARMANDO ZARAGOZA CONTRERAS

CHIHUAHUA, CHIH. A NOVIEMBRE DE 2008

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a mi familia por el cariño y apoyo incondicional que me brindan día con día.

Al Dr. Sergio G. Flores Gallardo por darme la oportunidad de participar en este proyecto, compartirme sus conocimientos, experiencias y puntos de vista.

Al Dr. Armando Zaragoza por su tiempo y paciencia para concluir el proyecto.

Al CIMAV le agradezco por todas las facilidades otorgadas para que se realizara este proyecto.

Al CONACYT por confiar y apoyar económicamente este proyecto.

Gracias a todos los compañeros y técnicos que intervinieron de alguna manera en la elaboración del presente trabajo.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se desarrollaron materiales compuestos mediante el encapsulamiento de nanopartículas de negro de humo (NH) con poliestireno (PS) empleando los sistemas de polimerización en miniemulsión y tipo admicelar para ver si es posible obtener conductividad eléctrica y mejorar la propiedad mecánica de un hule de estireno butadieno (SBR) con la incorporación del material compuesto PS-NH. Los materiales compuestos PS-NH se mezclaron con hule estireno butadieno (SBR) a concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso para estudiar el efecto de las partículas nanométricas de NH sobre las propiedades termomecánicas de las mezclas. El tamaño de partícula de NH se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) encontrando tamaños de partículas de NH alrededor de 20 nm y partículas de PS-NH de 120 nm en miniemulsión, en la polimerización tipo admicelar se obtuvieron partículas de PS-NH de 50-140 nm. Se observó por calorimetría diferencial del barrido (DSC) cambios significativos en la temperatura de transición vítrea (Tg) de los materiales PS-NH. El análisis mecánico dinámico (DMA) de las mezclas de SBR-PS/NH muestra un incremento en la propiedad mecánica del SBR, por efecto de la incorporación de las nanopartículas de negro de humo en la matriz del SBR.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOSi
RESUMENii
ÍNDICEiii
I. Introducción1
II. Fundamento teórico4
2. Elastómeros5
2.1.1 Características de los elastómeros5
2.1.2. Hule Estireno Butadieno(SBR)7
2.2. Aditivos8
2.2.1. Cargas8
2.3. Negro de humo8
2.3.1. Propiedades del Negro de Humo9
2.3.2. Características del Negro de Humo debido a propiedades10
2.4. Polimerización en miniemulsión13
2.4.1. Dispersión del Negro de Humo en una matriz polimérica
empleando Polimerización en Miniemulsión14
2.5. Conductividad eléctrica hule-partícula15
2.6. Teorías de conducción eléctrica16
2.7. Conductividad eléctrica y efecto de mezclado18
IV. Hipótesis20
III. Objetivo20
3. Objetivos particulares20
V. Metodología experimental21
5.1. Obtención de negro de humo con tamaños nanométricos por
polimerización vía miniemulsión21
5.2. Obtención de negro de humo con tamaños nanométricos tomando
como base la polimerización admicelar23
5.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del
látex para la obtención del tamaño de partícula del negro de humo26

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades principales de un polímero utilizado para una aplicación en especial, dependen directamente de la adecuada composición de los químicos y aditivos, asimismo de los procesos subsecuentes a los cuales sean sometidos. Dentro de estos aditivos se encuentran las cargas, que son utilizadas normalmente para mejorar la propiedad mecánica, ya que actúan como reforzante entre las cadenas poliméricas. Otra característica que se le puede inducir a estos materiales por medio de cargas, es reducir su resistividad eléctrica. Uno de los métodos más utilizados para incrementar la conductividad eléctrica y propiedad mecánica de matrices poliméricas consiste en la adición de partículas conductivas como negro de humo, grafito, polvos metálicos, etc., buscando que el compuesto polimérico resultante presente propiedades eléctricas y mecánicas superiores a las propiedades de la propia matriz (Strong, 1989).

La conductividad eléctrica en compuestos conductivos base polimérica es función de varios parámetros, como lo son: (a) carga (tipo y propiedades); (b) concentración de la carga; (c) polímero (naturaleza química, peso molecular y viscosidad); (d) procesos de mezclado y procesamiento (Prost, 1993). Las propiedades que ejercen los compuestos de negro de humo en materiales poliméricos han sido estudiada ampliamente, observando su relación con parámetros del procesamiento, características del polímero y negro de humo. Sin embargo, poco se ha estudiado la influencia que tienen las partículas de negro de humo tamaño nanométrico sobre las propiedades conductivas, mecánicas y reológicas en este tipo de compuestos.

Existen investigaciones donde se involucra el estudio sobre el efecto que tienen las partículas de negro de humo en las propiedades de algunos termoplásticos, hules, elastómeros, elastómeros termoplásticos, etc. A continuación se

1

describen los aspectos más relevantes de los trabajos, que por su orientación se consideraron más importantes:

Li JR *y col.* estudiaron la influencia que tiene la concentración de NH, peso molecular del polímero, algunos tipos de solventes, presión del vapor de los solventes y la concentración de vapor, para ver la forma en que responde un compuesto de PS/NH obtenido por polimerización *in-situ*, dando como resultado que este material presenta una respuesta eléctrica a vapores de solventes no polares y con baja polaridad, y baja respuesta eléctrica a solventes altamente polares. Este material puede ser un candidato para sensar gases.

Knite M. *y col.* analizaron el efecto que tienen las partículas de negro de humo a diferentes concentraciones en el poliisopreno vulcanizado, sometiendo la muestra a pruebas mecánicas de tensión y compresión, originando una respuesta eléctrica por parte del material, con lo cual se propone que puede ser un candidato para actuar como sensor de presión.

Carrillo A. *y col.* desarrollaron un modelo del hinchamiento y comportamiento eléctrico del compuesto SBR-NH/Grafito debido a la absorción de diferentes disolventes, como por ejemplo THF, gasolina, etc., también es postulado para actuar como un tipo de sensor.

Zhang A. *y col.* a través de reometría de torque estudiaron el efecto que tiene el negro de humo sobre las propiedades reológicas del SBR, variando parámetros como la concentración de NH, tiempo de mezclado, temperatura de mezclado y la velocidad del rotor.

Malác J. utilizó diferentes tipos de negro de humo variando las concentraciones en el SBR vulcanizado simplemente para ver el efecto que tiene este tipo de partículas sobre el módulo elástico del material. Zhou W. *y col.* agregaron a un látex de SBR partículas de NH o nanotubos de carbón y al mismo tiempo vulcanizaron el SBR; se adicionaron las mismas cantidades en peso de ambas muestras y se analizó el efecto del tiempo de vulcanizado, el contenido de nanotubos de carbón y NH sobre el módulo de almacenamiento, dando una notable mejoría en esta propiedad. Se propone el material como candidatos para utilizarlos como aditivos en otros polímeros.

Nasc G. *y col.* vulcanizaron SBR y NBR al mismo tiempo que fue cargado con partículas de negro de humo. Para medir la constante dieléctrica y observar la propiedad conductiva del material se realizaron películas de SBR/NBR/NH.

Li H. *y col.* encapsularon partículas de negro de humo por un método de síntesis, utilizando polivinilalcohol (PVA) y poliacrilamida (PAM), donde se introdujo como máximo 0.5 g de negro de humo, dando mejores resultados en la encapsulación con el PVA. Sin embargo, Landfester K. *y col.* han estudiado ampliamente la forma de encapsular diferentes pigmentos o partículas por otras técnicas de polimerización dentro de las cuales está la polimerización vía miniemulsión, donde se conoce la influencia que ejercen las condiciones de la reacción, el tipo y cantidad de los diferentes reactivos utilizados sobre esta polimerización.

Muchas de las investigaciones que existen involucran el efecto de la composición de cada polímero utilizado, enfocándose principalmente en las interacciones físicoquímicas que existen entre ellos, así como en sus propiedades mecánicas. Sin embargo, no se tiene información sobre propiedades reológicas, mecánicas y eléctricas en nanopartículas de negro de humo que hayan sido atrapadas en polímeros por un método de síntesis previo al procesamiento, siendo lo que se va a realizar en el presente trabajo. Por lo cual se pretende generar investigación básica, así como la obtención de conocimientos en relación al material compuesto conductivo.

Para realizar el estudio del efecto que tendrán las partículas nanométricas de negro de humo sobre las propiedades de una matriz polimérica, es de gran importancia analizar el método de obtención del compuesto por el cual se logran obtener y dispersar las partículas de dicho tamaño en la matriz polimérica. El objetivo del presente trabajo es obtener un material compuesto de nanopartículas de negro de humo – matriz polimérica de hule estireno-butadieno (SBR) y estudiar el efecto de las nanopartículas sobre sus propiedades mecánicas, eléctricas y reológicas.

II. FUNDAMENTO TEÓRICO

Los polímeros se caracterizan además de su alto peso molecular por poseer una distribución de pesos moleculares lo que le infiere propiedades mecánicas, reológicas y viscoelásticas, así como diferentes transiciones térmicas; temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) y temperatura de degradación. Asimismo los polímeros debido a su proceso de polimerización pueden presentar diferentes arreglos en la cadena estructural basados en su conformación y configuración (Hans, 1997). En el caso más simple, ellos poseen una estructura lineal, también puede presentarse en forma ramificada, entrecruzada, estrella, escalera, con estructura isotáctica, atáctica y sindiotáctica. Esas diferentes clases estructuras tienen un efecto directo en las propiedades intrínsecas del polímero.

