

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES
ELECTRICAS DE LOS PLASTICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

CARLOS ALBERTO ALEMAN GARCIA

CD. UNIVERSITARIA

ENERO DE 1995

TM

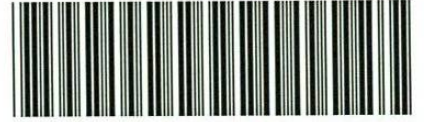
Z5853

.M2

FIME

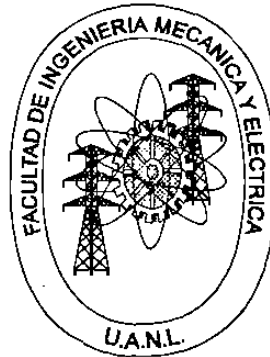
1995

A4



1020070694

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES
ELECTRICAS DE LOS PLASTICOS**

T E S I S

**PREPARADA PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**PRESENTA:
CARLOS ALBERTO ALEMAN GARCIA**

UNIVERSITARIA

ENERO DE 1995

TM
Z5853
.M2
FINE
1995
A4



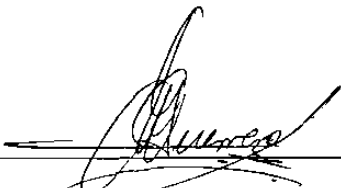
FONDO TESIS

166795

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO


Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la presente tesis realizada por el Ing. Carlos Alberto Alemán García sea aceptada como opción para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar

Asesor



Dr. Rafael Colás Ortiz

Coasesor



Dr. Ernesto Ureta Barrón

Coasesor

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.

ENERO DE 1995

AGRADECIMIENTOS

A Dios Nuestro Señor.

A mi padres y hermanos con los que siempre conté con su apoyo incondicional.

A Lety por su cariño y comprensión.

A el Dr. Carlos Guerrero Salazar por su apoyo y paciencia.

A el Dr. Rafael Colás Ortiz por sus consejos y ayuda en este trabajo.

A el Lic. René Garza por su valiosa colaboración.

A los ingenieros Virgilio González, Saúl Sánchez y Jesús Rodríguez personas que me brindaron su atención y ayuda.

A el Ing. Ramón Jasso por su colaboración y amistad.

A los señores José Delgado y Alejandro Martínez por su ayuda.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, a la empresa Conductores Monterrey, al Grupo Industrial Peñoles y al Instituto de Investigaciones Eléctricas por la facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a mi Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por su apoyo para la realización de mis estudios de Maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme otorgado su apoyo económico para la realización de mis estudios de Maestría.

A toda la Raza de Reynosa por su amistad y por haberme soportado.

Por último deseo expresar mi agradecimiento a todos y cada uno de mis compañeros y amigos del Programa Doctoral ya que todos, en una u otra forma colaboraron para la obtención de este trabajo, pero, sobre todo, por su gran amistad **GRACIAS**.

RESUMEN

La presente tesis constituye la etapa inicial de un proyecto orientado al desarrollo de materiales poliméricos conductores, en el cual nuestro objetivo será el de estudiar la modificación de las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de un polímero (polietileno de baja densidad) al ser cargado con partículas de cobre, con la finalidad de evaluar la factibilidad de su aplicación como blindaje electromagnético en cables coaxiales para radio frecuencia. Para obtener una mejor homogeneidad de los materiales se utilizó un mezclador intensivo.

Se observa que el material compuesto sufre una reducción en la resistividad eléctrica de 14 órdenes de magnitud con la inclusión de alrededor de un 30% en volumen de cobre. Se observa un cambio en las propiedades térmicas del material compuesto con la adición de cobre pero no es significativo. Las propiedades mecánicas del material compuesto son muy pobres. Se demuestra que para lograr una mejor homogeneidad de las partículas de cobre en la matriz polimérica el mezclado intensivo de los materiales es más eficaz que el método de mezclado en seco utilizado previamente.

INDICE

<i>Agradecimientos</i>	iv
<i>Resumen</i>	v
<i>Indice de figuras</i>	viii
<i>Indice de tablas</i>	x
<i>Nomenclatura</i>	xi
1. INTRODUCCION	1
1.1 Cables Coaxiales	3
2. ASPECTOS GENERALES DE LOS POLIMEROS CONDUCTORES	5
2.1 Antecedentes	5
2.2 Tipos y características de algunas cargas metálicas conductoras	11
2.3 Mecanismos de conducción	16
2.3.1 Introducción	16
2.3.2 Teoría de percolación	20
2.3.3 Modelos teóricos estadísticos	24
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
3.1 Materiales	28
3.2 Elaboración del material compuesto	30
3.3 Propiedades mecánicas	33
3.4 Propiedades eléctricas	33

INDICE (continuación)

3.5	Propiedades térmicas	35
3.6	Morfología	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
4.1	Materiales	37
4.2	Propiedades mecánicas	41
4.3	Propiedades eléctricas	43
4.4	Propiedades térmicas	46
4.5	Morfología	48
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
	BIBLIOGRAFIA	57

INDICE DE FIGURAS

1.1	Dibujo esquemático de un cable coaxial.	3
2.1	Esquema de la distribución aleatoria y segregada.	13
2.2	Influencia del porcentaje de carga sobre la resistividad eléctrica en una distribución aleatoria y segregada.	15
2.3	Esquema de bandas para un semiconductor.	17
2.4	Red cuadrada diluida de enlaces.	22
2.5	Conductividad σ (p) para una red diluida de resistencias versus concentración p de ligas conductoras.	23
4.1	Histograma de la distribución del tamaño de partícula.	38
4.2	Distribución del tamaño de partícula y el porcentaje que ocupa cada rango de partículas.	39
4.3	Placa del material compuesto elaborada a través de un mezclado intensivo (2% en vol. Cu).	40
4.4	Placa del material compuesto elaborada a través de un mezclado en seco (4% en vol. Cu).	40
4.5	Gráfica de Resistencia a la Tensión en función del % en volumen de cobre.	42
4.6	Gráfica de Elongación en función del % en volumen de cobre.	43
4.7	Gráfica de Resistividad en función del % en volumen de cobre.	44
4.8	Gráfica de Rigidez Dieléctrica en función del % en volumen de cobre.	44
4.9	Determinación de la temperatura de fusión del material compuesto para varias concentraciones de cobre.	47
4.10	Partícula de cobre en la matriz de polietileno libre de burbujas de aire en la interfase. Aumento 400x.	48

INDICE DE FIGURAS (continuación)

4.11	Mapa de distribución de las partículas de cobre (41% en vol. Cu).	50
4.12	Partículas de cobre en la matriz de polietileno (41% en vol. Cu).	50
4.13	Distribución aleatoria de las partículas (32% en vol. Cu).	51
4.14	Análisis cualitativo del material compuesto.	51
4.15	Vista transversal de una muestra elaborada por mezclado en seco donde se aprecia que las partículas se encuentran de un sólo lado de la matriz (8% en vol. Cu).	52
4.16	Vista transversal donde se puede apreciar la pobre dispersión del cobre así como huecos en la matriz. La muestra se elaboró bajo mezclado en seco (4% en vol. Cu).	52
4.17	Vista transversal de la distribución de las partículas (mezclado intensivo a 16% en vol. Cu).	53
4.18	Vista transversal de una muestra expuesta al nitrógeno líquido. La línea blanca es la región donde ocurrió la fractura (16% en vol. Cu).	53
4.19	Vista frontal del material compuesto (32% en vol. Cu).	54

INDICE DE TABLAS

2.1	Estructura química de algunos polímeros conductores.	7
2.2	Trabajos más relevantes publicados en los que se usan partículas conductoras inmersas en una matriz polimérica.	9
2.3	Valores para la obtención de la probabilidad de formación de la cadena.	25
4.1	Características del polímero.	37

NOMENCLATURA

ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
C	Número promedio de contactos por partícula
C_p	Número crítico de contactos por partícula
EVA	Copolímero etileno-acetato de vinilo
GMA	Glicil metacrilato
HIPS	Poliestireno de alto impacto
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
MMA	Metil metacrilato
MPPW	Ceras de polipropileno con anhídrido maleico
PAN	Poliacrilonitrilo
P_c	Probabilidad crítica de formación de la cadena
PC	Policarbonato
PMMA	Polimetil metacrilato
PP	Polipropileno
PPO	Oxido de polifenilo
PPS	Sulfuro de polifenilo
PVC	Policloruro de vinilo
PVC/VA	Copolímero de policloruro de vinilo-acetato de vinilo
SBR	Hule estireno-butadieno
vol.	Volumen
Z	Número máximo de contactos posibles por partícula
Φ	Fracción volumétrica de carga metálica
Φ_c	Fracción volumétrica crítica para la formación de la cadena
Φ_m	Máxima fracción de empaquetamiento de la carga en la matriz

1.- INTRODUCCION

El crecimiento de la industria del plástico en los últimos años ha sido vertiginoso, solamente en 1988 el volumen estimado de materiales plásticos fabricados fue de 51.5 billones de libras, lo cual representa un incremento de un 77% desde 1984 (1). Este auge se debe al desarrollo de nuevas tecnologías, que a su vez requieren la implementación de nuevos materiales que presenten alternativas en propiedades físicas y mecánicas , así como también en costo.

La versatilidad de los materiales poliméricos, ha abierto la posibilidad de crear materiales que ofrezcan una combinación de propiedades y una diversidad de aplicaciones imposibles de obtener con metales, cerámicos o polímeros solos. Uno de los desarrollos más recientes es el de los materiales compuestos conductores, para los cuales existiría una gran cantidad de aplicaciones donde la conductividad eléctrica fuera un requisito. El carácter aislante de los plásticos ha sido una limitante en el desarrollo de esta área en la industria de los polímeros. Aunque existían antecedentes de poder modificar esta propiedad característica de los polímeros, muy poco se había hecho al respecto.

En los últimos 20 años se ha incrementado la investigación y el desarrollo de materiales poliméricos compuestos con el fin de usarlos como conductores de la electricidad ya que para algunas aplicaciones representan una alternativa más barata y de mejor desempeño que otros materiales.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un material compuesto conductor en base a una matriz termoplástica, polietileno de baja densidad, cargada con partículas metálicas de cobre. Se analizará la modificación de las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas al variar la concentración de las partículas de cobre. Se compararán los resultados obtenidos al efectuar la dispersión del cobre en el polímero mediante un mezclado intensivo y un mezclado en seco. Por último se analizará la posible aplicación de este material compuesto como blindaje electromagnético en cable coaxiales para radio frecuencia.

1.1 CABLES COAXIALES

Los cables coaxiales para radio frecuencia son productos de precisión cuya función principal es transmitir señales eléctricas en un rango de frecuencia entre 1 y 4,000 Mhz en el cual quedan incluidas desde las frecuencias de radio hasta las microondas y las de radar, pasando por las de TV y de FM.

Estos cables coaxiales están constituidos en forma genérica por un conductor central, el aislamiento, un blindaje electromagnético y una cubierta exterior (fig. 1).

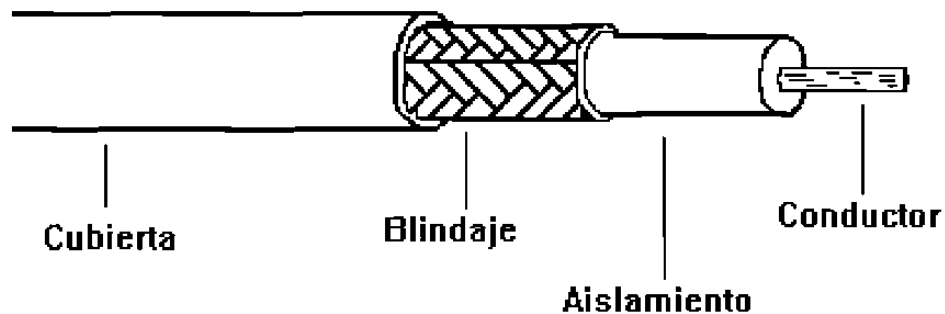


Figura 1.1. Dibujo esquemático de un cable coaxial

El blindaje que se utiliza en este tipo de cables por lo regular es una malla metálica de cobre estañado o de cobre desnudo que, debido a su carácter conductor atenúa las ondas electromagnéticas. Con el blindaje se busca lograr una mínima interferencia por radiación electromagnética desde y hacia el cable, bajas pérdidas de la señal transmitida y poca distorsión de la señal transmitida. Para la fabricación de estos cables el conductor se pasa por una extrusora donde se le aplica el aislante (polietileno) después el material se lleva a una máquina donde se le aplica la malla metálica alrededor del cable para por último pasar a otra extrusora y aplicar la cubierta del cable que por lo general es de PVC.

La alternativa que nosotros estudiaremos consiste en substituir el blindaje utilizado actualmente, por un material compuesto de polietileno de baja densidad cargado con partículas de cobre. Demostraremos que el polietileno de baja densidad al ser cargado con una concentración crítica de cobre se convierte en semiconductor, pudiendo actuar como blindaje electromagnético. La ventaja de utilizar este material es la de su bajo costo ya que las industrias cableras pueden utilizar los desechos de cobre de su proceso para usarlo como carga en este material. El polietileno de baja densidad es además el plástico de más bajo costo en el mercado, teniendo muy buenas propiedades mecánicas y ambientales. El poder contar con este material compuesto conductor como blindaje implicaría la simplificación del proceso ya que se podría fabricar el cable coaxial en línea.

