

ESTUDIO DEL MEZCLADO EN FUNDIDO DE POLÍMEROS RELLENOS CON NEGRO DE HUMO EN MEZCLADOR INTERNO

J. Guillén Mallette*, J. E. Canché Barrera y C. V. Cupul Manzano

*Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Calle 43 Núm. 130; Chuburná de Hidalgo
97200 Mérida, Yucatán, México; jguillen@cicy.mx*

Resumen. El proceso de mezclado en fundido de sistemas poliméricos rellenos con negro de humo (NH), en mezcladores internos tipo Brabender, fue estudiado empleando mezclas bifásicas de polímero y NH. Se estudiaron polímeros amorfos y semicristalinos, y cuatro tipos de NH. Los resultados mostraron un aumento del par de torsión durante las etapas iniciales del mezclado, debido a la destrucción de la estructura del NH, su dispersión y distribución dentro de la matriz. En general, los valores del par de torsión fueron mayores para el polimetil metacrilato (PMMA) y el policarbonato (PC) –polímeros amorfos– en comparación con los polietilenos de baja y alta densidad (PEBD y PEAD) –polímeros semicristalinos–, y para mezclas con mayores contenidos y mayor estructura de NH. En la etapa final del mezclado se observó un par de torsión estable y temperaturas de masa fundida mayores a las iniciales. Se propusieron diferentes mecanismos para explicar cómo las interacciones establecidas entre los componentes de las mezclas durante el mezclado afectan sus propiedades. Entre ellos podemos citar al concepto de polímero adherido a las partículas de NH, disipación viscosa, efecto del tamaño de partícula, estructura y área superficial del NH, y dispersión y distribución de NH en la matriz polimérica.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos poliméricos electroconductivos (CPE) a base de un polímero o mezcla de polímeros, y negro de humo (NH), tienen un gran campo de aplicación. Estos compuestos son empleados en muchos productos como sensores electroquímicos, cables autorreguladores de voltaje, platos bipolares, sensores de presión, controladores de resistividad eléctrica, entre otros (1-9). El proceso de elaboración de esta clase de compuestos generalmente involucra un proceso de mezclado en fundido (4-9) o en disolución (2 y 3), donde el objetivo es obtener una mezcla homogénea, con una distribución uniforme de partículas conductivas, y de polímeros cuando son incluidos dos o más de ellos.

Cuando el proceso de mezclado es realizado en fundido (4-9), generalmente es llevado a cabo en molinos de rodillos, extrusores o en cámaras de mezclado internas, para luego convertir el material resultante en diversos productos mediante su moldeado por compresión o inyección. En los procesos arriba mencionados, las variables de proceso y de formulación, determinan las propiedades finales de los compuestos. De esta forma, el estudio del proceso de mezclado en fundido de un compuesto polimérico es importante. Permite establecer, por ejemplo, la influencia de la formulación y de las variables de proceso sobre las propiedades finales del compuesto. En el caso particular de CPE a base de NH, las variables serían el tipo y concentración de NH, polímero(s) y de otros aditivos, además de la velocidad y temperatura de mezclado.

En un mezclador interno, las interacciones establecidas durante la etapa de mezclado entre el NH y el polímero utilizado se ven reflejadas en el par de torsión y la temperatura de la masa fundida. Aquí el par de torsión indica la energía necesaria para incorporar los componentes a la mezcla. Estas interacciones determinan la morfología final del compuesto, la que a su vez, y en conjunto con el tipo y concentración de NH y de los demás componentes, determinan las propiedades finales del compuesto (10-15). Por ejemplo, cuando se desea obtener un compuesto polimérico de baja resistividad se emplea un contenido de carga conductora alto. Esto produce un aumento de la

viscosidad, que a su vez hace más difícil su procesamiento, y en algunas ocasiones, una disminución de alguna de las propiedades mecánicas del compuesto.