Existen diversas formas de clasificar a los polímeros, dentro de las mas comunes se encuentra la que es debido a su *comportamiento térmico-mecánico*, donde podemos ubicar a los *termoplásticos*, los cuales forman estructuras lineales o ligeramente entrecruzadas, además pueden procesarse y reprocesarse mediante la aplicación de temperatura y presión. También se encuentran los *termofijos*, que son materiales que poseen gran estabilidad térmica y rigidez; además, no pueden ser reprocesados aunque se le aplique

temperatura, debido a su estructura en forma de red entrecruzada tridimensional con enlaces covalentes imposibles de romper sin llegar a degradar al polímero. También existen polímeros que están ligeramente entrecruzados que muestran características como hule, a estos se les conoce como *elastómeros*. Estos materiales pueden ser deformados en forma extensa pero al ceder el esfuerzo rápidamente recobran su forma original (Stuart, 2003).

2. ELASTÓMEROS

Son un grupo de materiales que poseen un módulo de elasticidad bajo, experimentan grandes deformaciones con cargas relativamente bajas y regresan a sus dimensiones originales una vez que la carga deja de actuar. Poseen estructuras lineales con un pequeño número de entrecruzamientos. La presencia de entrecruzamientos ocasiona que los materiales regresen a sus dimensiones originales, después de la eliminación de la carga (Rudin, 1999).

2.1.1 Características de los elastómeros

Consisten en moléculas de cadena larga que se encadenan transversalmente (como los termofijos). Sus propiedades elásticas se deben a la combinación de dos características: a) cuando las moléculas largas no están estiradas, se encuentran estrechamente retorcidas y b) el grado de encadenamiento transversal es sustancialmente más bajo que en los termofijos. Como se muestra en la Figura 1.

Cuando la cadena retorcida y encadenada transversalmente se estira, obliga a las moléculas a desenredarse y estirarse. La resistencia natural de las moléculas a desenredarse suministra el módulo de elasticidad inicial del material en su conjunto. Conforme se experimenta mayor esfuerzo, los enlaces covalentes de la moléculas transversalmente encadenadas empiezan a jugar un papel importante en el módulo, y la rigidez aumenta. Con un mayor encadenamiento transversal el elastómero se vuelve más rígido y su módulo de elasticidad es más lineal.



Figura 1.- Esquematización de estructuras del a) hule, b) elastómero y c) termofijo

Cualquier polímero termoplástico amorfo exhibe propiedades elastoméricas arriba de su Tg por un corto tiempo, porque sus moléculas lineales están algo enredadas, permitiendo así la extensión elástica. La ausencia de encadenamiento transversal en los polímeros termoplásticos es lo que previene de ser verdaderamente elásticos, en su lugar muestran un comportamiento viscoelástico.

Las propiedades que puedan ser obtenidas del elastómero dependen principalmente de la elección del hule en particular, la composición del compuesto, el proceso de producción, de la forma y diseño del producto. Existen diferentes tipos de hules entre los cuales se pueden mencionar; hule - butadieno (PB), hule - isopreno (NR), hule etileno-propileno (EPDM), hule estireno-butadieno (SBR) entre otros. A su vez estos se pueden clasificar en dos grandes grupos: hule natural y hule sintético. La principal diferencia entre ambos radica en el origen de las materias primas. A continuación se explica cada uno de ellos:

Hule Natural: Éste se obtiene a partir de un fluido lácteo llamado látex hallado en muchas especies vegetales típicas de regiones tropicales.

2.1.2 *Hule sintético:* Éste se obtiene a partir del procesamiento de hidrocarburos. Los dos monómeros utilizados para la producción del SBR (Figura 2) se obtienen a partir del petróleo.



Figura 2.- Estructura química de a) monómeros y b) hule estireno – butadieno

El SBR por su resistencia al envejecimiento, resistencia a la abrasión, buenas propiedades a baja temperatura, y principalmente a su bajo costo, es muy utilizado para diversas aplicaciones en la industria de los productos de hule. Este tipo de hules producidos comercialmente tienen un contenido de estireno alrededor de 23.5 %, lo cual equivale a una unidad de estireno por cada seis de unidades de butadieno en el copolímero. La mayor parte del SBR se obtiene por el método de polimerización en emulsión utilizando radicales libres. Antes de 1950, esta polimerización se llevaba a cabo a 50 °C, utilizando persulfato de potasio como iniciador, desde entonces se ha llamado polimerización en caliente. A partir de 1950, esta polimerización se hizo también a 50 °C, donde se

usa un sistema redox como iniciador, denominando a este proceso como polimerización en frío (Sánchez, 1999).

2.2 ADITIVOS

Cierto tipo de sustancias son introducidas dentro de los polímeros durante su procesamiento para modificar sus propiedades. Esas sustancias son conocidas como aditivos, dentro de los cuales se encuentran los colorantes, cargas, plastificantes, estabilizadores y retardantes de flama. Las cargas son agregadas a los polímeros para cambiar ciertas propiedades mecánicas, tales como resistencia y dureza, normalmente consisten de materiales tales como carbonatos de calcio, silicatos de aluminio, negro de humo, entre otros (Daniels, 1989).

2.2.1 Cargas

Una carga puede ser descrita como un material inerte, que se añade al polímero base para modificar sus propiedades o para reducir su costo. Estos materiales rellenan los huecos generados entre las cadenas poliméricas aumentando sus propiedades de resistencia mecánica por lo cual son considerados en la mayoría de los casos como reforzantes. Las cargas son los aditivos más ampliamente utilizados en formulaciones de plásticos y hules. Un ejemplo es el negro de humo, que en sus diferentes grados, es la carga que predomina en la industria de hules. Mientras el carbonato de calcio y el silicato de aluminio son los predominantes en la industria de plástico.

2.3 NEGRO DE HUMO

El negro de humo es una forma coloidal del carbón elemental. Su composición elemental es del 90-99% de carbono (Zweifel, 2001). Es la forma del carbón industrial producido por la descomposición térmica o rompimiento térmico de un material hidrocarbonado crudo.

Los principales usos del negro de humo son como agentes reforzantes en compuestos de hule (principalmente llantas) y como pigmentos en cartuchos de impresión, recubridor de superficies, papeles y plásticos.

2.3.1 Propiedades del negro de humo

a) Área superficial / tamaño de partícula

Normalmente el diámetro es de 10 a 100nm, y su área superficial se encuentra de 25 a 1500 m²/g (Yu y Acocorsi, 1998). Estas partículas se fusionan en clusters que forman la unidad característica del negro de humo llamada agregado como se muestra en la Figura 3. Las propiedades de ambos, mas bien el hecho de comprenderlas son importantes factores en el cumplimiento del control del negro de humo. Entre más pequeña la partícula primaria mayor es el área superficial, la cual afecta la intensidad de color, la absorción de UV y la conductividad del negro de humo.

Es decir, si el área superficial es más grande incrementa la intensidad del color negro y resistencia UV porque hay más superficie disponible por la absorción de luz visible y UV.



Figura 3.- Agregado típico de negro de humo

b) Estructura

Es determinada por el número de partículas por agregado y por la forma y tamaño del agregado. Un grado de negro de humo, que contiene agregados con muchas partículas primarias, con considerables ramificaciones y encadenamientos, se le llama como de "alta-estructura". En contraste si los

agregados consisten de pocas partículas primarias formando unidades compactas, el negro de humo es considerado que tiene baja estructura, Figura 4.



Figura 4.- Tipo de estructura de negro de humo

La estructura afecta las características de dispersión y viscosidad del negro de humo. Una alta-estructura se dispersa fácilmente porque las distancias más grandes entre los centros del agregado debilitan las fuerzas de atracción. Los espacios largos que existen con agregados de alta-estructura de negro de humo pueden incorporar más resina, y así incrementar la viscosidad del compuesto.

2.3.2 Características del negro de humo debido a propiedades

a) Color

La más notable cualidad es la intensidad de su color, siendo el pigmento más ampliamente usado por su habilidad de colorante, relación costo-eficiencia y funcionalidad. El negro de humo es negro por su habilidad natural de absorber energía de todas las longitudes de onda de la luz. Las partículas pequeñas absorben mejor que las grandes debido a que tienen una mayor área superficial, lo cual incrementa la absorción de luz.

b) Conductividad

El negro de humo es menos resistente al flujo de electricidad que el plástico en el cual este es dispersado. Por lo tanto, puede ser usado para disminuir la resistividad (al flujo de electrones) del plástico, aportando propiedades semiconductivas o conductivas. El nivel de carga de negro de humo afecta la conductividad del compuesto, en general altas cargas incrementan la conductividad.

La estructura también afecta la conductividad, una alta estructura tiene más partes potenciales para la transferencia del electrón a través de la resina. El tamaño de partícula es otro factor que juega un papel importante en la conductividad. Con partículas y agregados pequeños se generan mayor cantidad de agregados por peso de negro de humo distribuidos a través del volumen de la resina. Esto quiere decir que las distancias son pequeñas entre agregados y es mayor la facilidad de transferencia de electrones.

c) Protección ultra violeta (UV)

La exposición a la luz ultravioleta acelera la degradación física y química de muchos tipos de plásticos, incluyendo hules. La absorción de la luz UV por los plásticos provee la energía para romper enlaces químicos cerca de la superficie y forma radicales libres, los cuales reaccionan con el oxígeno y atacan a otras macromoléculas, creando una reacción en cadena. Los agregados de negro de humo reducen significativamente el efecto de la radiación UV en plásticos.

El tamaño de partícula es importante, conforme sea mas pequeño la absorción UV incrementara. En partículas menores alrededor de 20nm no habrá absorción (Yu y Acocorsi, 1998).

d) Dispersión

La dispersión del negro de humo en una resina es un factor crítico en su desempeño. Una dispersión óptima quiere decir que el negro de humo está separado dentro de agregados discretos y la superficie de cada agregado está completamente cubierta con resina. Una buena dispersión asegura que el negro de humo está uniformemente distribuido y que esto es un beneficio máximo que puede ser realizado.