2.- ASPECTOS GENERALES DE LOS POLIMEROS CONDUCTORES

2.1 ANTECEDENTES

En la actualidad podemos mencionar tres métodos muy usados para transformar a los polímeros en materiales conductores; la implantación de iones en la cadena polimérica mediante su irradiación con electrones, rayos X e iones (2,3); la síntesis de polímeros intrínsecamente conductores como el poliacetileno, la polianilina y el polipirrol (4,5,6); y la adición de materiales conductores en una matriz polimérica (7,8,9,10).

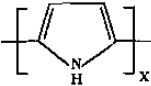

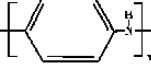
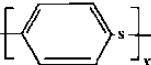
Cada uno de estos métodos presenta sus ventajas y desventajas. Al implantar iones de tipo F, Cl, Br, Kr, Y en matrices como PPS, PPO, PAN, PMMA, etc., existe una probabilidad muy grande de que el material polimérico sufra una reacción de reticulación debido a la gran cantidad de energía asociada con la irradiación. Esto trae como consecuencia cambios en las propiedades mecánicas de los materiales y problemas durante el procesado. No hay que perder de vista también que la irradiación de alta energía es un proceso caro.

Los primeros polímeros intrínsecamente conductores fueron sintetizados desde la segunda mitad del siglo XIX (5), sin embargo no fue sino hasta 1971 que se sintetizó en Japón el poliacetileno. Este material mezclado con yodo y otros agentes presenta un aumento en la conductividad de un factor de 10^9 (5). Actualmente podemos clasificar a los polímeros altamente conductores en tres familias: polienos, polifenilenos y los polifenilenos chalcogénidos. La tabla 2.1 muestra la estructura química de algunos de estos polímeros conductores.

El primer grupo se basa en la estructura del poliacetileno en la cual algunos átomos de hidrógeno son remplazados por uno o más radicales. Tres ejemplos de este grupo son: el poli (2,5-pirrol), poli (2,5-fenileno) y el poli (1,6-heptadieno). El rango de conductividad es de 10^{-4} a $1200 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (11).

El segundo grupo se caracteriza por tener en la cadena polimérica una estructura más flexible, por lo que son posibles el procesamiento del fundido y de la solución. Históricamente, éste ha sido uno de los impedimentos para la comercialización de los polímeros conductores ya que una vez que obtienen conductividad son insolubles y no se funden. El poli (ρ -fenileno) y el poli (m-fenileno) son algunos ejemplos de este grupo, el rango de conductividad va desde 10^{-3} a $500 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (11).

En el tercer grupo de los polímeros polifenilenos chalcogénidos encontramos compuestos como el poli(ρ -sulfifenileno) y el poli (ρ -oxifenileno), el rango de conductividad que ha sido medido va desde 10^{-3} a $1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (11).

TABLA 2.1 ESTRUCTURA QUIMICA DE ALGUNOS POLIMEROS CONDUCTORES	
Poliacetileno	$-\text{[C}\equiv\text{C]}-$
Polipirrol	
Poliparafenileno	
Polianilina	
Poliparasulfifenileno	

La inestabilidad de los polímeros conductores químicamente dopados presentan problemas con respecto a la utilización práctica; además de que son fácilmente oxidables, infusibles e insolubles, con lo que se dificulta su procesabilidad.

La adición de materiales conductores en una matriz polimérica es una alternativa barata y de gran aceptación ya que no presenta muchos problemas durante el procesado. La desventaja más marcada es el cambio que pueden sufrir no sólo las propiedades eléctricas del material compuesto, sino también las mecánicas, las cuales pueden disminuir a valores no aceptables para la aplicación deseada. Uno de los rellenos conductores más usados es el negro de humo, el cual permite una disminución en la resistividad de 8 a 10 órdenes de magnitud, dependiendo del tipo de matriz polimérica, de la concentración del negro de humo, del tamaño de partícula, de su estructura y de la porosidad. Este tipo de carga es inmisible en la matriz, son de tamaño muy pequeño pero poseen una gran estructura y porosidad, ofreciendo así una mayor área superficial. Lo anterior implica que a igualdad de peso este tipo de carga ocupa más volumen. Una de las desventajas del negro de humo es su alto contenido de azufre, lo cual puede ocasionar problemas de corrosión. En la mayoría de los casos, las propiedades mecánicas de la resina polimérica se ven reducidas drásticamente al aumentar la concentración de negro de humo. Otra de las desventajas es la tendencia de la superficie a desprender carbón, lo que impide su utilización en áreas sensitivas a la contaminación.

Otra opción es la de utilizar partículas u hojuelas metálicas como rellenos para lograr la conductividad en la matriz polimérica. En la literatura científica encontramos desde partículas de plata, hasta partículas de cobre, aluminio, acero, níquel, etc. La tabla 2.2 presenta en forma resumida los trabajos publicados más relevantes en los cuales se han usado rellenos conductores para modificar las propiedades eléctricas de algunas resinas poliméricas.

TABLA 2.2			
TRABAJOS MAS RELEVANTES PUBLICADOS EN LOS QUE SE USAN PARTICULAS CONDUCTORAS INMERSAS EN UNA MATRIZ POLIMERICA.			
Autor	Carga	Matriz	Observaciones
S. Miyauchi y E. Togashi (9).	Negro de humo.	MMA, GMA.	Se observa un mecanismo de salto térmicamente activado y de tunelamiento dependiendo del campo eléctrico. La concentración crítica (ϕ_c) se obtiene entre el 25-33% en peso
J. Martinsson y J. White (19).	Negro de humo y hojuelas de aluminio.	ABS, HIPS.	Las hojuelas de aluminio y el negro de humo muestran una disminución en la anisotropía a altas concentraciones. El ϕ_c para el ABS y el HIPS es de 14 y 16% en peso respectivamente
D. A. Janeczek (21).	Fibras de carbón recubierta con níquel.	ABS, PC.	Se observa mayor capacidad de blindaje electromagnético en el ABS que en el PC. No reportan a que % de fibra se obtiene ϕ_c .
M. Sumita, H. Abe y K. Miyasaka (20).	Negro de humo.	LDPE, PMMA y PVC/VA.	La concentración crítica necesaria para lograr conductividad incrementa con la viscosidad de las matrices. Para el LDPE, PMMA y PVC/VA la concentración crítica varía de 4, 8 y 15% en volumen respectivamente para bajas viscosidades y 11, 18 y 35% en volumen respectivamente para altas viscosidades.
A. I. Medalia (10).	Negro de humo.	Hules.	Se observa una disminución en la conductividad al incrementar la temperatura.
C. R. G. Furtado y R.C.R. Nunes (23).	Mica y Negro de humo.	SBR.	La mica mejora las características dieléctricas del material.
M Sumita y S. Asai (24).	Negro de humo.	LDPE, PMMA.	La conductividad eléctrica del material compuesto es medida como una función del tiempo y la temperatura. El tiempo de percolación (t_p) disminuye con el incremento de concentración. El t_p disminuye con el incremento de la temperatura arriba del punto de fusión.
P. Lafuente, A. Fontecha, J. M. Díaz y A. Muñoz (25).	Negro de humo.	HDPE, EVA, ABS.	Se logra con un 30% en peso la concentración necesaria para satisfacer el requerimiento de blindaje electromagnético pero a la vez provoca un aumento en el módulo unido a un aumento en la fragilidad del material.
A. Malliaris y D. T. Turner (12).	Partículas de níquel.	Polvo de HDPE.	Los valores experimentales de la concentración crítica son 3 veces más altos que lo que se predicen por un modelo desarrollado por ellos.
S. Aharoni (13).	Polvo de hierro.	POLIAMIDA-AMIDA.	Se desarrolla un modelo basado en el número promedio de contactos que existen entre las partículas conductoras para definir el punto de la concentración crítica. Al 12% en volumen de carga la resistividad sufre un cambio drástico.
D. E. Davenport (14).	Fibra de vidrio recubierta de metal.	Hule	Confirman que se obtienen buenos niveles de conducción con fibras a bajas concentraciones. A 5% en vol. se obtienen resistividades de $0.01\Omega\text{-cm}$.

CONTINUACION TABLA 2.2			
Autor	Carga	Matriz	Observaciones
M. Kortschot y R.T. Woodhams (15).	Mica recubierta de níquel.	Polvo de LLDPE.	La concentración crítica de cualquier carga conductora depende en gran medida de la densidad, del tamaño y forma de la partícula. Se logró con 15% en volumen de carga resistividades de 1 Ω -cm.
T. Katsura, M. R. Kamal y L. A. Utracki (16).	Fibras de acero.	PP, ceras de PP modificado con anhídrido maleico.	Se estudian las propiedades mecánicas, eléctricas y de permeabilidad. Se encontró que al 10% en volumen de carga ambas matrices presentaban aceptables niveles de conducción (~10 Ω -cm). La elongación y el esfuerzo a la tensión se mejoran en la matriz de polipropileno (PP) con la adición del anhídrido maleico.
T. Katsura, M. R. Kamal y L. A. Utracki (17).	Fibras de acero.	PP, MPPW.	Se reporta una dependencia de la temperatura sobre la resistividad eléctrica y la conductividad térmica en el rango de 25°C a 130°C. Se forma una capa de cera sobre la superficie de las fibras que impide el contacto directo entre estas.
L. Piché y A. Hamel (18).	Polvo de hierro.	PMMA.	Se propone un modelo para analizar el comportamiento elástico del material compuesto usando técnicas de ultrasonido. No mide conductividad eléctrica en el material compuesto.
A. L. Dutta, R. P. Singh y A. K. Misra (22).	Polvo de cobre y aluminio.	PVC.	Se reportan resultados experimentales de resistividad eléctrica y propagación de ondas de ultrasonido en compuestos que tienen distribución de segregado. La concentración crítica donde la resistividad disminuye es de 6 y 20% en volumen para el cobre y el aluminio respectivamente.
L. Yang y D. Schruben (28).	Aluminio y níquel.	Solución de PMMA.	Encuentran que con un 20% en volumen de aluminio y níquel se logran en ambos casos resistividades de 10 ⁵ Ω -cm. Se carga de Al hasta un 60% en vol. y la resistividad no baja de 10 ⁵ Ω -cm.
A. Larena, G. Pinto e Y. Gonzalo (26).	Polvo de cobre	Fenólica, LDPE.	La resina fenólica se vuelve conductora con un 40% en peso de cobre mientras que el LDPE necesita cerca del 65% en peso. En ambos casos arriba del 50% en peso de cobre se logran disminuir hasta en 8 órdenes de magnitud la resistividad.
K. Lozano, R. Garza y C. Guerrero (27).	Polvo de cobre	LDPE	El mezclado de los materiales se realiza en seco por lo que se obtiene una mala distribución del cobre en la matriz. Se reportan problemas de aire atrapado en las muestras y una adhesión muy baja entre la matriz y carga, lo que ocasiona propiedades mecánicas pobres. Se analiza el problema de corrosión al someter las muestras a ambientes corrosivos (H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaCl, H ₂ O ₂) sin que presenten problemas.

2.2 TIPOS Y CARACTERISTICAS DE ALGUNAS CARGAS METALICAS CONDUCTORAS

Como se ha visto, se han venido reportando diferentes técnicas de obtención de polímeros conductores, siendo una de ellas la inclusión de cargas conductoras en el polímero, estos tipos de cargas al ser agregadas a la matriz polimérica modifican sus propiedades dependiendo de:

- el tamaño y forma de la partícula
- la estructura
- el área superficial
- la naturaleza química

Existen diferentes tipos de forma de cargas como hojuelas, fibras y partículas esféricas. A continuación se describirán brevemente las ventajas y desventajas de usar cada una de ellas.

La adición de cargas en forma de fibras, se utiliza generalmente para mejorar propiedades estructurales como son la resistencia a la tensión, elongación y dureza, así como para reducir el encogimiento y la termofluencia. La relación de la longitud entre el diámetro de la fibra y la orientación de las mismas tienen una profunda influencia en las propiedades del material. Los materiales compuestos que se forman de este tipo de carga son altamente anisotrópicos.

El material más usado en forma de hojuelas es el aluminio, su bajo costo comparado con otras cargas y la habilidad de atenuación de ondas electromagnéticas lo hacen un interesante candidato a usar como blindaje, pero para esto es necesario incrementar substancialmente la cantidad de carga, lo cual nos lleva a desventajas como alta densidad, pobres propiedades mecánicas y un defectuoso acabado superficial. Aunque estas desventajas pueden condicionar el uso de este tipo de hojuelas, se puede utilizar para algunas aplicaciones no estructurales donde no se requiera resistencia mecánica y su bajo costo tome ventaja.

Al contrario de las fibras, las cargas en forma de partículas tienen una relación longitud/diámetro muy baja, aproximándose a formas de esferas o platos. Este tipo de partícula se usa ampliamente para mejorar la matriz en cuanto a sus propiedades funcionales, la conductividad eléctrica y térmica; así como para incrementar su desempeño a elevadas temperaturas, incrementar la resistencia a la abrasión, la dureza y reducir la fricción y el encogimiento. Al cargar un polímero con partículas difícilmente se incrementará el esfuerzo último de tensión de los termoplásticos, en realidad la resistencia a la tensión, la elongación y la resistencia al impacto se ven generalmente reducidas, especialmente a volúmenes de carga elevados. El tamaño de partícula, su distribución en la matriz y la técnica de fabricación determinarán en gran medida la forma de empaquetamiento de las partículas metálicas en la matriz polimérica. Las partículas en forma de hojuelas o fibras, incrementarán el contacto de área superficial y requerirán menor carga para lograr la conductividad; las partículas de forma esférica minimizan el contacto de área superficial pero a la vez maximizan el volumen dispersado (11).