En el presente trabajo se estudiará el proceso de mezclado de compuestos formados por cuatro diferentes tipos de termoplásticos y cuatro tipos de NH, mezclando un polímero y una cantidad específica de NH. Como respuesta se registrará el par de torsión y la temperatura de la masa fundida, evaluados a dos velocidades de mezclado. El análisis de estos resultados permitirá proponer mecanismos que expliquen las probables interacciones que se establecen durante la etapa de mezclado que determinan en gran medida las propiedades finales de los compuestos.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los materiales empleados para preparar las mezclas mediante el mezclado en fundido en una cámara interna son los siguientes. Polímeros: PEAD (Padmex 6004) y PEBD (PX 20020 x), de PEMEX; PMMA (Acrylate H-15) de Plastiglas de México; y PC (Lexan 144R) de GE Plastics. Los negros de humo fueron los siguientes: Black Pearls 2000 y Vulcan XC-72, de Cabot de México, Printex XE-2 de Degussa, y Ketjenblack EC-300J de Akzo Nobel; con valores DBP y área superficial respectivamente de 330, 174, 400 y 310 $\text{cm}^3/100\text{g}$, y 1500, 254, 1000 y 950 m^2/g .

Los sistemas poliméricos rellenos con NH se prepararon en un mezclador interno tipo *Brabender* modelo *EPL-V5501*, utilizando rotores tipo *roller*, los cuales giran en direcciones contrarias, con una relación de velocidad entre rotores de 2/3. Las temperaturas de mezclado fueron las siguientes: PEBD y PEAD a 210 °C, PC a 260 °C y PMMA a 220 °C. El factor de llenado de polímero en la cámara fue de 50% en volumen de un valor de 60 cm^3 . Todas las mezclas tuvieron el mismo volumen de polímeros en cada prueba, sin importar su composición. Sobre este volumen fue agregado el NH correspondiente. Además se utilizó Nitrógeno (N_2), grado industrial, para evitar la posible degradación del polímero. El procedimiento de mezclado fue el siguiente: a una velocidad de 10 rpm los polímeros fueron fundidos y después fue agregado el NH a los tres minutos de empezar la prueba. Pasados otros tres minutos se incrementó la velocidad a 40 rpm. Después se introdujo N_2 a la mezcla para evitar una posible degradación del polímero. La mezcla se dejó procesando 10 minutos más. Se tomaron los valores del par de torsión (PT) y temperatura de la masa fundida (T_{mf}), antes y después de la adición de los componentes a la mezcla, así como antes y después de aumentar la velocidad, y los valores de PT y T_{mf} al final de mezcla. El PC y el PMMA fueron secados previamente a 110-120° C durante tres horas.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

Al adicionar NH a un polímero fundido el par de torsión aumenta su valor, tal y como se observa en las *Figura 1*. Esto es debido a la incorporación del NH al polímero en estado fundido (14). Este fenómeno se da en tres pasos: a) humedecimiento o mojado de las partículas de NH debido a la fusión del polímero, b) rompimiento de los aglomerados del NH por el corte, y c) distribución de las partículas a través de la matriz. Cada una de estas etapas repercute en las interacciones observadas a través del par de torsión de la mezcla.

Una vez incorporado el NH al polímero fundido, generalmente se llega a un proceso dinámico estable caracterizado por un par de torsión estable, de la misma forma para los cuatro sistemas evaluados. Es decir, las relaciones PT/VA (valor proporcional a la viscosidad aparente del compuesto fundido) son generalmente similares, evaluadas

antes de aumentar la velocidad y al final del mezclado, tal y como se muestra en la *Figura 2*. Sin embargo, se observan que para sistemas con polímeros amorfos y polares (PMMA y PC) los valores de viscosidad aparente son mayores que los de sistemas de polímeros semicristalinos y no polares (PEAD y PEBD) y NH. En cualquier caso, los valores a baja velocidad son mayores que a alta velocidad debido probablemente al proceso de destrucción de la estructura del NH, y a su dispersión y distribución dentro de la matriz polimérica. En general, los valores de la relación PT/VA fueron mayores para el PMMA y el PC en comparación con el PEAD y PEBD. Esto puede deberse a un valor mayor de viscosidad del PMMA y PC comparados con respecto al PEAD y PEBD.