El proceso de dispersión involucra varios pasos, los cuales se mencionan a continuación:

• Incorporación de aire y cubiertas aglomeradas (clusters de agregados) con resina.

• Las fuerzas de corte son aplicadas en la mezcla para acabar los aglomerados y obtener agregados discretos.

• Finalmente, cada agregado separado adsorbe suficiente resina para cubrir esta superficie completamente.

El área superficial, estructura y densidad del negro de humo son propiedades que pueden influir en la dispersión. Entre mayor área superficial se requiere incrementar la energía para la dispersión, lo que dificulta dicho proceso. Una baja-estructura dificulta la dispersión porque los empaquetamientos cercanos de agregados crean fuerzas de atracción muy fuertes.

En resumen para obtener una buena dispersión es necesario que el negro de humo presente un área superficial tan baja como sea posible y alta estructura. El grado de dispersión va a depender del uso deseado. Considerando además que pueden existir otros factores como lo son la formulación y el tipo que pueden afectar la dispersión de la partícula en la matriz polimérica.

En este caso para mejorar la dispersión de la partícula en la matriz polimérica, se optó por encapsular la partícula por medio del método de síntesis de polimerización vía miniemulsión y no agregarla en forma directa como se hace normalmente. La finalidad es obtener del método de síntesis, un material compatible con la matriz que se va procesar, para lograr así, una mejor homogenización de la mezcla.

2.4 POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN

El sistema de polimerización en miniemulsión se puede definir como la polimerización de todas las gotas de monómero presentes en la emulsión inicial, donde la característica principal es la estabilidad de la emulsión, ya que puede ser estable por varios días o meses y el tamaño de las gotas es de 50-500 nm (Willard, et al., 1991).

Las gotas son estabilizadas por un surfactante y un hidrófobo que generalmente es un alcano de cadena larga y que juntos crean una barrera y evitar la unión de las gotas, además difunde la fase agua-aceite y limita que se difunda la fase oleica de las pequeñas gotas a las gotas más grandes de monómero por la acción de esa baja solubilidad en agua que permite un pseudoequilibrio entre las gotas de diferente tamaño y composición.

2.4.1 Dispersión del negro de humo en una matriz polimérica empleando polimerización en miniemulsión

Existen diferentes maneras de dispersar partículas en una matriz polimérica, la mayoría parte de promover que el polímero se encuentre en su estado líquido, lo cual se logra al llegar a la temperatura de fundido, como se realiza en procesos como mezclado, extrusión e inyección de plásticos o mediante el empleo de un disolvente adecuado que origine la disolución del polímero como en los sistemas de polimerización en miniemulsión.

Las dispersiones de aceite en agua son clasificadas en tres tipos de emulsiones, dependiendo de las características que presenten, pueden ser: macroemulsiones, miniemulsiones o microemulsiones (Willard, et al., 1991). Como implica el nombre, una de las mayores diferencias entre esas categorías es el tamaño de la gota presente en ese sistema. Una segunda distinción importante entre esas tres categorías es la estabilidad de la emulsión. En este contexto, la estabilidad se refiere al tiempo transcurrido antes de una notable degradación de la emulsión como indicativo de formación de gotas mucho más grandes que en la emulsión original, esto se observa por la separación macroscópica de la fase oleica en el experimento.

Los sistemas de miniemulsión se considera que están entre los sistemas de macroemulsiones y microemulsiones en términos de tamaño de gota y estabilidad de la emulsión. El tamaño de gota se encuentra generalmente de 50 a 500 nm y la emulsión puede llegar a ser estable desde solo unos días hasta algunos meses. Las gotas son estabilizadas normalmente por la combinación de un surfactante y un hidrófobo. Este último consiste de una larga cadena de alcanos o algún alcohol, ejemplos de estos son el hexadecano y hexadecanol.

Las miniemulsiones son típicamente formados por la sujeción del sistema aceite/agua/surfactante/hidrófobo a un alto esfuerzo de corte creado por un dispositivo como un ultrasonificador. Eso depende del corte mecánico para romper la fase oleica en gotas del tamaño de submicrones. Cuando el monómero es usado como fase oleica, la polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo subsecuentemente por la adición de un iniciador (Willard, et al., 1991).

Un esquema sencillo del principio de encapsulación por polimerización por miniemulsión se muestra en la Figura 5 (Landfester, 2006).



Figura 5.- Principio de encapsulación por polimerización en miniemulsión

2.5 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA HULE – PARTÍCULA

Uno de las propiedades importantes originadas por la dispersión del negro de humo en la matriz del hule, es la capacidad de conducción eléctrica, originados como se comentará posteriormente por los efectos de percolación o efecto túnel debidas al contacto o pequeña separación entre las partículas.

Considerando que la facilidad con que se transporta una carga eléctrica a través de un material se define como la conductividad eléctrica. En general es una propiedad intrínseca de los materiales. Su cálculo se realiza con la siguiente formula, que obedece sólo a parámetros geométricos:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{1}$$

Donde, σ es la conductividad eléctrica y ρ es la resistividad. De igual forma, para el cálculo de la resistividad se utiliza la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{R \bullet A}{L} \tag{2}$$

Donde, R es la resistencia, L la longitud del conductor y A es el área transversal del mismo.

Sin embargo, en materiales compuestos de 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 son el tamaño y la estructura de la partícula, así como las interacciones partícula-partícula y partícula-polímero, y las técnicas de procesamiento.

2.6 TEORÍAS DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA

Para describir las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos, considerando una distribución de partículas conductoras, se han desarrollado varias teorías entre las que destacan: la teoría de precolación (Kirkpatrick, 1973), que explica microscópicamente el flujo eléctrico a través de un medio distribuido aleatoriamente, Figura 6, donde el umbral de percolación para compuestos poliméricos depende de la concentración crítica de la carga, la cual provoca un aumento considerable en la conductividad, Figura 7.



conductivo

Figura 6.- Esquema de la condición de percolación en polímeros cargados con partículas conductivas



FIGURA 7.- Resistividad en función de la concentración de carga

La teoría de efecto túnel (Voet, et al., 1963) describe microscópicamente el paso de electrones a través de una pequeña barrera de potencial, como puede ser una capa de polímero cubriendo las partículas conductivas en el compuesto polimérico, Figuras 8 y 9 (Balberg, 2002).



Figura 8.- Red de esferas de carbón (círculos negros) donde se presenta el efecto túnel (la zona gris representa la distancia efectiva para que se origine este fenómeno) y las partículas mas cercanas de carbón hacen que se produzca un comportamiento percolativo.



Figura 9.- Modelo de un compuesto polimérico con negro de humo que ejemplifica el efecto túnel.

2.7 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y EFECTO DEL MEZCLADO

Una de las propiedades finales de compuestos con cargas de carbón que ha sido sometida a estudios intensos es la conductividad eléctrica, esto es debido a sus aplicaciones tecnológicas. Además, entre otras aplicaciones, ha sido utilizada en métodos de evaluación de la dispersión de cargas como el negro de humo.

A concentraciones bajas de partículas conductivas, la conductividad eléctrica en compuestos poliméricos es bastante baja; su magnitud es similar a la del polímero. A medida que la concentración se incrementa, el punto de percolación es alcanzado y la conductividad comienza a crecer hasta un valor límite, Figura 7.

En compuestos de negro de humo-polímero, además de la concentración de negro de humo, la conductividad generalmente se incrementa con menores tamaños de partículas. 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 (Medaila, 1981).

Tradicionalmente, el método convencional de mezclado (mecánico) ha empleado el mezclado por fundido, donde por efecto de la temperatura, inducida o por altos esfuerzo de corte, el polímero disminuye su viscosidad. Entre los diferentes tipos de mezcladores, como los de rodillo, mezclador interno, mezclador dinámico y extrusor de doble husillo, el mezclador interno ha sido ampliamente utilizado en el mezclado de polímeros y en especial para hules. Generalmente un mezclador interno consiste en dos rotores de rotación contraria dentro de una cámara de mezclado. El diseño de los rotores puede variar de forma para aumentar el mezclado distributivo o dispersivo. Para producir una mezcla homogénea, el mezclador interno debe proporcionar lo siguiente: a) el material que va a ser mezclado debe ser empujado o introducido a la cámara de mezclado en un tiempo corto; b) los polímeros deben ser fundidos o plastificados rápidamente por alto trabajo de corte; la carga y aditivos deben ser incorporados al polímero fundido o plastificado; d) los aglomerados de la carga deben ser dispersos por altos esfuerzos de corte y e) la mezcla debe ser homogenizada por corte.

Basados en los fundamentos teóricos antes expuestos en este proyecto se planteó obtener materiales compuesto base polimérica capaces de conducir electricidad por la incorporación de partículas de negro de humo tamaño nanométrico, estudiando además la influencia de estas partículas sobre las propiedades conductivas, mecánicas y reológicas en este tipo de compuestos.

Este estudio contribuirá a la generación de conocimiento, necesario para la aplicación de estos materiales compuestos en el área de sensores poliméricos, empleados en derrames de hidrocarburos. Mejorando el desempeño de los sensores actuales mediante el entendimiento de las interacciones físicoquímicas que ocurren en la mezcla polímero nanopartícula.

III. OBJETIVO GENERAL

Obtener un material compuesto nanopartículas de negro de humo – matriz polimérica de SBR y estudiar el efecto de las nanopartículas sobre algunas de sus propiedades mecánicas, eléctricas y reológicas, tales como su módulo elástico, transición vítrea y resistividad eléctrica.

3. OBJETIVOS PARTICULARES

1.- Conseguir tamaños nanométricos de partículas de NH en el material compuesto PS/NH.