Los dos métodos de empaquetamiento que más se emplean son las distribuciones aleatoria y de segregado (fig.2.1).

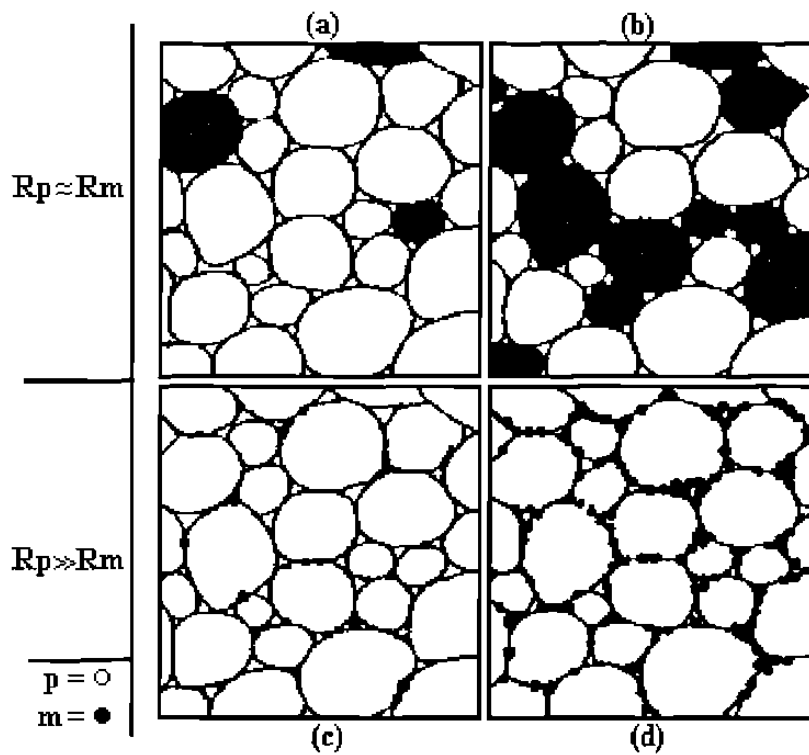


Figura 2.1. Esquema de la distribución aleatoria (a y b) y segregada (c y d). En los cuadros a y c se ilustra el polímero a bajas concentraciones de carga y en b y d se ejemplifica la cadena conductora que se forma a una concentración crítica.
 R =radio, p =polímero y m =metal (11).

La distribución aleatoria se obtiene generalmente por inyección y extrusión, en esta distribución las partículas metálicas pueden ocupar cualquier lugar en el polímero. En la distribución tipo segregado, el tamaño de las partículas metálicas es demasiado pequeña por lo que el contacto es en los intersticios de las regiones poliméricas, otros de los factores que también determina el tener este tipo de distribución es la falta de un previo mezclado de los materiales (11,29,30).

Como un resultado directo del arreglo geométrico, la cantidad de carga metálica agregada que se necesita para lograr la conductividad eléctrica, se ve reducida. En un material compuesto con distribución al azar, el volumen crítico de carga que se requiere para lograr una buena conductividad eléctrica, es mucho mayor al que necesita un material compuesto con distribución segregada (11,29). En la figura 2.2 se muestra claramente lo anterior. Como se mencionó al principio, el tamaño y la forma de la partícula tiene una gran influencia en las propiedades y específicamente en la conductividad eléctrica, ya que a mayor tamaño de partícula disminuye la concentración de carga metálica para que el material presente conductividad eléctrica (11). El problema que se puede presentar con un tamaño de partícula grande es la perforación de la matriz.

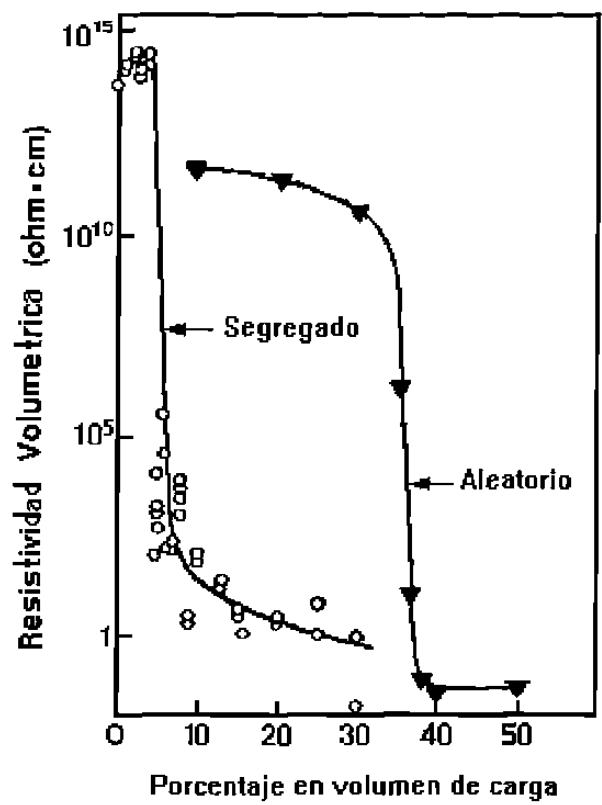


Figura 2.2. Influencia del porcentaje de carga sobre la resistividad eléctrica en una distribución aleatoria y segregada (11).

2.3 MECANISMO DE CONDUCCION

2.3.1 INTRODUCCION

La conductividad de un material esta relacionada con su estructura atómica o molecular. Los electrones de un átomo existen en diferentes estados energéticos alrededor del núcleo. Consideraciones de mecánica cuántica permiten sólo cierto número de electrones en una órbita radial dada, que a su vez forma una capa. Si una órbita esta completa, electrones adicionales no pueden entrar a esa capa o tener energía asociada con ese nivel. La última capa contiene los electrones de valencia, donde sus órbitas usualmente no están llenas y son las responsables de la unión química.

Cuando dos átomos se unen uno con el otro, sus electrones se traslapan en funciones de onda formando orbitales moleculares y los niveles de energía de estos electrones traslapados, se distribuyen en bandas de valencia y bandas de conducción. Estas bandas están separadas por una brecha energética o banda de energía prohibida que a su vez determina la conductividad del material (fig. 2.3). En materiales altamente conductivos (metales) la banda de valencia no está llena y traslapan a la banda de conducción. Bajo estas condiciones, la adición de poca energía externa, permite el paso de algunos electrones de valencia hacia la banda de conducción, donde están libres para moverse (11).

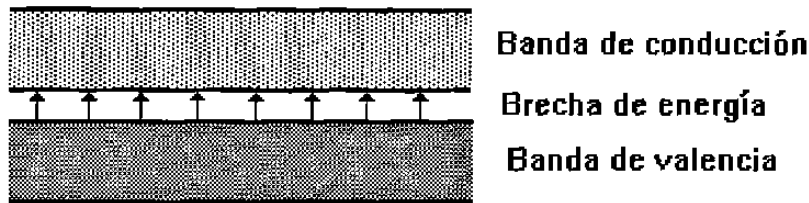


Figura 2.3. Esquema de bandas para un semiconductor.

Para materiales menos conductores, por ejemplo el grafito, la banda de valencia está llena, pero la banda de la energía prohibida es tan pequeña que los electrones pueden brincarla fácilmente. A este tipo de materiales se les denomina semiconductores (31). Cuando la banda de valencia está llena y la banda de energía prohibida es muy grande, no puede brincarse fácilmente, siendo estos materiales los aislantes.

La adición de un conductor o un semiconductor a un aislante afecta las propiedades eléctricas del material compuesto de acuerdo a la concentración de la carga y a la proximidad de las partículas conductoras. Esto crea tres situaciones: que no exista contacto entre las partículas, que estén próximas o que exista contacto físico entre ellas.

Cuando las partículas se encuentran aisladas unas de otras, la conductividad del material compuesto cambia ligeramente y continúa siendo aislante, aunque sus propiedades dieléctricas pueden cambiar significativamente.

Cuando las partículas conductoras están muy próximas, los electrones pueden brincar la banda de energía prohibida que existe entre una partícula y otra, creando una corriente eléctrica (32). La habilidad de un electrón para brincar la banda de energía prohibida, que se encuentra bajo un campo de voltaje dado, se incrementa exponencialmente con la disminución del tamaño de la banda de energía prohibida (33). Se estima que los electrones pueden brincar bandas de energía prohibida de hasta 10 nm (34). Este proceso de transporte por parte del electrón se le conoce como efecto túnel, este fenómeno es un proceso mecánico cuántico en el cual los electrones pueden "brincar" desde la banda de valencia hacia la banda de conducción venciendo primero la banda de energía prohibida, el salto involucra una energía de activación. Cuando existe un campo eléctrico y una baja energía de enlace (función de trabajo) la barrera de potencial también se vuelve más angosta y los electrones pueden penetrarla, alcanzando la siguiente partícula aunque no tengan suficiente energía cinética.

El desarrollo teórico del modelo cuántico se debe a Mott (11), la ecuación derivada por él para la probabilidad, P, de que un electrón salte de un estado de energía a otro a través de un aislante es de la forma

$$P \approx a \tau e^{-\Delta E / kT} + e^{-\Delta E_p / kT}$$

donde a es una constante, E es la energía de activación que se necesita para brincar la banda de la energía prohibida, T es la temperatura de la muestra, E_p es la energía local de polarización a través de la barrera, τ es el factor de tunelamiento y k es la constante de equilibrio.

El factor τ es de la forma

$$\tau = e^{-ar}$$

donde a es una constante y r es la distancia espacial a través de la cual el electrón puede efectuar el tunelamiento. La forma exponencial del factor de tunelamiento muestra la importancia de la cercanía entre las partículas conductoras, además la presencia de la temperatura en la ecuación de Mott advierte efectos sobre la energía de activación. La tercera condición se presenta cuando las partículas, que forman la carga conductora están en contacto físico de tal modo que formen una cadena continua. Bajo esta condición el material compuesto conducirá electricidad a través de la cadena formada por las partículas. Es probable que las partículas y fibras metálicas, conduzcan por salto cuántico, como también por contacto físico entre ellas. Cuanto mayor sea el tamaño de las partículas es más probable que se toquen y por lo tanto que no permanezcan aisladas, además que la brecha energética de 10 nm a través de la cual los electrones deben atravesar no es muy grande y un buen mojado entre la carga y el polímero ofrecerá una cubierta al menos de ese espesor. Se ha encontrado evidencia de factores como porcentaje de carga, condiciones de preparación del material, temperatura, etc. que influyen en el mecanismo de la conductividad eléctrica del material (33).

2.3.2 TEORIA DE PERCOLACION

El comportamiento de los compuestos hechos a base de una matriz aislante y una carga conductora es muy interesante e importante de entender, la razón de este comentario es que el material compuesto cambia de ser un material aislante a un material conductor en un pequeño rango de concentración de carga. A bajas concentraciones el material compuesto permanece como un aislante efectivo y a una concentración de volumen crítico, la resistividad cae drásticamente a un nivel en el cual puede empezar a conducir electricidad. Incrementar la concentración de carga del material compuesto por arriba del volumen crítico no reduce apreciablemente la resistividad. Se ha demostrado que el cambio drástico ocurre debido a la formación de una cadena por parte de las partículas conductoras (29). Como se explicó anteriormente, esta cadena no necesariamente implica contacto físico entre las partículas adyacentes. La formación de la cadena ha sido frecuentemente tratada como un proceso de percolación.

En la teoría de percolación desarrollada por Kirkpatrick (30), un material compuesto se considera como una red de sitios unidos por enlaces de resistividad finita (los sitios tienen resistividad cero y los enlaces tienen resistividad finita, mientras en ausencia de enlaces los sitios adyacentes están separados por un medio de resistividad infinita). Las observaciones hechas hasta ahora nos muestran que este fenómeno es de carácter estadístico y tiene un parámetro crítico llamado punto de percolación.

Percolación es una "transición de fase" geométrica que ocurre en sistemas con interacciones de corto alcance, una manera de ilustrarlo es usando el modelo geométrico siguiente: considere una red cuadrada como en la figura 2.4, la cual ha sido diluida eliminando ligaduras al azar, hasta que se queda una concentración p de ligaduras. En la figura 2.4a, la concentración de ligaduras es todavía suficientemente grande para que el sistema tenga trayectoria de unión entre pares de lados opuestos. En la figura 2.4b la concentración del ligaduras es suficientemente pequeña para que no exista trayectoria de unión: solo hay "grupos finitos" conectados de ligaduras. En la figura 2.4a se incluyen los agrupamientos finitos y también grupos "infinitos" que dan las trayectorias extendidas.

Las dos situaciones a y b ocurren respectivamente para $p > p_c$, $p < p_c$ donde p_c es una concentración límite (crítica) en la cual el agrupamiento infinito aparece o desaparece. Un posible parámetro de orden es la probabilidad $P(p)$ de que cualquier ligadura escogida sea parte del grupo infinito (35).