Durante el mezclado en fundido, las partículas de NH se recubren de polímero (16 y 17), la cual afecta al par de torsión y a la temperatura de la masa de fundida. En la *Figura 3* se muestran diferentes modelos de polímero adherido a partículas de NH. Así, es probable que el polímero adherido esté en función de la concentración del NH en la mezcla, las condiciones de procesamiento del compuesto, la polidispersidad del polímero, así como de la tensión interfacial entre los componentes de la mezcla, entre otros factores. Esto hace suponer que a una determinada concentración de NH el polímero adherido alcanzará una concentración máxima.

Al incrementar la concentración de NH en la mezcla, es probable que se produzca el efecto llamado disipación viscosa (18), debido al aumento de la fricción entre los componentes de la mezcla. Este efecto modifica tanto al par de torsión, que disminuye, como a la temperatura de la masa fundida, que aumenta (ver *Figura 4*). Esto se da en mayor medida al incrementarse el área superficial y el tamaño de la partícula de NH, ya que existe una mayor superficie de contacto con el polímero utilizado, y por lo tanto, un aumento en la probabilidad de interacción entre ellos.

En la etapa final del mezclado existe un probable flujo de partículas de NH que estarían dispersas y distribuidas en el polímero utilizado, por lo que se obtiene valores de la relación PT/VA estables. Los valores obtenidos para la relación PT/VA en esta etapa del mezclado son menores (*Figura 2*) en comparación con la etapa inicial, debido probablemente a la disipación viscosa originada por un mayor esfuerzo de corte, producido a su vez por el incremento de la velocidad angular de mezclado y a la destrucción de la estructura del NH. Tal y como se observa en la *Figura 4*, los valores de la temperatura de la masa fundida en esta etapa son mayores a los iniciales y son mayores para altas concentraciones de NH a partir de una concentración crítica de NH.

En todos los casos anteriores, es importante señalar que existe un punto de inflexión en las propiedades de las mezclas al aumentar la concentración de NH. Este punto de inflexión generalmente fue similar para cada sistema en particular de polímero-NH en todas sus propiedades. Estos puntos en unos casos correspondieron a un mínimo en el valor PT/VA (probable efecto plastificante del NH debido al polímero adherido), o un valor a partir del cual la relación PT/VA o temperatura de masa fundida aumenta su pendiente en forma significativa. Esto último probablemente se deba a que se ha alcanzado un punto de “percolación de mezclado del NH” en el estado fundido de la matriz polimérica al aumentar su contenido del NH. Esto es muy similar a lo reportado en propiedades eléctricas en este tipo de sistemas donde la conductividad empieza a aumentar considerablemente a partir del punto de percolación eléctrico (2-4, 7-8, 10 y 13-16).