2.- Obtener un material compuesto de PS/NH por medio de un método de síntesis que presente valores de resistividad eléctrica bajos.

3.- Ver la influencia de las nanopartículas sobre el módulo elástico del SBR a concentraciones del 5, 10 y 20 % de PS/NH.

4.- Obtener un material compuesto de SBR-PS/NH que presente bajos valores de resistividad eléctrica.

IV. HIPÓTESIS

Es posible obtener conductividad eléctrica y mejorar la propiedad mecánica de un hule de estireno butadieno (SBR) con la incorporación de un material compuesto de poliestireno/nanopartículas de negro de humo.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. OBTENCIÓN DE NEGRO DE HUMO CON TAMAÑOS NANOMÉTRICOS POR POLIMERIZACIÓN VÍA MINIEMULSIÓN

La obtención del tamaño nanométrico se realizó por medio de la encapsulación de la partícula mediante el proceso de polimerización en miniemulsión, donde la metodología y materiales utilizados fueron los siguientes:

Materiales

- Reactor de tres bocas de 250 ml
- Agitador mecánico
- Jeringa con aguja
- Baño de calentamiento
- Bomba de recirculación
- Balanza analítica
- Equipo de ultrasonido (BRANSON 2510)

Reactivos

- Agua destilada
- Estireno
- Dodecil sulfato de sodio (SDS)
- AIBN (2-2'-azo-bis-isobutirilnitrilo) recristalizado
- Hexadecano
- Negro de humo (Vulcan XC-72) Cabot Inc.

Condiciones

- Agitación a 400 rpm
- Tiempo de reacción 2 h
- Temperatura de reacción a 70 °C

El negro de humo (NH) se adquirió de Cabot Inc., es comercializado bajo el nombre de Vulcan XC-72. Sus propiedades se enlistan en la Tabla 1.

Área superficial (m²/s)	254
Tamaño de partícula (nm)	30
Estructura (DBP), (cm ³ /100 g)	174
Densidad aparente (kg/cm ³)	1.2x10 ⁻³
Pureza (%)	98

 Tabla 1.- Principales propiedades del NH (datos de proveedor)





Figura 11.- Equipo de ultrasonido

Figura 10.- Equipo de polimerización

Procedimiento

El procedimiento y puntos a considerar para la polimerización, fueron los siguientes:

Pesar los reactivos:						
0	Agua	80 g				
0	Estireno	20 g				
0	SDS	0.189 g				
0	AIBN (2-2'-azo-bis-isobutirilnitrilo)	0.2 g				
0	Hexadecano	0.83 g				
0	Negro de humo (Vulcan XC-72) Cabot Inc.	0.1 g				

• Utilizando un baño de recirculación-calentamiento se programó la temperatura para tener en el reactor una temperatura de 70 °C,

• Se sometió la mezcla de monómero con las partículas de negro de humo a ultrasonido durante 5 min, con el equipo mostrado en la Figura 11.

• A continuación se introduce la mezcla sonificada al reactor con los reactivos restantes y se deja en agitación durante 30 min con nitrógeno para desoxigenar y ultrasonido para producir la miniemulsión.

• La alimentación de nitrógeno se saca de la solución, pero se deja dentro del reactor para mantener una atmósfera inerte, también con ultrasonido durante 15 min.

• Se coloca el reactor en el baño temporizado para que de inicio la polimerización.

• Una vez terminada la polimerización, se obtiene un látex (que contiene nanopartículas de negro de humo atrapadas en poliestireno), Figura 24. Una parte de éste se introduce en una estufa a una temperatura de 100 °C para eliminar toda el agua que esté presente, y obtener finalmente partículas en estado sólido conteniendo las partículas nanométricas de negro de humo recubiertas por una matriz de poliestireno.

5.2. OBTENCIÓN DE NEGRO DE HUMO CON TAMAÑOS NANOMÉTRICOS TOMANDO COMO BASE LA POLIMERIZACIÓN ADMICELAR

Otro método de obtención del tamaño nanométrico se realizó por medio de la encapsulación de la partícula tomando como base el proceso de polimerización

admicelar, se optó por esta variante debido a que los resultados de conductividad eléctrica que se obtuvieron en la polimerización vía miniemulsión no fueron favorables. La metodología y materiales utilizados fueron los siguientes:

Materiales

- Reactor de tres bocas de 1 L
- Agitador mecánico
- Jeringa con aguja
- Baño de calentamiento
- Bomba de recirculación
- Balanza analítica
- Equipo de ultrasonido (BRANSON 2510)

Reactivos

- Agua destilada
- Estireno
- AIBN (2-2´-azo-bis-isobutirilnitrilo) recristalizado
- LESS (Lauril éter sulfato de sodio)
- Octil fenol con 16 moles de óxido de etileno, OP1670 con 70% de compuesto activo.
- Nonil fenol con 30 moles de óxido de etileno, NP3070 con 70% de compuesto activo.
- Negro de humo (Vulcan XC-72) Cabot Inc.

Condiciones

- Agitación a 400 rpm
- Tiempo de reacción 4 h
- Temperatura de reacción a 70 °C



Figura 12.- Equipo de polimerización de 1 L

Procedimiento

El procedimiento y puntos a considerar para la polimerización, fueron los siguientes:

•	Pesar los reactivos:

0	Agua	280 ml
0	Estireno	70 ml
0	AIBN (2-2'-azo-bis-isobutirilnitrilo)	0.7 g
0	LESS (Lauri éter sulfato de sodio)	10 ml
0	OP1670	15 ml
0	NP3070	15 ml
0	Negro de humo (Vulcan XC-72) Cabot Inc.	7 g

• Utilizando un baño de recirculación-calentamiento se programó la temperatura para tener en el reactor una temperatura de 70 °C,

• Se mezcló de forma manual y dosificada el monómero con el negro de humo, siguiendo con la mezcla se agregó posteriormente el AIBN, OP1670 y LESS, por último se agregó el agua previamente mezclada con el NP3070, estando los reactivos de manera conjunta, se sometieron a ultrasonido durante una hora con el equipo mostrado en la Figura 12, para a continuación introducirlos al reactor de 1 L, y dar inicio a la polimerización con las condiciones mencionadas anteriormente.

• Una vez terminada la polimerización, se obtuvo un látex (que contiene nanopartículas de negro de humo atrapadas en poliestireno) y una parte de éste se introduce en una estufa a una temperatura de 100 °C para eliminar toda el agua presente, y obtener finalmente partículas en estado sólido conteniendo las partículas nanométricas de negro de humo recubiertas por una matriz de poliestireno.

5.3. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) DEL LÁTEX PARA LA OBTENCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL NEGRO DE HUMO.

Con la finalidad de obtener el valor promedio del tamaño de partícula presente en el látex obtenido mediante las polimerizaciones, se realizó su caracterización empleando TEM.

Equipo

- Microscopio electrónico de transmisión (PHILIPS CM 200)
- Equipo de ultrasonido (BRANSON 2510)

Material

- Jeringa con aguja
- Rejilla porta-muestra TEDPELLA
- Agua destilada

• Látex polimérico (PS/NH, obtenido de los dos métodos empleados)



Figura 13.- TEM PHILIPS CM 200

Procedimiento

• Partiendo del látex obtenido de las polimerizaciones, con una jeringa se extrae y se introducen dos gotas en un vaso de precipitado con 5 ml de agua destilada.

• Se sometió a ultrasonido todo el material presente en el vaso durante 15 min para que se homogenice.

• Se extrajo una cantidad de la solución homogénea, colocando dos gotas sobre la rejilla porta-muestra.

• La rejilla con la muestra se seca a una temperatura de 70 °C por medio de una parrilla, quedando solamente las partículas de poliestireno con negro de humo.

• La rejilla con el compuesto depositado es analizada en el microscopio electrónico de transmisión, Figura 13.

5.4. MEZCLA DE PARTÍCULAS CON ELASTÓMERO

Este proceso se realizó con el fin de obtener materiales compuestos de partículas de negro de humo/poliestireno con matriz de hule SBR, y así poder estudiar las diferencias entre las propiedades mecánicas y conductividad

eléctrica que presenta el material en un inicio y después de su procesamiento con la adición de partículas. La metodología utilizada fue la siguiente:

EQUIPO

- Mezclador interno BRABENDER tipo 6
- Prensa de platos calientes CARVER modelo 4122
- Molino FRITSCH Pulverissette 15

MATERIAL

- Hule estireno butadieno
- Poliestireno con negro de humo
- Poliestireno.
- Negro de humo (Vulcan XC-72) Cabot Inc.

La matriz del compuesto utilizada fue hule estireno-butadieno (SBR); es comercializado por Negromex, y las principales propiedades proporcionadas por el fabricante se enlistan en la Tabla 2.

Grado industrial	S1205
Estructura	Linear taper block
Microestructura	
<i>Cis</i> -1,4	44.0%(w/w)
Trans-1,4	47.0%(w/w)
Vinil-1,2-estireno	9.0%(w/w)
Peso molecular	
Mn	115900 g/mol
Mw	128200 g/mol
Densidad	0.88 kg/dm ³

 Tabla 2.- Principales características del SBR (datos de proveedor)



Figura 14.- BRABENDER tipo 6



Figura 15.- FRITCH Pulverissette 15



Figura 16.- Prensa de platos calientes CARVER

Procedimiento

• Se empleó un mezclador interno Brabender tipo 6 (medidor de torque) como el que se muestra en la Figura 14, para elaborar las mezclas con 50 g de material sometido a 30 rpm durante 30 min, variando la temperatura de 100 a 150 ℃.