La transición de percolación no es causada por la competencia entre fluctuaciones térmicas y alguna interacción tendiente a dar un efecto cooperativo, sino simplemente por aspectos configuracionales. Sin embargo, el carácter cooperativo sigue presente, ya que las uniones a través de una gran muestra dependen de los esfuerzos combinados de pequeñas uniones que forman la trayectoria necesaria (36).

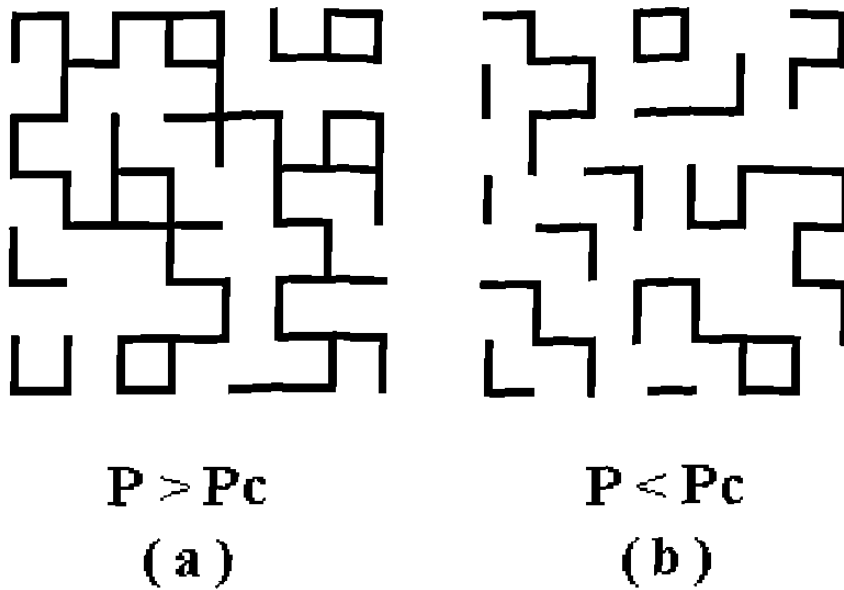


Figura 2.4. Red cuadrada diluida de enlaces : a) grupos infinitos y finitos ($p > p_c$); b) únicamente grupos finitos ($p < p_c$).

Considere una red diluida por falta de ligaduras del tipo que acabamos de discutir, pero ahora imagine que cada ligadura tiene una conductancia σ_0 . Es claro que para una red grande de este tipo no habrá conducción si $p < p_c$, mientras que si la concentración de ligaduras p es mayor que la concentración crítica p_c para la aparición de grupos finitos, dicho agrupamiento llevará a una conductividad diferente de cero para muestras grandes. Un diagrama esquemático de la dependencia de la conductividad de todo el volumen $\sigma(p)$ de la concentración de ligaduras p está dado en la figura 2.5. La manera en la cual la conductividad se va a cero cuando p se acerca a p_c se puede caracterizar por un exponente crítico "t"

$$\sigma(p) = \sigma_0 (p - p_c)^t.$$

Este modelo para una red "diluida de resistencias" puede ser un modelo simple pero útil para la conducción en materiales desordenados (30).

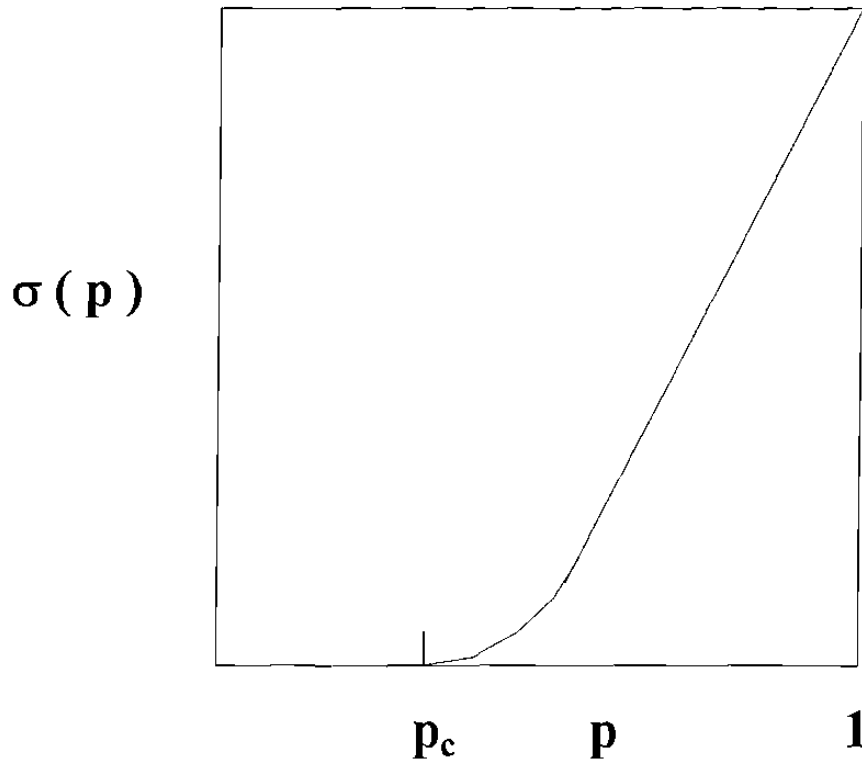


Figura 2.5. Conductividad $\sigma(p)$ para una red diluida de resistencias versus concentración p de ligas conductoras.

2.3.3 MODELOS TEORICOS ESTADISTICOS

A continuación citaremos algunos modelos teóricos con la intención de corroborar posteriormente nuestros resultados. Se conoce que la estructura de las partículas tiene un efecto tan importante como el de la concentración, ya que partículas de gran tamaño ocuparán un mayor volumen en el material compuesto. La probabilidad de formación de una cadena conductora por parte de cargas metálicas en una matriz, está relacionada con el número estadístico promedio de contactos que cada partícula hace con partículas vecinas y el máximo número de contactos por partículas que son espacialmente posibles (36). En el punto crítico de la formación de la cadena

$$C_p = P_c Z$$

donde C_p es el número crítico de contactos por partícula, P_c es la probabilidad crítica de formación de la cadena y Z es el número máximo de contactos posibles o número de coordinación. Los valores de Z para varios arreglos de empaquetamiento de partículas esféricas se enlistan en la tabla 2.3. La determinación de la probabilidad crítica de la formación de la cadena, depende del tipo de arreglo de empaquetamiento, para esto han sido utilizadas técnicas de Monte Carlo (29,10) que se muestran también en la tabla 2.3. De los valores de P_c y Z , el número crítico promedio de contactos por partícula para la formación de la cadena, C_p , se ha calculado como 1.5 (30) y recientemente como 1.95 (10).

TABLA 2.3				
Tipo de red	Z	ϕ_m	Pc	Cp
Cúbica centrada en las caras	12	0.74	0.125	1.50
Cúbica centrada en el cuerpo	8	0.68	0.183	1.46
Cúbica simple	6	0.52	0.254	1.52
Aleatoria	6	—	—	—

Uno de los defectos del modelo de percolación es que requiere una red específica para que se efectúe el análisis estadístico del punto crítico (P_c) y en una situación aleatoria una red no puede ser especificada. Afortunadamente se ha mostrado experimentalmente que el valor de C_p para una dispersión aleatoria de partículas esféricas o casi esféricas es de 1.5 para diferentes arreglos de red (29).

Es obvio que el número promedio de contactos por partícula tiene relación con el porcentaje en volumen de carga en la matriz, entonces la concentración crítica a la cual la cadena conductora se forma, puede determinarse en términos generales por

$$C = f(\phi) \quad (1)$$

y

$$C_p = f(\phi_m) \quad (2)$$

Donde C es el número promedio de contactos de partículas, ϕ es la fracción volumétrica de carga y ϕ_c es la fracción volumétrica crítica para la formación de la cadena (8). F. Bueche (7, 37) asume una relación lineal

$$f(\phi) = \phi Z / \phi_m \quad (3)$$

donde ϕ_m es la máxima fracción de empaquetamiento de la carga en la matriz. Combinando las ecuaciones 1 y 2 se obtiene la 4:

$$\phi_c = C_p \phi_m / Z \quad (4)$$

Para una distribución aleatoria de partículas esféricas $C_p = 1.5$, $Z = 6$ y $\phi_m = 0.637$, se obtiene para el modelo anterior un $\phi_c = .159$. Este valor es mucho más bajo que el valor experimental de 0.38 obtenido por Gurland. Jantzen propone el siguiente modelo para $f(\phi)$ (8):

$$f(\phi) = [Z \phi / (1 - \phi)] [(1 - \phi_m) / \phi_m] \quad (5)$$

y para la fracción volumétrica crítica donde se empieza a formar la cadena conductora

$$\phi_c = [1 + Z / C_p (1 - \phi_m / \phi_m)]^{-1} \quad (6)$$

Para el caso de una distribución aleatoria de partículas esféricas y considerando los mismos parámetros del modelo anterior, $\phi_c = 0.305$.

Jantzen (8) sostiene que ϕ_c , es el punto en el cual la formación de la cadena empieza y la resistividad comienza a caer. Sin embargo, el valor de C_p fue determinado como el punto donde la cadena ha sido formada. Para consideraciones prácticas, es mejor predecir el valor de ϕ_c donde la cadena esta completa y se encuentra baja resistividad.

Modelos para predecir cargas en forma de hojuelas, fibras y otras formas irregulares habían tenido un menor desarrollo, pero últimamente se han desarrollado varios modelos, no los mencionaremos por no ser parte fundamental de este estudio.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

La matriz polimérica que se utilizó fue polietileno de baja densidad del tipo 20020x de PEMEX. Se designó este material por ser un material de fácil procesado, bajo costo y de frecuente manejo en los cables coaxiales.

La densidad del polietileno se midió utilizando una columna de gradiente de densidades con temperatura controlada conteniendo una mezcla de disolventes isopropanol-agua y flotadores con diferentes valores conocidos de densidad (Norma ASTM D-1505). En esta columna se colocaron pequeñas muestras de la resina en forma de película, obteniéndose el valor de densidad al graficarse la densidad de los flotadores estándar contra la posición de los mismos y de las muestras de película una vez que éstas alcanzaron el equilibrio en la solución.

El valor del índice de fluidez (MFI) de la resina se obtuvo en base a un promedio de muestras de resina extruídas a través de un dado capilar en un período de tiempo, a una velocidad constante y utilizando un peso de 2160 gramos a una temperatura de 190°C, de acuerdo al método E de la Norma ASTM D-1238

Para medir el peso molecular promedio en número y en peso se utilizó un cromatógrafo de exclusión por tamaño (SEC) Waters modelo 150-C, las columnas empleadas fueron de Ultra Styragel (tamaño de poro 10^4 , 10^6 y lineal) y como disolvente se usó el 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a 140°C y una velocidad de flujo de 1 ml/min. Se usaron 12 estándares de poliestireno (PS) con distribución de pesos moleculares angosta, además se contó con las constantes de calibración de Mark-Houwink reportadas por la American Polymer Standard Corporation

El polvo de cobre es de grado electrolítico con un 99% de pureza, este dato es reportado por el fabricante (Producto Químicos Monterrey). Para conocer el diámetro promedio de las partículas del polvo cobre se hizo uso de un microscopio óptico de platina invertida NIKON EPIPHOT-TME conectado a un analizador de imágenes LEICA QUANTIMET 520+. De la gran cantidad de partículas que fueron analizadas se obtuvo el diámetro promedio de las mismas.

La densidad del polvo de cobre se obtuvo mediante un multiplicómetro. Se tomó una muestra del polvo de cobre previamente pesada y se colocó en una celda de volumen predeterminado, la celda se presuriza para que exista una mejor compactación de la muestra. Con el volumen que ocupa el polvo en la celda y el peso de la muestra se obtiene la densidad del cobre, este procedimiento se repite tres veces para determinar un promedio.

3.2 ELABORACION DEL MATERIAL COMPUESTO

Para nuestro material compuesto (LDPE + Cu) decidimos utilizar un mezclador intensivo marca Brabender, modelo PLV-151 con rotores tipo CAM, por ser un equipo que mezcla homogéneamente y además que no requiere una gran capacidad de materia prima,. Para obtener el material compuesto se procedió a depositar primero el polietileno en forma de pelets, dependiendo de la cantidad del porcentaje en volumen de la prueba. Una vez que se empezaba a fundir el material, se agrega el polvo de cobre, los materiales continúan mezclándose hasta obtener la mezcla homogénea.

En el mezclador interno podemos manipular la temperatura, el tiempo y la velocidad de giro de los rotores. Se uso una temperatura de trabajo de 150°C. El tiempo de mezclado se fijó en 10 minutos y una velocidad de 50 RPM. Cabe aclarar que después de mezclar el material se pasa a una prensa de moldeo, marca PHI modelo 023OH-X4A aplicándose una presión de 25 toneladas y una temperatura de 180°C por 5 minutos.

Después de esto el molde se retira de la prensa de moldeo y se coloca en una prensa de enfriamiento marca CARVER modelo 2699 a la cual se le aplica una presión de 25 toneladas enfriándose el molde con agua por 15 minutos. La placa que se obtiene de esta manera mide 15x15 cm y tiene un espesor de aproximadamente 2 mm con una temperatura final de 25°C.

Para calcular el volumen ocupado por el cobre dentro de la matriz, se procedió a pesar cada placa obteniéndose después las dimensiones de las mismas. Con esto último obtenemos el volumen del material compuesto. Sabiendo que la masa del cobre más la masa del polímero es igual a la masa del material compuesto, tenemos:

$$\rho_c V_c = \rho_{cu} V_{cu} + \rho_p V_p \quad (7)$$

y si además el volumen de cobre, V_{cu} , más el volumen del polímero, V_p , igual al volumen del material compuesto, V_c , entonces

$$V_p = V_c - V_{cu} \quad (8)$$

si sustituimos 8 en 7 obtenemos 9

$$\rho_c V_c = \rho_{cu} V_{cu} + \rho_p (V_c - V_{cu}) \quad (9)$$

$$\rho_c V_c = \rho_{cu} V_{cu} + \rho_p V_c - \rho_p V_{cu} \quad (9)$$

$$\rho_C V_C = V_{CU} (\rho_{CU} - \rho_P) + \rho_P V_C \quad (10)$$

De donde:

$$\frac{V_{CU}}{V_C} = \frac{\rho_C - \rho_P}{\rho_{CU} - \rho_P} \quad (11)$$

ρ_C = Densidad del material compuesto.

ρ_P = Densidad del polímero.

ρ_{CU} = Densidad del cobre.

3.3 PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas (% de elongación y resistencia a la tensión) se midieron en una máquina universal marca Instron, modelo 1122. La norma utilizada fue la ASTM D-638. Las dimensiones de las probetas se hicieron conforme al tipo IV de la norma. La velocidad de deformación de la máquina con que se efectuaron las pruebas fue de 50.0mm/min. Se hicieron 4 probetas para cada porcentaje en volumen y así obtener un promedio para los valores de tensión y elongación.

3.4 PROPIEDADES ELECTRICAS

Las pruebas de resistividad volumétrica se hicieron siguiendo la norma ASTM D-257. El equipo utilizado consiste de un medidor de alta resistencia HP modelo 4339A, el cual cubre un rango de resistividades de $10^{16} \Omega\text{-cm}$ a $10^3 \Omega\text{-cm}$, y una celda de resistividad HP modelo 16008A, con electrodos circulares de 5 cm de diámetro. Las mediciones se realizan a la temperatura de 25°C.

Las muestras se acondicionan para eliminar la humedad manteniéndolas en un desecador durante 48 horas. De acuerdo a la norma mencionada, las mediciones deben realizarse aplicando 500 V, pero en las muestras con alto contenido de cobre la resistividad es menor que la escala inferior del aparato, por lo que se efectuaron mediciones aplicando un voltaje inferior. El tiempo de carga es de 60 segundos de acuerdo a la especificación de la norma. Se hicieron tres probetas para cada porcentaje en volumen de cobre para así obtener un promedio.

La prueba de rigidez dieléctrica se realizó con la ayuda de un aparato Hipertronics modelo OC60A con capacidad máxima de 60 Kv. Las muestras tenían un tamaño de 12x5 cm, las cuales eran colocadas en una celda a la que se le aplicaba voltaje hasta que la muestra fallaba. Se probaron tres muestras para cada porcentaje en volumen.

3.5 PROPIEDADES TERMICAS

Para verificar si existía degradación térmica del material por el hecho de incorporar partículas de cobre al polietileno se realizaron pruebas en un Analizador Térmico Diferencial modelo DTA-50 marca SHIMADZU con el fin de observar si la temperatura de plastificación cambiaba. Tres diferentes porcentajes se prepararon, una muestra con polietileno sin cobre como referencia, otra con una muestra del material compuesto al 32% de porcentaje en volumen (volumen crítico) y otra con 41% de porcentaje en volumen. Las tres muestras fueron pesadas antes y después de la prueba.

3.6 MORFOLOGIA

Para analizar la morfología del material compuesto se utilizó las siguientes técnicas de microscopía:

a) Microscopía óptica.

Para este análisis se prepararon muestras de 2.5 cm de largo y 2 mm de ancho, se montaron transversalmente y se desbastaron con lijas de carburo de silicio de diferentes grados y se pulieron finalmente con alúmina (1 μm tamaño final de alúmina). Se fotografiaron a 400 aumentos en un microscopio óptico NIKON EPHIPOT-TME de platina invertida.

b) Microscopía electrónica de barrido y análisis dispersivo de rayos X.

Se fracturaron con nitrógeno líquido tres muestras del material compuesto de las cuales se obtuvieron tres secciones cuadradas de 2.5x2.5 cm. Cada una de las muestras contenían diferentes porcentajes en volumen de cobre inmersas en la matriz. Se recubrió una parte de cada muestra con hoja de aluminio para hacerla conductora y la otra parte con depósito de carbón (la que se observa al microscopio) con el mismo propósito. Las muestras se analizaron frontal y transversalmente en microscopio electrónico de barrido marca Carl-Zeiss modelo DSM 950 a diferentes aumentos.

Se complementó el estudio con un análisis dispersivo de rayos X (EDX) en el cual se utilizó un KEVEX DELTA CLASS IV.

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 MATERIALES

Los resultados obtenidos de las características de la resina utilizada se muestran en la Tabla

4.1.

TABLA 4.1 CARACTERISTICAS DEL POLIMERO	
Densidad	0.9167 g / cm ³
Indice de fluidez	2.25 g / 10 min
Peso molecular promedio en peso	95490 U.m
Peso molecular promedio en número	19670 U.m

La densidad del cobre fue de 9.3727 gr/cm^3 . Se obtuvo un diámetro promedio de partícula de $41 \mu\text{m}$, mostrándose en las figuras 4.1 y 4.2 la distribución del tamaño de partícula del polvo del cobre. Este tamaño promedio es mucho menor al reportado por otros artículos en los que utilizan partículas de cobre (26,27), con esto pretendemos tener una mejor adhesión de la partícula con el polímero, sin embargo a menor tamaño se incrementará el volumen de carga necesaria para lograr la conductividad en el polímero.

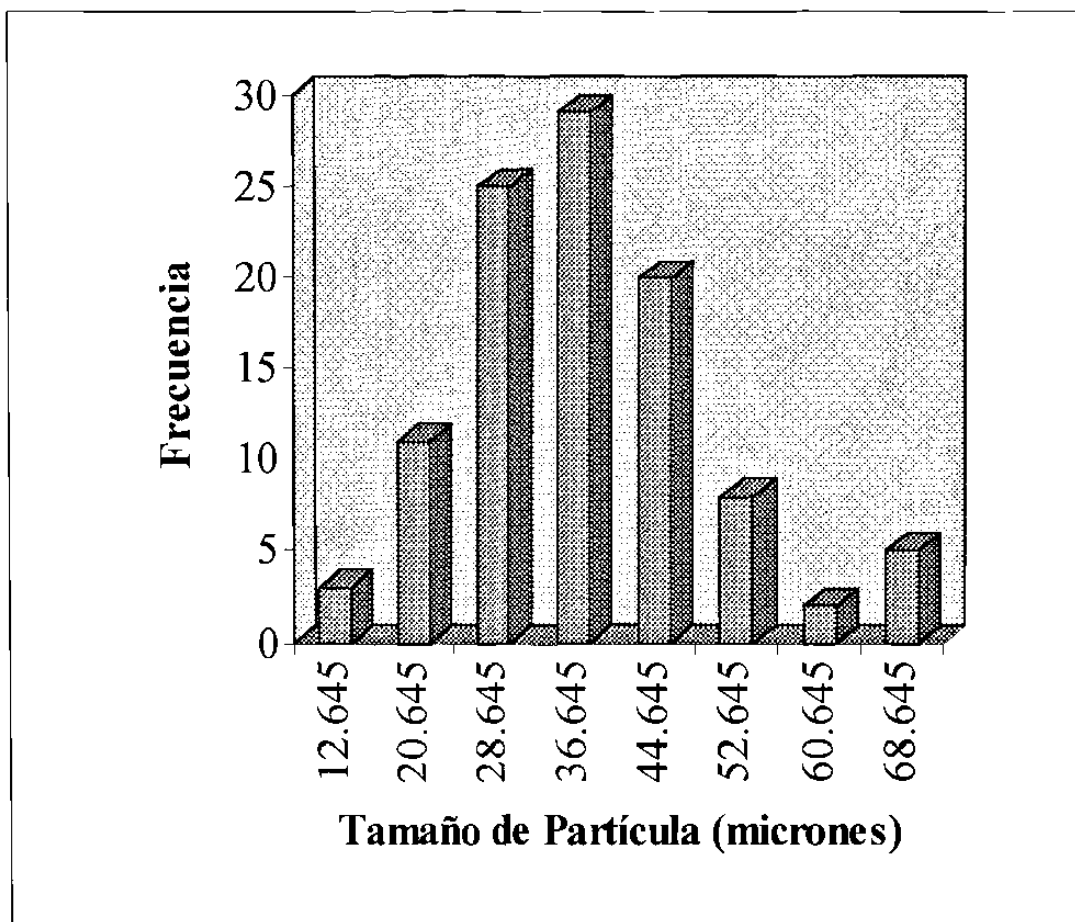


Figura 4.1. Histograma de la distribución del tamaño de partícula.

Distribución de Tamaño de Partícula

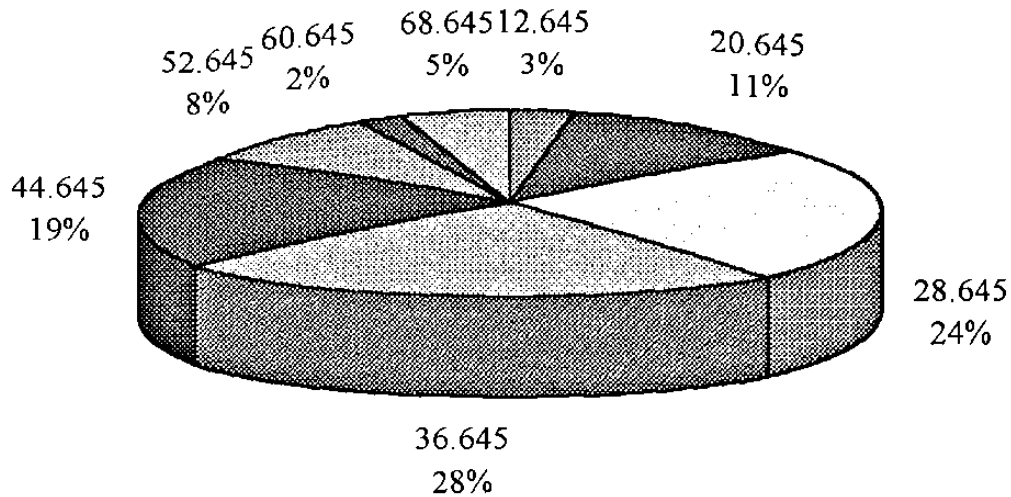


Figura 4.2. En esta gráfica se muestra la distribución del tamaño de partícula así como también el porcentaje que ocupa cada rango de partículas.

Como resultado de la elaboración de nuestro material compuesto se muestra en la figura 4.3 una placa obtenida a base de un mezclado intensivo que se puede comparar con una fabricada por mezclado en seco (fig. 4.4). Se puede apreciar a simple vista la diferencia de distribución del cobre entre un método y otro, mientras en el mezclado en seco se observa una falta de homogeneidad en el material con 4% en volumen de cobre, en el mezclado intensivo es todo lo contrario a pesar de que tiene 2% en volumen de carga.

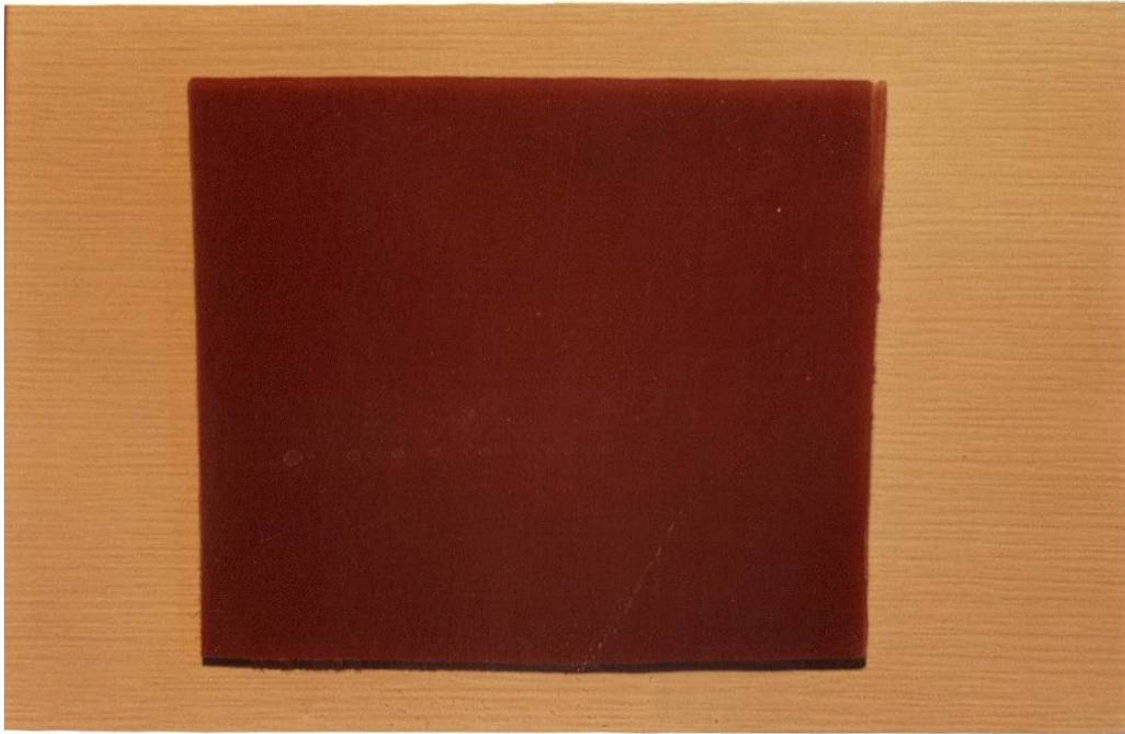


Figura 4.4. Placa del material compuesto elaborada a través de un mezclado en seco (4% en vol. Cu).