• Se realizaron mezclas de SBR con partículas de negro de humo, en por ciento en peso de 1, 5, 10, 15 y 20 % de negro de humo para buscar la cantidad óptima y lograr que exista conductividad en el material.

• Se elaboraron probetas para medir conductividad, las cuales se muestra en la Figura 17. Para la obtención de probetas se trituró el SBR con negro de humo con el molino Fritch Pulverissete mostrado en la Figura 15, para lograr granos pequeños y poder acomodarlo en el molde, ver Figura 18. Posteriormente, el molde con material se sometió durante 10 min a una presión de 2.5 ton y una temperatura de 140 °C en la prensa de platos calientes CARVER modelo 4122, Figura 16, dejándolo enfriar por un tiempo de 5 min.

• Se realizaron mezclas de SBR con PS y negro de humo ya encapsulado, en por ciento en peso de 0, 5, 10, y 20 % PS con negro de humo atrapado de las dos polimerizaciones realizadas.

Con las mezclas SBR – PS/NH se elaboraron probetas con 0, 5, 10 y 20
 % peso del material compuesto, utilizando el procedimiento mencionado anteriormente.

• De igual manera se obtuvieron probetas de las partículas en estado sólido que contienen negro de humo recubiertas por una matriz de PS que se obtuvieron de las dos polimerizaciones, siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad.

• También se hizo una probeta como blanco de poliestireno que se obtuvo de una polimerización por miniemulsión, bajo las condiciones ya mencionadas.







Figura 18.- Molde para probetas

5.5. EVALUACIÓN CONDUCTIVA DEL MATERIAL

Esta prueba se realizó con el fin de observar si era posible encontrar conductividad en compuestos de SBR agregando partículas de negro de humo nanométricas, previamente atrapadas en poliestireno por los métodos de polimerización. Para poder realizar esta prueba primero se obtuvieron las probetas de la forma antes mencionada, las cuales cuentan con un área de sección transversal rectangular para facilitar el cálculo de la conductividad, el cual se realizó tomando como base el procedimiento ASTM D4496. La metodología a seguir fue la siguiente:

Equipo

- Multímetro (FLUKE 83 III)
- Pintura de plata (CAT No. 12630)

Material

- Probetas de SBR
- Probetas de SBR con poliestireno
- Probetas de SBR con poliestireno y negro de humo
- Probetas de SBR con partículas de negro de humo
- Probetas de poliestireno



Figura 19.- FLUKE 83 III



Figura 20.- Probeta de poliestireno - negro de humo, con pintura de plata

Procedimiento

• Se calculó la conductividad, basándose en la medición de la resistencia del material compuesto. La forma en que se evaluó fue poniendo pintura de plata en el área de sección transversal de la probeta como se muestra en la Figura 20, y mediante una medición directa con multímetro Fluke 83 III, Figura 19, se tomó el valor de la resistencia del material.

• Con el valor obtenido de la resistencia, el área de sección transversal de la probeta y su longitud se sustituyen estos valores en la Ecuación 2, para calcular su resistividad, la cual a su vez se sustituye en la Ecuación 1, obteniendo así el valor de conductividad del material.

• A las siguientes probetas se les realizó esta pruebas: SBR, SBR con poliestireno, SBR con poliestireno y negro de humo (5, 10, y 20 % de poliestireno con negro de humo) y SBR con partículas de negro de humo (5, 10, 15 y 20 % de partículas de negro de humo).

5.6. EVALUACIÓN MECÁNICA DEL MATERIAL

Este análisis se realizó para poder observar el efecto que tiene tanto el negro de humo y el poliestireno sobre las propiedades mecánicas del SBR, estas pruebas se hicieron por medio de un analizador mecánico dinámico (DMA).

Equipo

• DMA RSA3



Figura 21.- Fotografía del analizador mecánico dinámico DMA RSA3

Material

- Probetas de SBR
- Probetas de SBR con poliestireno y negro de humo (a 5, 10 y 20 % de poliestireno con negro de humo)
- Probeta de SBR con poliestireno (10 % de poliestireno)
- Probetas de poliestireno

Procedimiento

• Primero se hicieron probetas de SBR, SBR-10 % PS, SBR-5 % PS/NH, SBR-10 % PS/NH Y SBR-20 %PS/NH en forma cilíndrica de 10 mm de diámetro como se muestra en la Figura 23, y de forma rectangular con 3.32 mm de espesor y 1.21 cm de ancho, estas dos tipos de probetas fueron empleadas en diferentes pruebas.

• Para la forma cilíndrica se realizó barrido de deformación, utilizando la geometría de platos paralelos para medir el módulo elástico de las probetas de SBR, SBR-10 % PS, SBR- 5% PS/NH, SBR-10 % PS/NH Y SBR-20 % PS/NH en modo compresión a una temperatura constante de 30 °C, a una frecuencia de 6.2832 rad/s, con un incremento en la deformación de 0.01 % hasta llegar a 0.2 % y con una fuerza dinámica mínima aplicada de 1 gmf.

En las probetas de forma rectangular se realizó barrido de temperatura y se usó la geometría de tres puntos (40mm) como se muestra en la Figura 22, donde se midió el módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea del PS y del PS/NH obtenido de las dos polimerizaciones. La primer prueba que se hizo a cada probeta fue un barrido de deformación a una frecuencia de 0.1 Hz a 30 °C con una pretensión de 100 gmf, de la curva obtenida se aprecia la región lineal, siendo 0.1 la amplitud de deformación escogida para realizar las pruebas de barrido de temperatura a la misma frecuencia a un intervalo de temperatura de 40 °C a 160 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.





Figura 22.- Geometría de tres puntos Figura 23.- Muestras para platos paralelos

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. OBTENCIÓN DEL POLIESTIRENO/NEGRO DE HUMO NANOMÉTRICO POR POLIMERIZACIÓN VÍA MINIEMULSIÓN

En la polimerización por miniemulsión se realizaron 11 polimerizaciones obteniendo en promedio 15 g de material en estado sólido por cada una. Observando que en un principio se tienen la presencia de dos fase, oleica y acuosa, procediendo con una dispersión de la fase oleica provocada por la agitación mecánica presente en el reactor, esta dispersión genera que la fase oleica presente gotas macroscópicas que para el tema de estudio no son adecuadas, por lo que antes de empezar el proceso de polimerización el reactor es sometido a sonificación, en este punto las gotas antes formadas empiezan a separarse en gotas de menor tamaño pudiendo alcanzar hasta un diámetro de 50 - 500 nm. Es importante señalar que antes de adicionar las partículas de negro de humo, éstas fueron sometidas a un proceso de sonificación durante un período de 5 min, esto con la finalidad de dispersar los aglomerados presentes en dichas partículas y disminuir de un tamaño macro a nano. Después de haber realizado la dispersión de las gotas y nanopartículas con un tamaño adecuado de éstas, empieza la polimerización debida al aumento de la temperatura la cual llega a un valor de 70 °C. La formación del material compuesto de poliestireno-negro de humo se debe principalmente a que las partículas de NH no son afines al agua pero sí a la fase oleica en forma de gotas, esto origina que las partículas de diámetros menores a las gotas de la fase oleica sean encapsulados mientras que las partículas de mayor diámetro permanecen en la superficie de las gotas. La cantidad de negro de humo máxima utilizada para la formación del material fue 0.14 g, esta se obtuvo observando el grado de aglomeración que se generaba en el reactor variando los contenidos de partícula desde 0.1 hasta 0.14 g; sin embargo, Bechtold N. y col. mencionan que es posible incluir hasta un 8% en peso de partículas en este tipo de sistema, pero por encima de este resultado para el sistema de polimerización empleado se presenta una gran aglomeración de negro de humo, impidiendo obtener materiales compuestos con tamaños de partícula nanométricos, obteniendo látex sólo de partículas de polímero sin negro de humo encapsulado.



Figura 24.- Látex obtenido

6.1.2. TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL LÁTEX COMPUESTO PS/NH

Con la finalidad de determinar el tamaño de gotas obtenido en la polimerización del material compuesto, se caracterizó el látex mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En los resultados obtenidos en este trabajo para la polimerización vía miniemulsión se ve que el tamaño de las partículas de poliestireno tiene un diámetro promedio de 120 nm como se muestra en la Figura 25a, mientras que las de negro de humo muestran un valor de 20 nm en promedio. No se ve claramente si las partículas de negro de humo están atrapadas en el poliestireno o simplemente se encuentran en la superficie; sin embargo, teóricamente deben ocurrir estos dos fenómenos, siendo preferente el encapsulamiento de las partículas. Por otro lado, se analizaron muestras donde la polimerización presentó aglomeración encontrando que en el poliestireno no se observan partículas presentes de negro de humo, Figura 25b, además se observa claramente una zona obscurecida por la presencia del aglomerado. Lo cual se sugiere es debida a una insuficiente dispersión de las partículas de negro de humo en el proceso de sonificación. Para ratificar estos resultados se realizó un análisis por medio de dispersión de luz, Anexos 1 y 2, obteniendo como resultado tamaños de partículas entre 80 y 180 nm, presentando la mayoría de la población un tamaño de 140 nm. En su trabajo Tiarks F. y col. logran encapsular arriba del 8 % en peso de negro de humo por medio de la modificación de algunos parámetros del sistema de miniemulsión donde describen a su proceso como una polimerización en una capa de monómero adsorbida, creada y estabilizada como una miniemulsión (polimerización por adminiemulsión). Las partículas que obtienen presentan un tamaño final entre 50 y 170 nm, no poseen una forma esférica más bien adoptan la típica estructura fractal de los clusters de carbón cubiertos con una película delgada de polímero.