4.2 PROPIEDADES MECANICAS

Los resultados de las pruebas mecánicas de resistencia a la tensión y % de elongación se muestran en las figuras 4.5 y 4.6. En la prueba de resistencia a la tensión se muestra una notoria disminución de esta propiedad al ir incrementando el porcentaje de cobre. Sin embargo la curva no es monotónica, ya que alrededor del 20% en volumen de cobre la resistencia a la tensión aumenta pero no al grado de mejorarla arriba del valor obtenido con 0% en volumen de cobre. Después del 32% en volumen de cobre la resistencia a la tensión vuelve a disminuir. Una posible explicación a este comportamiento sería considerar que las partículas de cobre van reduciendo el área de la matriz polimérica, reduciendo por lo tanto la resistencia a la tensión de la misma. En la región donde aumenta la tensión, las partículas de cobre se dispersaron de tal modo que actúan como refuerzos, por lo que aumenta la resistencia a la tensión del material compuesto, a grandes concentraciones de cobre la resistencia vuelve a disminuir debido al empobrecimiento de la matriz polimérica y al posible rompimiento de las cadenas poliméricas, aunque este rompimiento no se detectó al efectuar el análisis térmico de las muestras.

La elongación del material disminuye considerablemente al incrementar el porcentaje de cobre al grado de que, a altas concentraciones, la elongación es nula. Este comportamiento del material compuesto se debe a que las cadenas poliméricas no se pueden deslizar apropiadamente con la presencia de las partículas de cobre ya que éstas actúan como obstáculos en el material, impidiendo el deslizamiento y rompiendo las cadenas del polímero.

A pesar de la disminución de las propiedades mecánicas nuestros resultados son mejores que los reportados por K. Lozano, R. Garza y C. Guerrero (27) quienes utilizaron los mismos materiales, sólo que en dicho trabajo se utilizó un método de mezclado en seco y un tamaño de partícula más grande. Al 14 % en volumen de cobre (máxima carga de dicho estudio) ellos reportan una resistencia a la tensión de 510 N/cm² por 750 N/cm² que obtenemos nosotros con nuestras muestras preparadas usando un mezclado intensivo.

La elongación no sufrió un cambio tan brusco a bajas concentraciones como el reportado por K. Lozano, pero a altas concentraciones sí disminuye drásticamente. En general podemos concluir que las propiedades mecánicas del material se ven beneficiadas a través de un mezclado intensivo del material así como por un tamaño de partícula pequeña, pero no son lo suficientemente aceptables, por lo que se recomienda la utilización de agente acoplante que pueda crear una mejor adhesión entre el polímero y la carga metálica.

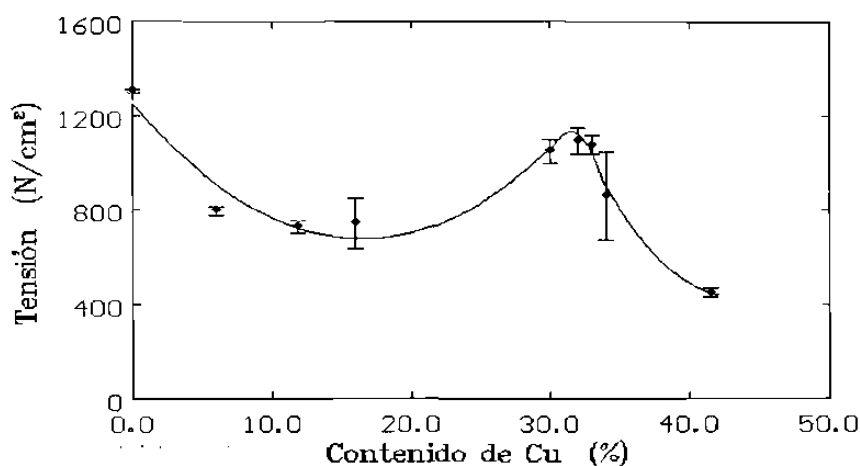


Figura 4.5. Gráfica de Resistencia a la Tensión en función del % en volumen de cobre.

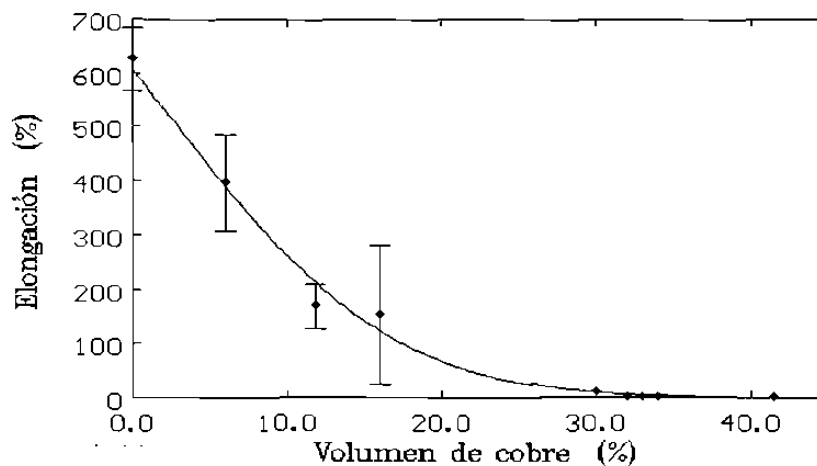


Figura 4.6. Gráfica de Elongación en función del % en volumen de cobre.

4.3 PROPIEDADES ELECTRICAS

La resistividad del material compuesto disminuye conforme la concentración de cobre aumenta (fig. 4.7), encontrándose que en un volumen crítico de 30% de cobre la resistividad disminuye en siete órdenes de magnitud para pasar de un valor de $10^{17} \Omega\text{-cm}$ para el polietileno puro hasta un valor de $10^{10} \Omega\text{-cm}$. En concentraciones arriba de 30% se obtuvieron valores de resistividad de $10^3 \Omega\text{-cm}$, lo que nos muestra un material semiconductor. El volumen crítico obtenido es mayor que el encontrado por K. Lozano y coautores (27) de 11% de cobre, ya que ellos usaron un tamaño de partícula mucho más grande ($250\mu\text{m}$) lo que reduce la concentración de cobre necesaria para obtener un material semiconductor.

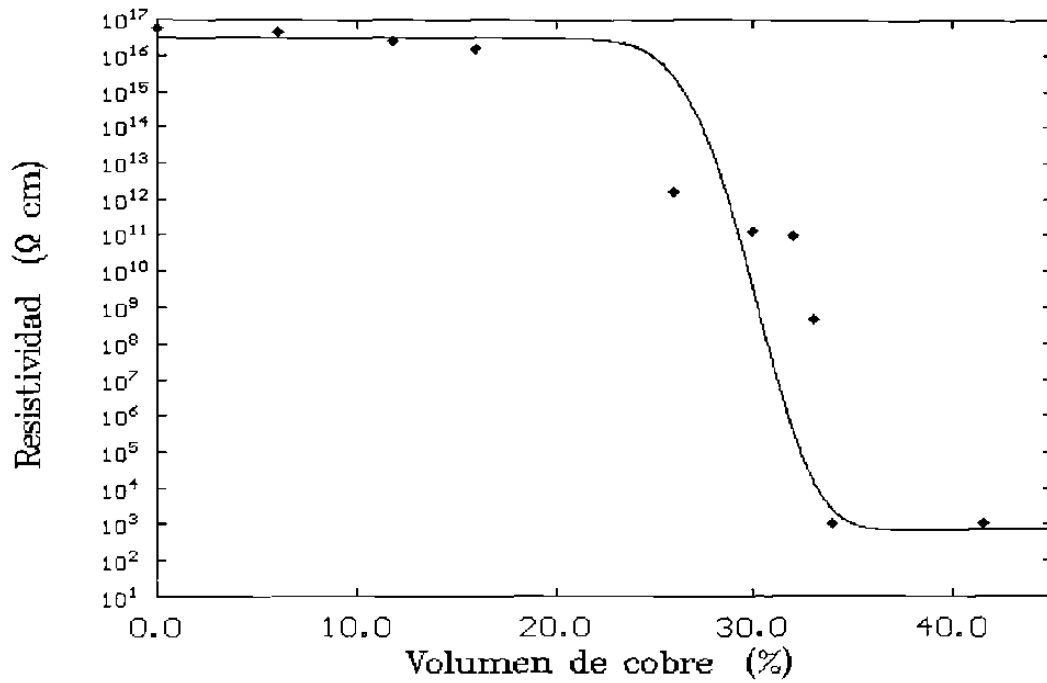


Figura 4.7. Gráfica de Resistividad en función del % en volumen de cobre.

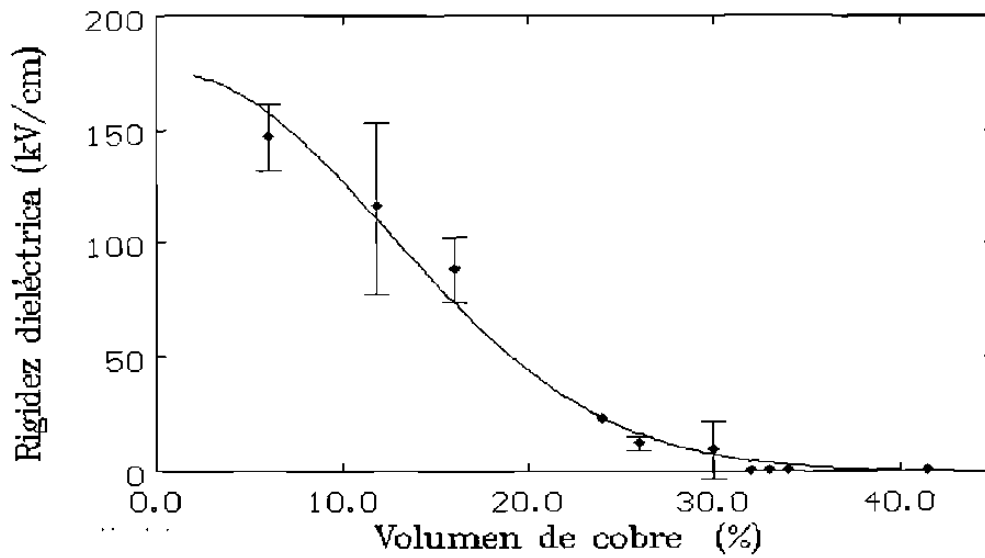


Figura 4.8. Gráfica de Rigidez Dieléctrica en función del % en volumen de cobre.

Además el método utilizado en la elaboración del material compuesto (mezclado en seco) favorece una distribución de cobre en la matriz del tipo segregado, que como ya se mencionó anteriormente necesita menor concentración de carga para lograr conductividad eléctrica. Comparando nuestros resultados de resistividad con los encontrados por A. Larena y coautores (26) quienes también usaron cobre en una matriz de polietileno, reportan valores de resistividad entre 10^{10} y $10^3 \Omega\text{-cm}$ cuando se agrega una concentración de un 15% en cobre que es la mitad de lo que nosotros obtenemos pero ellos utilizaron un tamaño de partícula mayor que oscila entre los 100 y 500 μm .

Otra prueba de validez de nuestros resultados es que nuestro volumen crítico encontrado de 30%, que se aproxima al encontrado por J. Jantzen en su modelo teórico presentado en este trabajo en la página 27 y que es de 30.5% en volumen para partículas esféricas.

La rigidez dieléctrica es el grado máximo de voltaje que el material puede soportar y, como era de esperarse, disminuyó considerablemente con el incremento del porcentaje en volumen de cobre (fig. 4.8) con lo que se confirman las buenas propiedades conductoras del material.

La modificación de las propiedades eléctricas del material se ven favorecidas con la inclusión de carga y un tamaño de partícula grande. La distribución homogénea de la carga en la matriz se traducirá en una conductividad constante a través de todo el material y no sólo en ciertas áreas como en el caso del mezclado en seco.