6.1.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NEGRO DE HUMO EN LOS MATERILAES COMPUESTOS POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La determinación de contenido de negro de humo en el material compuesto se empleando la técnica de caracterización térmica de realizó análisis termogravimétrico (Perkin Elmer Pyris 1 TGA) utilizando una atmósfera de Argón con una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta llegar a los 900 °C. Las figuras 26 y 27 muestran los termogramas para el poliestireno y poliestireno negro de humo, respectivamente. Ambas muestras presentan la misma transición térmica de descomposición a un valor de 380 °C, dicha transición es debida a la descomposición del material, lo que ocasiona que éste empiece a perder peso, el cual es medido por esta técnica. Una vez que la muestra de poliestireno, Figura 26, obtenida bajo las mismas condiciones de polimerización del material compuesto, se descompone en su gran totalidad se observa un peso final constante con un valor de 0.082 % en ese momento se agrega a la sistema de medición oxígeno con la finalidad de oxidar la muestra de carbón presente por la descomposición del poliestireno, obteniendo el mismo valor de perdida de peso, por lo cual se asume que la presencia de oxigeno no afecta al carbón del poliestireno en esta prueba. Por otro lado, en la muestra del material compuesto PS-NH, Figura 27, se encontró mediante las mismas condiciones de prueba un valor de peso final constante de 0.733 %, con la diferencia entre ambos valores se calculó el porciento en peso real de las nanopartículas de NH presentes en la matriz de poliestireno, obteniendo un valor promedio de 0.65 %.

Con este valor de 0.65 % (NH) y los 15 g correspondientes a el peso total del material compuesto en estado sólido obtenidos después de la polimerización, se determinó el valor en peso de partículas de NH experimental, el cual fue de 0.097 g, encontrando una buena aproximación con el valor agregado antes de llevar acabo la polimerización siendo este de 0.1 g. Esto sugiere que la totalidad de las partículas de negro de humo se encuentran presentes en la matriz del poliestireno.





Figura 27.- Termograma por TGA de material compuesto poliestireno - negro de humo

6.1.4. EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE HUMO SOBRE LA TRANSICIÓN VÍTREA DEL POLIESTIRENO

La determinación de la transición vítrea (Tg) en polímeros se realiza empleando diferentes técnicas de caracterización térmica, en el presente caso se analizó

empleando un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q200 de TA Instruments) empleando una atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a los 150 °C. Los termogramas presentes en las Figuras 28 y 29, muestran el flujo de calor contra temperatura de las muestras de poliestireno y material compuesto poliestireno-negro de humo respectivamente obtenidos por polimerización vía miniemulsión. Donde se observa que el blanco de poliestireno presenta una Tg de 75.55 °C, esta temperatura representa el reblandecimiento de la muestra, el cual es relacionado con el volumen libre presente entre las cadenas de poliestireno y a un cambio de propiedad mecánica, siendo de vital importancia para una aplicación específica. Por otro lado, se encontró un aumento para el material compuesto poliestireno-negro de humo de Tg hasta 86.42 °C, este cambio se atribuye a la concentración de las nanopartículas de NH presentes en el material, el cual actúa como relleno o carga del volumen libre presente en las cadenas del poliestireno.



Figura 28.- Termograma por DSC de poliestireno



Figura 29.- Termograma por DSC de poliestireno - negro de humo

6.1.5. ELABORACIÓN DE MEZCLAS DE SBR-PS/NH POR REOMETRÍA DE TORQUE

La Figura 30 muestra los plastogramas de reometría de torque originados al momento de elaborar las diferentes muestras de SBR y material compuesto PS-NH obtenidos de los dos tipos de polimerización, utilizando temperaturas de 100 y 150 °C. Mediante esta medición se puede determinar la máxima homogeneidad (dispersión) de la mezcla al presentarse un valor de torque constante. Se observó para una misma muestra un cambio de torque constante del 40% al aumentar la temperatura hasta 150 °C, estos resultados fueron similares a todas las concentraciones utilizadas y para los dos tipos de polimerizaciones empleadas. El resultado se atribuye a que a una temperatura de 100 °C el PS-NH se encuentra todavía en su forma sólida provocando una mayor viscosidad en la mezcla y pobre dispersión del PS-NH como se muestra en la Figura 31. Sin embargo al aumentar la temperatura hasta un valor de 150 °C provoca un reblandecimiento del PS-NH logrando incorporarse y dispersarse, Figura 32, debido a su compatibilidad en la

matriz elastomérica del SBR, lo cual genera una disminución en la viscosidad y torque de la mezcla.



Figura 30.- Plastogramas de SBR con PS y NH a temperatura de a) 100 ℃ y b) 150 ℃



Figura 31.- Muestra SBR-20 % PS/NH a 100 °C



Figura 32.- Muestra SBR - 20%PS/NH a 150 °C

6.1.6. MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD DE MEZCLAS DE SBR-PS/NH

En la evaluación conductiva se encontró que el material PS/NH obtenido de la polimerización vía miniemulsión no presentó conductividad, tomando en cuenta que en las pruebas hechas de SBR con negro de humo (SBR-0 % NH, SBR-1 % NH, SBR-5 % NH, SBR-10 % NH, SBR-15 % NH, SBR-20 % NH) agregado de forma directa en el mezclado, daba una resistencia que correspondía a el punto o umbral de precolación de 0.156 M Ω que equivale en porcentaje a un 10 %, Tabla 3, correspondiente a 5 g de negro de humo. Las pruebas que contenían SBR-20 % PS/NH presentan 0.065 g de carga de negro de humo, siendo comprensible que la falta de conductividad ocurrió porque no es suficiente la concentración, la cual requiere ser mayor para que pueda llegar a presentarse el punto o umbral de precolación.

MUESTRA	SBR-10%NH	SBR-15%NH	SBR-20%NH
MEDIDA DE LA	a= 12mm	a= 12mm	a= 12mm
PROBETA	E=4mm	E= 3mm	E=4mm
1100001111	L= 36mm	L= 29mm	L= 32mm
RESISTENCIA	0.156 MΩ	0.940 KΩ	0.187 KΩ
RESISTIVIDAD	20800	116.68	25.645
(Ω.cm)			

Tabla 3.- Resistividad eléctrica de probetas de SBR con negro de humo Es importante decir que con la metodología de polimerización por miniemulsión es complicado aumentar la concentración de negro de humo y mantener los tamaños

L = LARGO

E = ESPESOR

a = ANCHO

nanométricos hasta llegar a obtener conductividad. Sin embargo, se ha estado investigando la forma de aumentar esa concentración modificando algunos reactivos y utilizando nuevos parámetros de experimentación tales como cambiar el surfactante, así como aumentar el tiempo de sonificación y dosificar la forma en que se agrega el negro de humo, entre otros, y se ha encontrado que es posible agregar hasta 10 % en peso de negro de humo y seguir obteniendo tamaños nanométricos, también se han realizado pruebas conductivas de este material y han resultado favorables, ver Tabla 4.

6.1.7. DETERMINACIÓN DE MÓDULO ELÁSTICO DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS, EMPLEANDO UN ANALIZADOR MECÁNICO DINÁMICO (DMA).

El analizador mecánico dinámico es una de las técnicas de caracterización más empleadas para determinar las propiedades de viscoelasticidad, módulo elástico, módulo viscoso y transiciones térmicas en materiales poliméricos. En la Figura 33a se muestran los resultados correspondientes a los módulos elásticos de las muestras PS y PS-NH obtenidas por miniemulsión. Se observa que el módulo elástico del material compuesto PS-NH aumenta un 39 % más que el de PS, este resultado se atribuye al contenido de nanopartículas de NH presentes en el compuesto, las cuáles actúan como rellenos o cargas infiriéndole una mayor propiedad de rigidez.

Asimismo, la Figura 33b muestra los valores de transición vítrea para las muestras de PS y PS-NH, observando resultados de 77 y 85 ℃ respectivamente.



Figura 33.- a) Módulo elástico PS y PS-NH, b) transición vítrea de PS y PS-NH

La Figura 34 muestra los valores obtenidos de módulo elástico contra deformación a una temperatura constante de 30 °C de las mezclas; SBR, SBR-PS (10 %), SBR-PS/NH (5 %), SBR-PS/NH (10 %), y SBR-PS/NH (20 %), empleando el modo de compresión. Se observa que a bajas deformaciones el SBR presenta los menores valores de módulo, aumentando este valor con el contenido de PS-NH presente en la mezcla, por otro lado, se puede notar comparando las muestras de SBR- 10 % PS, SBR- 10 % PS-NH y SBR- 5 % PS-NH un módulo elástico muy similar a deformaciones por debajo de 0.1 %, esto se atribuye a que se está midiendo el efecto global de las muestras y a esta deformación los material compuestos se comportan muy rígidos, debido a que el esfuerzo aplicado no es suficiente para modificar su estructura. Sin embargo, el efecto de estas muestras a deformaciones por arriba del 0.1 % denotan cambios significativos en módulo los cuales se ven favorecidos con los diferentes contenidos de PS y NH presentes en la mezcla. Es importante mencionar que a deformaciones del 0.2 % se aprecia solamente el efecto de incremento de módulo debido a la presencia de las nanopartículas de NH como lo muestra el caso del SBR- 10 % PS y SBR- 10 % PS-NH. Este resultado demuestra la contribución que tienen las nanopartículas de NH sobre las propiedades de módulo elástico de las mezclas con SBR, la cual es debido a un doble reforzamiento en las cadenas de poliestireno y SBR. Por último se observa que la mezcla con 20 % de PS-NH presenta los mayores valores de módulo, lo cual se atribuye a la contribución conjunta del PS y NH presente en la mezcla.



Figura 34.- Módulo elástico contra deformación de las mezclas SBR con diferentes contenidos de PS y PS-NH.