4.4 PROPIEDADES TERMICAS

Con el fin de observar si el material compuesto sufre degradación térmica se midió la temperatura de plastificación usando para ello un analizador térmico diferencial (DTA). Tres muestras fueron analizadas, la primera de ellas con polietileno sin carga de cobre para tomarla de referencia, y las otras dos con 32 y 41% en volumen de cobre respectivamente. La primera muestra, sin cobre y cuyo peso antes de la prueba era 20.6 mg, se expuso a una velocidad de calentamiento de 5 °C / min, conservándose esta velocidad constante para todas las pruebas, hasta llegar a una temperatura máxima de 250 °C. La muestra tuvo una temperatura de fusión 114 °C y un peso final de 20.4 mg. La segunda muestra contenía 32% en volumen de cobre y su peso antes de la prueba fue 51.1 mg. La temperatura máxima de exposición fue de 230 °C. La muestra tuvo una temperatura de fusión de 113 °C y un peso final de 50.9 mg. La última muestra contenía 41% en volumen de cobre pesando antes de la prueba 68.9 mg. La temperatura máxima de exposición fue de 280 °C. La muestra tuvo una temperatura de fusión de 111°C y su peso final fue de 68.6 mg.

Como se puede observar en los datos anteriores y en la figura 4.9, si existe un cambio en la temperatura de fusión del material al incrementar la concentración de cobre, pero no es significativo.

Además las tres muestras sufren una mínima pérdida en peso. Nuestros resultados concuerdan con los obtenidos por K. Lozano y coautores (27) en los que tampoco se observa un cambio drástico en las propiedades térmicas del polietileno de baja densidad con la incorporación de las partículas de cobre.

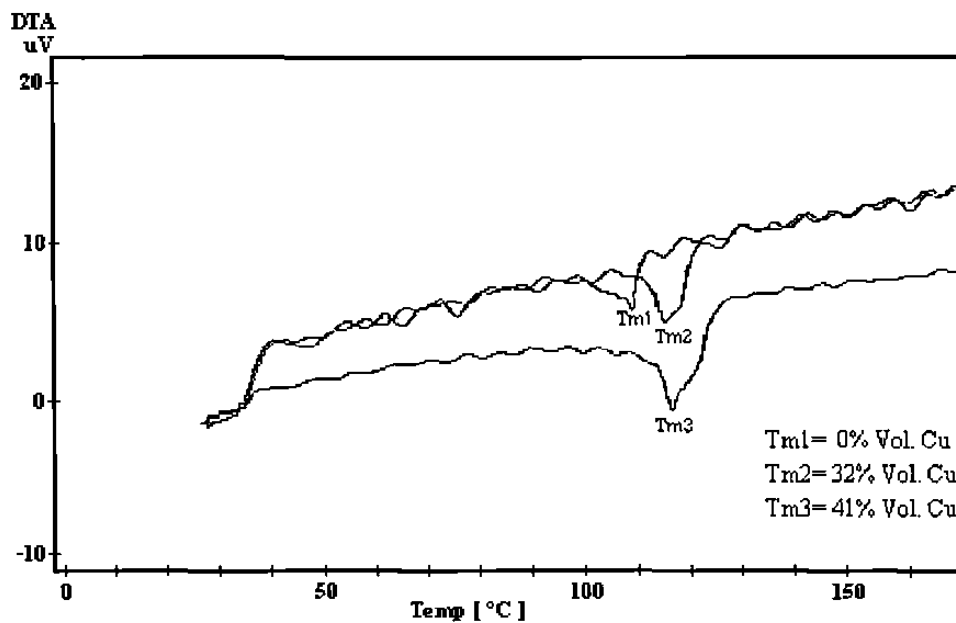


Figura 4.9. Determinación de la temperatura de fusión del material compuesto para varias concentraciones de cobre.

4.5 MORFOLOGIA

Las pruebas realizadas al microscopio óptico nos revelaron una pobre adherencia el cobre y la matriz, ya que la partículas se encuentran prácticamente embebidas en el polietileno, además se pudo comprobar que no existen burbujas de aire como las reportadas en (27). En la figura 4.10 se muestra las partículas de cobre dispersas en la matriz polimérica.

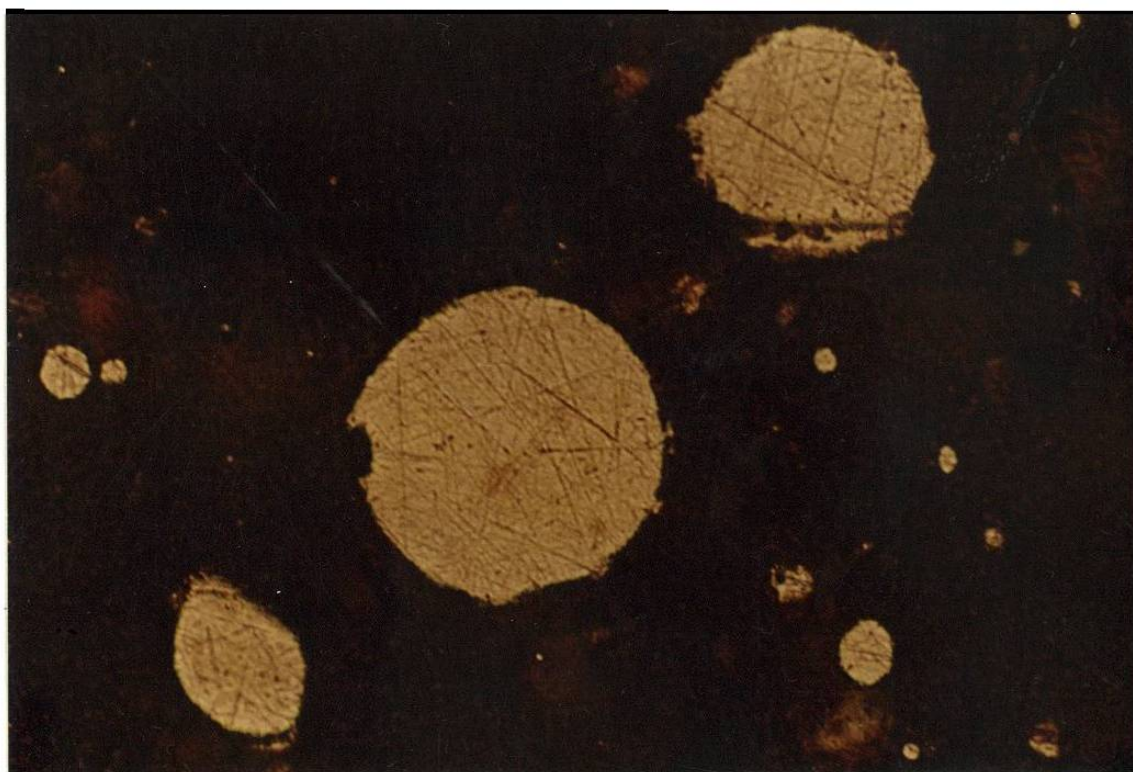


Figura 4.10. Partícula de cobre en la matriz de polietileno libre de burbujas de aire en la interfase. Aumento 400x.

Con la ayuda del microscopio electrónico de barrido efectuamos observaciones de las muestras para determinar la distribución de las partículas de cobre, las que se encuentran dispersadas al azar en la matriz (fig. 4.11,4.12,4.13).

Mediante un análisis dispersivo de rayos X se comprobó que no existía ningún otro elemento más que cobre (fig. 4.14).

Se constató además la diferencia de la distribución de las partículas en la matriz dependiendo del método de mezclado utilizado en la elaboración del material compuesto, se observan algunas muestras elaboradas por mezclado en seco, en la cual las partículas de cobre están de un sólo lado de la matriz, demostrando con esto la falta de homogeneidad que se consigue a través de este método, contrastando con la distribución homogénea de las partículas de cobre que se consigue mediante el método de mezclado intensivo (fig. 4.15,4.16,4.17).

Algunas muestras fueron expuestas al nitrógeno líquido y fracturadas para observar la adhesión del cobre en la matriz (fig. 4.18,4.19) y en las que se observó una muy pobre adhesión de los materiales empleados, la cual se verifica con la cantidad muy grande de huecos existentes en la matriz polimérica.

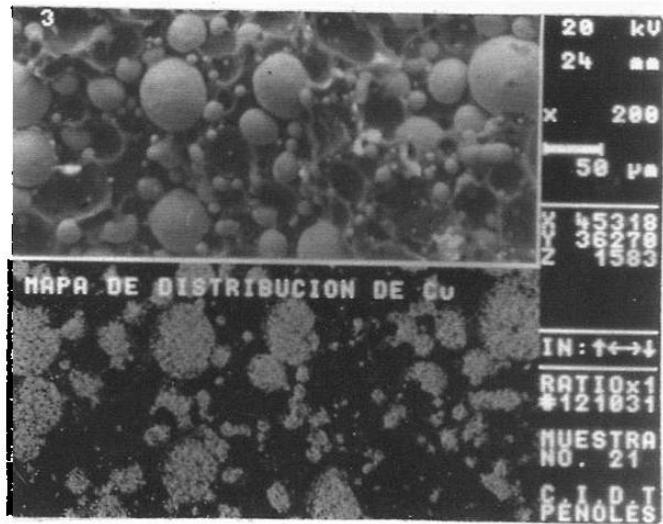


Figura 4.11. Mapa de distribución de las partículas de cobre (41% en vol. Cu).

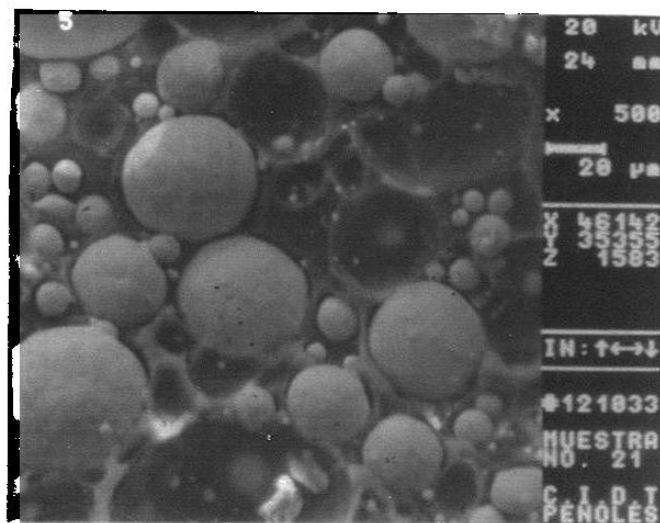


Figura 4.12. Partículas de cobre en la matriz de polietileno (41% en vol. Cu).

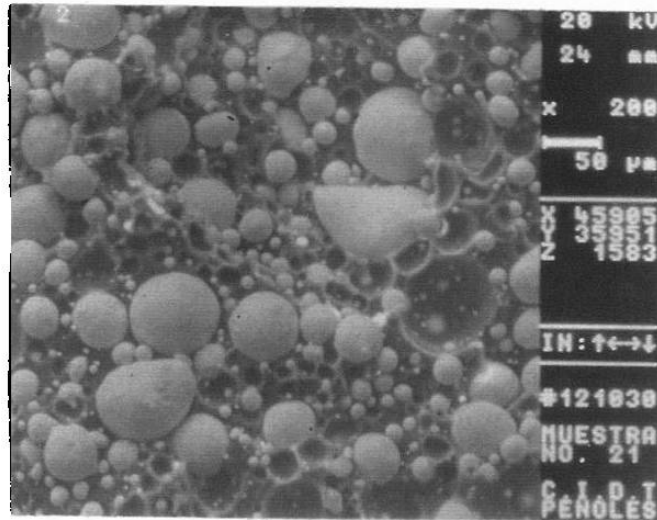


Figura 4.13. En esta fotografía se puede apreciar la distribución aleatoria de las partículas (32% en vol. Cu).

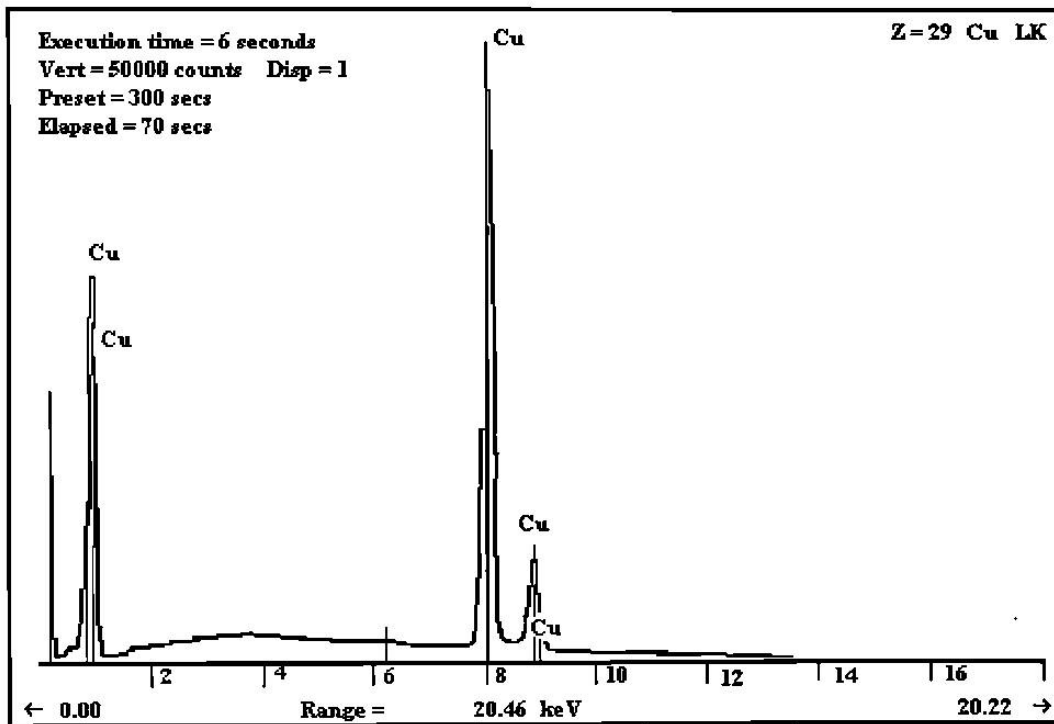


Figura 4.14. Análisis cualitativo del material compuesto donde se muestra que lo encontrado en la fase metálica es cobre.

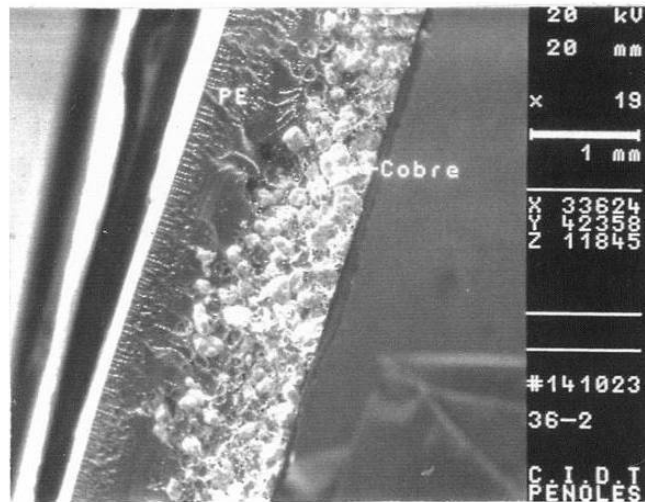


Figura 4.15. Vista transversal de una muestra elaborada por mezclado en seco donde se aprecia que las partículas se encuentran de un sólo lado de la matriz con un 8% en volumen de cobre (27).

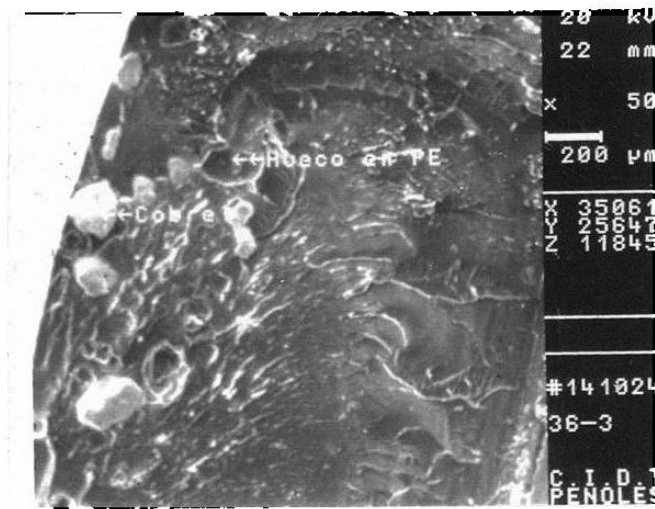


Figura 4.16 Vista transversal donde se puede apreciar la pobre dispersión del cobre así como huecos en la matriz. La muestra se elaboró bajo mezclado en seco con 4% en volumen de cobre (27).

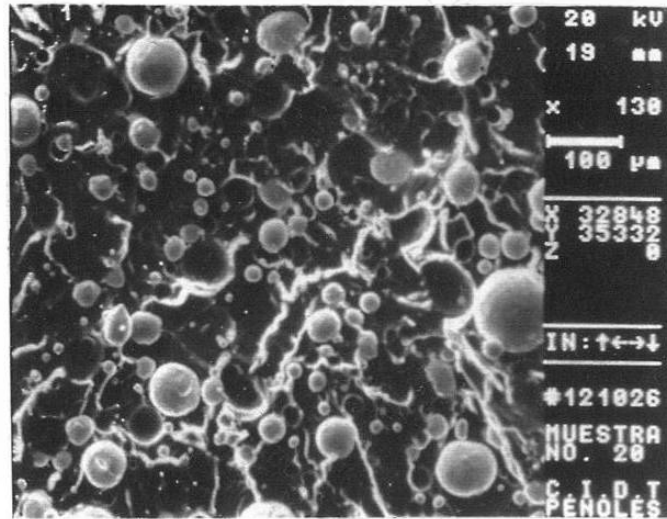


Figura 4.17. Vista transversal de la distribución de las partículas (mezclado intensivo a 16% en vol. Cu).

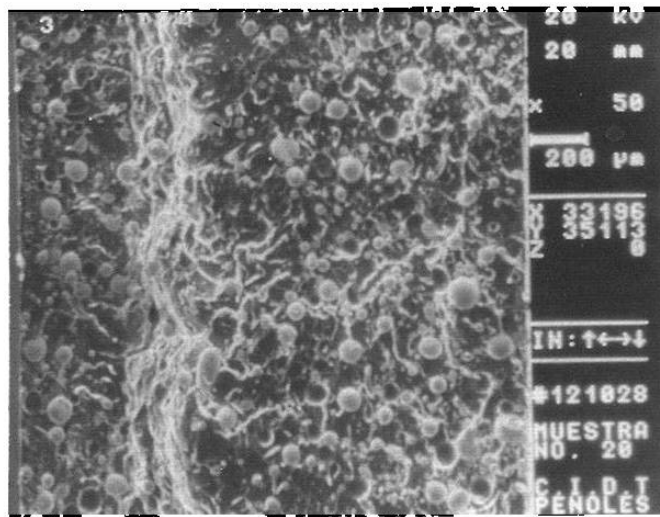


Figura 4.18. Vista transversal de una muestra expuesta al nitrógeno líquido. La mancha blanca es la región por donde ocurrió la fractura. (16% en vol. Cu).

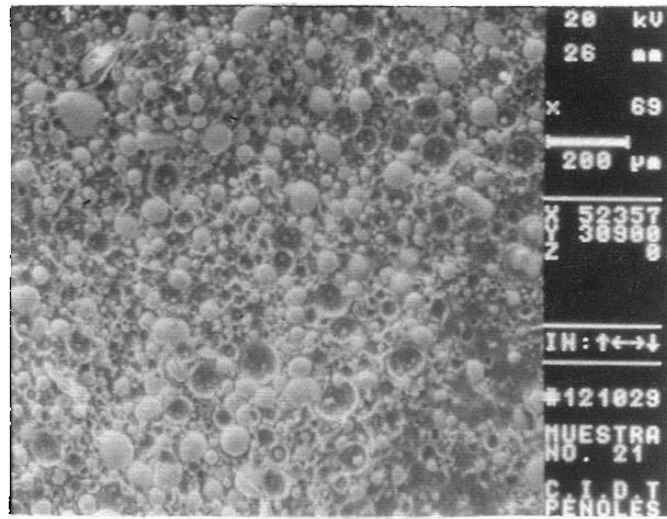


Figura 4.19. Vista frontal del material compuesto a (32% en vol. Cu).

5.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de analizar los resultados anteriores se llega a las conclusiones siguientes:

1. Se observan modificaciones en la resistividad eléctrica del material compuesto de 14 órdenes de magnitud, encontrándose en un 30% en volumen de cobre la transición de aislante a semiconductor ($1 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$). A altas concentraciones (40%) se obtienen valores de resistividad cercanos a $1 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$.
2. Se comprobó la buena dispersión de las partículas de cobre en la matriz polimérica mediante la utilización de un método de mezclado intensivo, con lo que se logra una buena homogeneidad en el compuesto, además que se obtienen mejores propiedades mecánicas en comparación a las que se obtienen a través del método de mezclado en seco.
- 3.- El polietileno sufre un cambio en la temperatura de fusión al incrementar la concentración de cobre pero no es significativo, con lo que se puede considerar que la adición de cobre no provoca una variación importante en esta propiedad térmica.

4. No obstante que las propiedades mecánicas del material compuesto no disminuyen tanto al usar un mezclado intensivo con respecto a las obtenidas al mezclar en seco, no son lo suficientemente buenas para tener resultados aceptables para la aplicación deseada por lo que se recomienda la utilización de un agente acoplante que pueda crear una mejor adherencia entre la carga y la matriz polimérica. Este agente podría ser el anhídrido maleico ya que ha demostrado ser un buen enlace entre polímeros y metales. Otra opción pudiera ser la de utilizar partículas de cobre ligeramente oxidadas.

5. La factibilidad de utilizar este material compuesto como blindaje electromagnético en cables coaxiales es muy grande debido a los niveles de resistividad eléctrica obtenidos, a la homogeneidad del cobre en la matriz a través del método de mezclado intensivo y al buen comportamiento térmico, estando sólo limitado por las pobres propiedades mecánicas. En la medida que estas propiedades se mejoren podremos pensar en una aplicación real de este material compuesto.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- William M. Wright y George W. Woodham, *Conductive Polymers and Plastics*, J. M. Margolis (Ed.), Chapman y Hall, Nueva York, 119, 1989.
- 2.- H. Mazurek, D. R. Day, E. W. Maby, J. S. Abel, S. D. Senturia, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *J. Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 21, 539, 1983.
- 3.- M. S. Dresselhaus, B. Wasserman y G. E. Wnek, *Memorias del Simposio de Implantación de Iones organizado por la Materials Research Society (MRS)*, Picraux y W. J. Choike (Ed.), North Holland, Nueva York, Vol. 7, 173, 1982.
- 4.- Anthony J. Polak, *Conductive Polymers and Plastics*, J. M. Margolis (Ed.), Chapman y Hall, Nueva York, 119, 1989.
- 5.- Peter J. Mooney, *JOM*, March, 44, 1994.
- 6.- W. R. Solonek y D. T. Clark, *Science & Application of Conducting Polymers*, E. J. Samuelson (Ed.), IOP Publishing, London, 1990.
- 7.- F. Bueche, *J. Appl. Phys.*, Vol. 43 : 4837, 1972.
- 8.- J. Jantzen, *J. Appl. Phys.*, Vol. 46 : 966, 1975.
- 9.- S. Miyauchi y E. Togashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, 2743-2751, 1985.
- 10.- Avrom I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 432, 1985.
- 11.- Robert P. Kusy, *Metal Filled Polymers*, Swapan K. Bhattacharya (Ed.), Marcel Dekker, Nueva York, 1, 1986.

- 12.- A. Malliaris y D. T. Turner, J. Appl. Phys., Vol. 42, 614, 1971.
- 13.- S. M. Aharoni, J. Appl. Phys., Vol. 43, 2463, 1972.
- 14.- D. E. Davenport, Polymer News, Vol. 8, 134-137, 1982.
- 15.- M. Kortschot y R.T. Woodhams, Polym. Compos., Vol. 6, 296, 1985.
- 16.- T. Katsura, M. R. Kamal y L. A. Utracki, Polym. Compos., Vol. 6, 282, 1985.
- 17.- T. Katsura, M. R. Kamal y L. A. Utracki, Adv. Polym. Techn., 5, 193, 1985.
- 18.- L. Piché y A. Hamel, Polym. Compos., Vol. 7, 355, 1986.
- 19.- J. Martinsson y J. White, Polym. Compos., Vol. 7, 302, 1986.
- 20.- M. Sumita, H. Abe y K. Miyasaka, J. Macromol. Sci.-Phys., B25 (1y2), 171-182, 1986.
- 21.- D. A. Janeczek, ANTEC, 382, 1987.
- 22.- A. L. Dutta, R. P. Singh y A. K. Misra, J. Vinil Technol., Vol. 14, 33, 1992.
- 23.- C. R. G. Furtado y R.C.R. Nunes, Memorias del 2º Congreso Brasileño de Polímeros, Sao Paulo (Brasil), Vol. 2, 595-599, 1993.
- 24.- M. Sumita y S. Asai, Memorias del 2º Congreso Brasileño de Polímeros, Sao Paulo (Brasil), Vol. 2, 561-568, 1993.
- 25.- P. Lafuente, A. Fontecha, J. M. Diaz y Muñoz, Revista de Plásticos Modernos, No. 447, 257, 1993.
- 26.- A. Larena, G. Pinto e Y. Gonzalo, Memorias del Simposio Iberoamericano de Polímeros, Vigo (España), Vol. 1, 457, 1992.
- 27.- K. Lozano, R. Garza y C. Guerrero, Memorias del 1º Congreso Mexicano de Materiales, Cancún (México), 1993.

- 28.- L. Yang y D. Schruben, Polym. Eng. Sci., Vol. 34, 1109, 1994.
- 29.- J. Gurland, Trans. Metall. Soc. AIME, 236: 642, 1966.
- 30.- S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys; Vol. 45, 574, 1973.
- 31.- E. O. Forster, IEEE, Trans. Power Appar. Syst., PAS-90 : 913, 1971.
- 32.- R. M. Scarisbrick, J. Phys. D., Vol. 6, 2098, 1973.
- 33.- V. E. Gul, et al., Sov Plast., Vol. 4, 46, 1966.
- 34.- M. H. Polley y B. B. S. T. Boonstra, Rubber Chem. Technol., 30 : 170, 1957.
- 35.- R. B. Stinchombe, *Fenómenos Críticos en Sistemas Puros y Desordenados*, UNAM (Ed.), México, 1984.
- 36.- H. Scher y R. Zallen, J. Chem. Phys., Vol. 53, 3759, 1979.
- 37.- F. Bueche, J. Polym. Sci. Phys. Ed., Vol. 11: 1319, 1973.