6.2. OBTENCIÓN DEL POLIESTIRENO/NEGRO DE HUMO NANOMÉTRICO TOMANDO COMO BASE LA POLIMERIZACIÓN ADMICELAR

Como se ha mencionado con anterioridad, existen otros métodos para encapsular partículas por medio de técnicas de síntesis. Dado que los resultados de conductividad obtenidos de la polimerización en miniemulsión no fueron satisfactorios, se optó por crear un sistema donde se lograra incorporar una mayor concentración de negro de humo y seguir obteniendo tamaños nanométricos de partículas. Además de las variantes usadas en miniemulsión (Bechtold, y col., 2000), existen otras técnicas para encapsular partículas por medio de síntesis como lo es la polimerización admicelar (Pongprayoon, y col., 2002, Nontasorn, y col, 2005, Rungruang, y col., 2006). Tomando como referencia estos trabajos, se creo un sistema donde se logró incorporar hasta un 10 % de negro de humo, lo cual indica una notable mejora comparado con los resultados obtenidos en la polimerización en miniemulsión en la cual solo se pudo agregar 0.1 %. Básicamente lo que se hizo es mezclar en forma manual y dosificada el monómero con el negro de humo para posteriormente agregarle dos surfactantes diferentes que actúan como protector o estabilizador coloidal, a continuación se agregó al sistema una mezcla de agua con otro surfactante en un medio sonificador, lo que se pretendía con esto era reducir el tamaño de agregados de negro de humo con monómero y acercarse lo mas posible al tamaño de partícula primaria, sin embargo por la naturaleza del negro de humo y monómero teóricamente lo que ocurre es la reducción a pequeños agregados, Figura 35. Por último se agrega el iniciador y se somete a ciertas condiciones de agitación, tiempo y temperatura para dar inicio la polimerización.



Figura 35.- Principio de encapsulación por la técnica de polimerización empleada

Con este método se realizaron 8 polimerizaciones obteniendo en promedio 65 g de material en estado sólido por cada una cuando se utilizó el reactor de 1 L. La formación del material compuesto de poliestireno-negro de humo se debe principalmente a que las partículas de NH no son afines al agua pero si a la fase oleica en forma de gotas. La cantidad de negro de humo se fue agregando desde un 5 % hasta llegar a un máximo utilizada de 7 g equivalente a un 10 % en peso para la formación del material, estas variaciones se realizaron con el fin de obtener mayor conductividad en el material final, basándose en el hecho de que aumentando la concentración de negro de humo se puede llegar a obtener mayor conductividad y que aún a estas concentraciones se seguían obteniendo tamaños nanométricos de partículas. Sin embargo, no se llegó a obtener repetibilidad en las polimerizaciones, es decir, aun cuando se polimerizó bajo las mismas condiciones

el látex que contiene nanopartículas de negro de humo atrapadas en poliestireno presenta una separación macroscópica de dos fases, Figura 36, de igual forma los valores de conductividad varían de una a otra polimerización, estos resultados se discutirán mas adelante. Es por esta razón que se propone profundizar más en este tema para lograr obtener resultados óptimos y poder generar mayor conocimiento sobre este tipo de polimerizaciones.





Figura 36.- Fotos de los látex obtenidos

6.2.1. TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL LÁTEX COMPUESTO PS/NH2

Con la finalidad de determinar el tamaño de gotas obtenido en la polimerización del material compuesto, se caracterizó el látex mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En los resultados obtenidos en este trabajo para la polimerización tipo admicelar, el tamaño de las partículas de poliestireno tiene un diámetro promedio de 20 a 140 nm como se muestra en la Figura 37, además, se observa que en estas diferentes poblaciones de partículas algunas presentan mayor obscurecimiento, lo cual nos indica que en ellas se encuentra mayor cantidad de negro de humo. No se ve claramente si las partículas de negro de humo están atrapadas en el poliestireno o simplemente son aglomerados o partículas primarias de NH; sin embargo, teóricamente deben ocurrir estos dos fenómenos, siendo preferente el encapsulamiento de las partículas, aunque debido a las grandes concentraciones de negro de humo también se pueden presentar aglomerados de NH.

Para ratificar estos resultados se realizó un análisis por medio de dispersión de luz (Anexos 3 y 4) obteniendo como resultado tamaños de partículas entre 80 y 180 nm, presentando la mayoría de la población un tamaño de 140 nm.



Figura 37.- Látex de poliestireno - negro de humo obtenido de la polimerización tipo admicelar

Existen trabajos donde se han atrapado partículas de negro de humo por otros métodos de síntesis; Landfester K. *y col.* mencionan que logran obtener partículas hibridas (polímero-negro de humo) de tamaños entres 100 y 200 nm, pero no se observan partículas de polímero solo, o negro de humo en forma separada.

6.2.2. EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE HUMO SOBRE LA TRANSICIÓN VÍTREA DEL PS/NH2

La determinación de la transición vítrea (Tg) en polímeros se realiza empleando diferentes técnicas de caracterización térmica, en el presente caso se analizó empleando un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q200 de TA Instruments) empleando una atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a los 150 °C. Los termogramas presentes en las Figuras 38, 39 y 40, muestran el flujo de calor contra temperatura de las muestras de material compuesto poliestireno-negro de humo obtenido por polimerización tipo admicelar a concentraciones de 5, 7.5 y 10 % de NH respectivamente. Donde se observa que a concentraciones de 5 y 7.5 % de NH hay muy poca variación de la Tg siendo mayor incluso la del 5 %. Por otro lado, se encontró un aumento para el material compuesto PS - 10% NH de la Tg hasta 70.37 ℃, este cambio se atribuye a la concentración de las nanopartículas de NH presentes en el material, el cual actúa como relleno o carga del volumen libre presente en las cadenas del poliestireno. Tomando como referencia los resultados obtenidos en la polimerización por miniemlusión se esperaría un efecto mayor de la partícula sobre esta propiedad.



Figura 38.- Termograma por DSC de PS - 5 % NH







Figura 40.- Termograma por DSC de PS - 10% NH

6.2.3. MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD DE MEZCLAS DE SBR-PS/NH2

En la Tabla 4 se muestran los valores de resistividad eléctrica para el material PS/NH obtenido de la polimerización tipo admicelar y se observa que aún para las mismas concentraciones de negro de humo se tienen diferentes valores, como ya se menciono antes, se sugiere seguir trabajando en la técnica para perfeccionarla y obtener repetibilidad en los resultados.

De cualquier forma con el material que contiene 10 % de negro de humo obtenido de esta polimerización se realizaron probetas de SBR-5 % PS/NH, SBR-10 % PS/NH, SBR-20 % PS/NH, SBR-40 % PS/NH, para medir su resistividad eléctrica. Los resultados fueron que para las concentraciones de 5 % PS/NH, 10 % PS/NH y 20 % PS/NH no presentaba conductividad; sin embargo, para la muestra que contiene 40 % PS/NH se obtuvo un valor de $10.28 \times 10^6 \Omega$.cm, para esta concentración no se sabe cuanto negro de humo es atrapado ya que no se realizó TGA pero en el caso teórico que se lograra atrapar todas las partículas, se tendría que la muestra de SBR-40 % PS/NH contiene aproximadamente 2 g de NH, lo cual quiere decir que a esta concentración se empieza a originar el punto de percolación. Y comparando este resultado con el mostrado en la Tabla 3 para la muestra de SBR-10 % NH (que es donde empieza el umbral de percolación), se puede decir que el sistema de síntesis ayuda a reducir las concentraciones requeridas de negro de humo para que origine conductividad, esto debido también a la mejor dispersión ocasionada por la compatibilidad de la matriz de SBR y PS.

MUESTRA	PS/NHZ1	PS/NHZ2	PS/NHZ3	PS/NHZ4	PS/NHZ5	PS/NHZ6	PS/NHZ7	PS/NHZ8
CONCENTRACION	5% NH	5% NH	7.5 %NH	10 %NH	10 %NH	10 %NH	10 %NH	10 %NH
MEDIDA DE LA PROBETA	a= 12mm E= 3mm L= 42mm	a= 12mm E= 3mm L= 42mm	a= 12mm E= 3mm L= 42mm	a= 12mm E= 3mm L= 44mm	a= 12mm E= 3mm L= 42mm	a= 13mm E= 4.9mm L= 46.5mm	a= 13mm E=4.9mm L= 48mm	a=12.9mm E= 4.7mm L= 48.3mm
RESISTENCIA	10.79 MΩ	120.2 KΩ	36.64 KΩ	2.845 KQ	2.428 KΩ	1.873 KΩ	0.606 KΩ	30.616 KΩ
RESISTIVIDAD (Ω.cm)	924 857	10302.85	3140 <i>5</i> 7	232.77	208.11	256.58	80.42	30.61

Tabla 4.- Resistividad eléctrica de probetas de PS con negro de humo obtenidaspor polimerización tipo admicelar

a = ANCHO

L = LARGO

E = ESPESOR

NOTA:

 Las muestras PS/NHZ4 y PS/NHZ5, corresponden una misma polimerización con la diferencia que la muestra PS/NHZ4 se encuentra sin lavar (contiene surfactante). Donde se observa que para esta muestra el efecto del lavado mejora la conductividad en un 10.59 %.

Los resultados obtenidos por el método anteriormente mencionado son favorables, pero aun falta optimizarlo; es decir, encontrar las condiciones adecuadas para un máximo de concentración de los reactivos, disminución de agregados de negro de humo, realizar pruebas para ver el tamaño de partícula obtenido, etc., es por esta razón que se deja esta parte para trabajos de investigación posteriores.

6.2.4. DETERMINACIÓN DE MÓDULO ELÁSTICO DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS, EMPLEANDO UN ANALIZADOR MECÁNICO DINÁMICO (DMA).

En la Figura 41 se muestran los resultados correspondientes a los módulos elásticos de las muestras PS y PS-NH obtenidas por miniemulsión, y PS-NH2 obtenida por polimerización tipo admicelar. Se observa que el módulo elástico del material compuesto PS-NH y PS-NH2 aumenta un 39 % más que el de PS, este resultado se atribuye al contenido de nanopartículas de NH presentes en el compuesto, las cuáles actúan como rellenos o cargas infiriéndole una mayor propiedad de rigidez, es importante mencionar que se esperaba un mayor módulo en la muestra PS-NH2 debido a que tiene mayor concentración de NH pero se justifica el comportamiento de la grafica, ya que como se ha mencionado anteriormente es material de una polimerización que se tiene que mejorar, con esto se asume que este comportamiento en el módulo es efecto del surfactante que se encuentra en exceso y actúa como plastificante.



Figura 41.- Módulo elástico de PS, PS-NH y PS-NH2

La Figura 33b muestra los valores de transición vítrea para las muestras de PS y PS-NH, observando resultados de 77 y 85 °C respectivamente. También para las muestras de PS-NH2 a concentraciones del 5, 7.5 y 10 % se les realizaron las mismas pruebas para obtener la Tg dando valores de 70, 71 y 78 °C respectivamente, Figura 42. Estos resultados corroboran lo obtenido mediante la técnica de DSC.

La figura 43 muestra los valores obtenidos de módulo elástico contra deformación a una temperatura constante de 30 °C de las mezclas; SBR, SBR-PS (10 %), SBR-PS/NH2 (5 %), SBR-PS/NH2 (10 %), y SBR-PS/NH2 (20 %), empleando el modo de compresión. Se observa que a bajas deformaciones el SBR presenta los menores valores de módulo, aumentando este valor con el contenido de PS-NH presente en la mezcla, por otro lado se puede notar comparando las muestras de SBR- 10 % PS-NH2 y SBR- 5 % PS-NH2 un módulo elástico muy similar. De igual forma, se observa que la mezcla con 20 % de PS-NH2 presenta los mayores valores de módulo, lo cual se atribuye a la contribución conjunta del PS y NH presente en la mezcla. Comparando los resultados entre las dos polimerizaciones se tienen valores muy similares en sus módulos.



Figura 42.- Transición vítrea de PS-NH2 a concentraciones de 5, 7.5 y 10 % de NH.



Figura 43.- Módulo elástico contra deformación de las mezclas SBR con diferentes contenidos de PS y PS-NH2.

VII. CONCLUSIONES

1.- Se logró obtener un material compuesto de poliestireno/negro de humo por polimerización vía miniemulsión, siendo el tamaño promedio de partícula de negro de humo alrededor de 20 nm. Así mismo, por polimerización tipo admicelar se lograron obtener tamaños de partículas de PS/NH de 50 a 140 nm

2.- De 0.1 g de negro de humo agregado inicialmente en la polimerización por miniemulsión, fue atrapado 0.097 g como nanopartículas dispersas en una matriz de poliestireno.

3.- El contenido de negro de humo (0.65 %) en el material compuesto de PS/NH en miniemulsión, provoca un aumento de 10.87 °C en la transición vítrea del poliestireno siendo esta de 86.42 °C. En cambio, para la polimerización tipo admicelar el contenido de NH (10 %) en el material compuesto de PS/NH hace que su Tg cambie a 70.37 °C.

4.- Se generó un material a partir de las polimerizaciones realizadas de la mezcla SBR-PS/NH con alta dispersión de las nanopartículas de negro de humo a una temperatura de mezclado de 150 °C.

5.- No se logró obtener conductividad en las muestras elaboradas por el proceso de polimerización vía miniemulsión. Sin embargo la modificación del sistema de polimerización conlleva a la obtención de materiales que presenten conductividad, se deja esta parte para trabajos de investigación posteriores para obtener mejores resultados.

6.- El módulo elástico de las mezclas SBR-PS/NH aumentó significativamente respecto al SBR-PS, lo cuál se atribuye al contenido de nanopartículas de NH y PS presentes en el compuesto que actúan como rellenos o cargas infiriéndole una mayor propiedad de rigidez.

7.- Se propone como actividades futuras, profundizar en el sistema de polimerización basándose en las condiciones aquí estudiadas para optimizar el contenido de nanopartículas atrapadas y dispersas en los materiales compuestos hasta alcanzar una mejora en su conductividad. Además, elaborar a partir de los materiales conductivos, sensores capaces de detectar derrames de hidrocarburos.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1.- A. B. Strong. *Fundamentals Of Composities Manufacturing Materials, Methods And Applications*. Michigan: Society of Manofacturing Engineers. p. 1.

2.- N. Prost. 1993. *Carbon Black*. J B Donnet, R C Bansai, M-J Wang. New York : Marcel Decker, Inc., p. 271.

3.- Li, J. R., Xu, J. R., Zhang, M. Q., Rong, M. Z. 2003. *Carbon black/Polystyrene composites as candidates for gas sensing material*. Carbon 41. 2353-2360.

4.- Knite, M., Teteris, V., Kiploka, A., Kaupuz, J. 2004. *Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and preasure sensors materials*. Sensors and actuators A 110. 142-149.

5.- Carrillo, A., Martín-Domínguez, I. R., Márquez-Lucero, A. 2006. *Modeling and experimental testing of the effect of solvent absorption on the electric properties of styrene butadiene rubber/carbon black chemical sensor*. Sensor and actuators B 113. 477-486.

6.- Zhang, A., Wang, L., Zhou, Y. 2003. *A study on rheological properties of carbon black extended powered SBR using a torque rheometer*. Polymer testing 22. 133-141.

7.- Malác, J. 2006. Initial tensile behaviour of elastomers. Polymer testing 25. 650-655.

8.- Zhou, X. W., Zhu, Y. F., Liang, J. 2007. *Preparation and properties of powder styrene–butadiene rubber composites filled with carbon black and carbon nanotubes*. Materials research bulletin 42. 456-464.

9.- Nasr, G. M., Osman, H. M., Abu-Abdeen M., Aboud, A. I. 1999. *On the percolative behaviour of carbon black-rubber interlinked systems*. Polymer testing 18. 483-493.

10.- Li, H. Y., Chen, H. Z., Xu, W. J., Yuan, F. 2005. Polymer-encapsulated hydrophilic carbon black nanoparticles free from aggregation. Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 254. 173-178.

11.- Hans-Geog Elias. An Introduction To Polymer Science. VCH, 1997, P. 34-47.

12.- Alfred Rudin. Elastomers, fibers, and plastic. *The Elements Of Polymer Science And Engineering*. Second edition, Academic Press, 1999, p.24.

13.- Ramos del Valle Luis Franco, Sánchez Valdez Saul. 1999. Hule estirenobutadieno. *Vulcanización Y Formulación De Hules*. Editorial LIMUSA. 21.

14.- C.A Daniels, Ph.D., P.E. 1989. Aditives. *Polymers : Structure And Properties*. TECHNOMIC Publishing C.O., Inc. 21.

15.- H Zweifel. 2001. Characterization of fillers. *Plastic Additives Handbook*. Munich: Hanser Publishers. 925.

16.- John Acocorsi and Michael Yu. Plastic Additives. Chapman nad Hall, 1998.

17.- Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Nasser. 1997. Miniemulsion polymerization. *Emulsion Polymerization And Emulsion Polymers*. Wiley. p. 701.

18.- Kirkpatrick. Rev. Mod. Phys. (1973); 45: p. 574.

19.- A Voet, W N Whitten Jr., F R Cook. *Sixth Biennial Carbon Conference*. Electron tunneling in carbon black. Jun. 1963.

20.- Balberg, I. 2002. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites. Carbon 40. 139–143

21.- Medaila, A. 1981. *Measurement Of Carbon Black Dispersion In Educational Symposium, Efficien Rubber Mixing Technology*. ACS, Rubber Division Meeting.

22.- Barbara H. Stuart. 2003. Polymer Analysis., Editorial WILEY. England. 2.

23.- Landfester K., Antonietti M. 2002. *Polyreactions In Miniemulsions*. Progress in Polymer Science 27. 689-757

24.- George Odian. 1993. Emulsion Polimerization. *Principles Of Polymerization*, 3rd Edition, Editorial WILEY. 335.

25.- Hobart H. Willard, Lynne L. Merrit, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr. *Métodos Instrumentales De Análisis*. Séptima edición, Gpo. Editorial Iberoamericano S.A. de C.V., 1991.

26.- Angulo Sánchez. *Caracterización Físico-Química De Polímeros*. Editorial LIMUSA, 1994, p. 15.

27.- Bechtold, N., Tiarks, F., Willert, M., Landfester, K., Antonietti, M. 2000. Miniemulsion Polymerization: applications and new materials. Macromol. Symp. 151. 549-55.

28.- Tiarks, F., Landfester, K., Antonietti, M. 2001. *Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization*. Macromol. Chem. Phys. 202. 51–60

29.- Pongprayoon, T., Yanumet, N., O'Rear E.*†*. 2002. *Admicellar Polymerization of Styrene on Cotton*. Journal of Colloid and Interface Science 249, 227–234.

30.- Rungruang, P., Grady, B., Supaphol, P. 2006. *Surface-modified calcium carbonate particles by admicellar polymerization to be used as filler for isotactic polypropylene.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 275, 114–125.

31.- Nontasorn, P., Chavadej, S., Rangsunvigit, P., O'Haver, J., Chaisirimahamorakot, S., Na-Ranong, N. 2005. *Admicellar polymerization modified silica via a continuous stirred-tank reactor system: Comparative properties of rubber compounding*. Chemical Engineering Journal 108, 213–218.