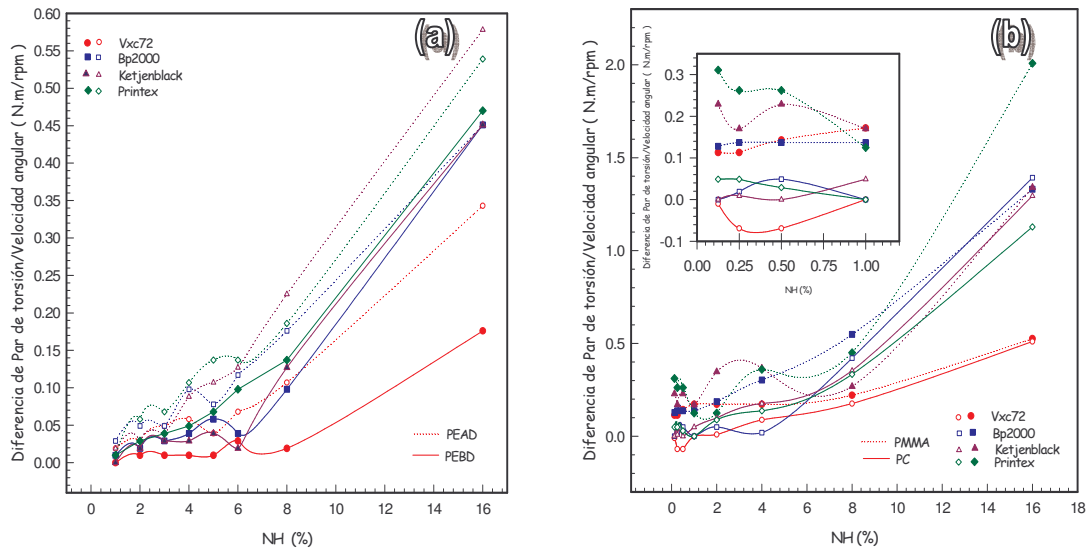


Figura 1 Diferencia de par de torsión / velocidad angular entre los valores del pico de incorporación y anterior a la incorporación del NH a la mezcla en a) PEAD y PEBD, y b) PMMA y PC.

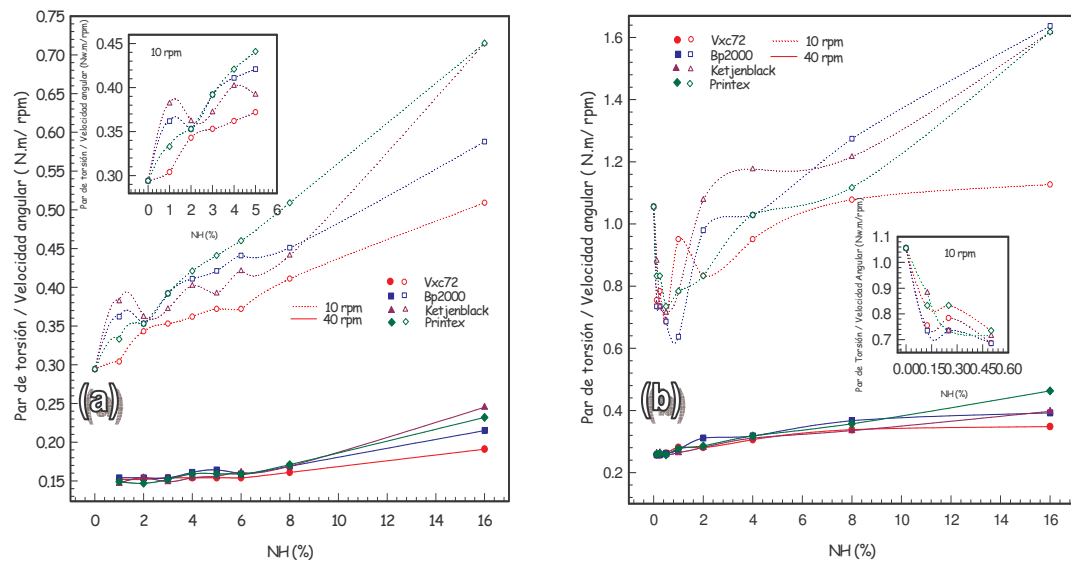


Figura 2 Relación del Par de torsión/velocidad angular a 10 y 40 rpm en el sistema: a)PEAD/NH, y b) PMMA/NH.

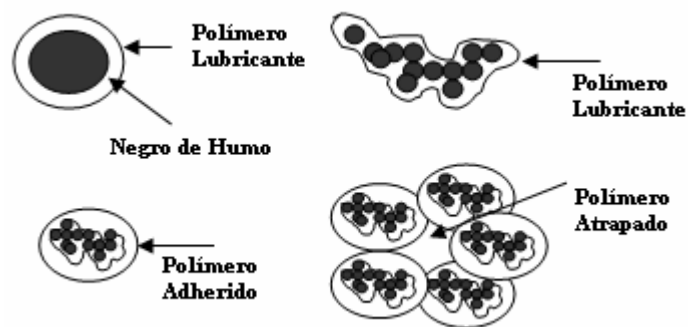


Figura 3. Modelos de polímero adherido al NH.

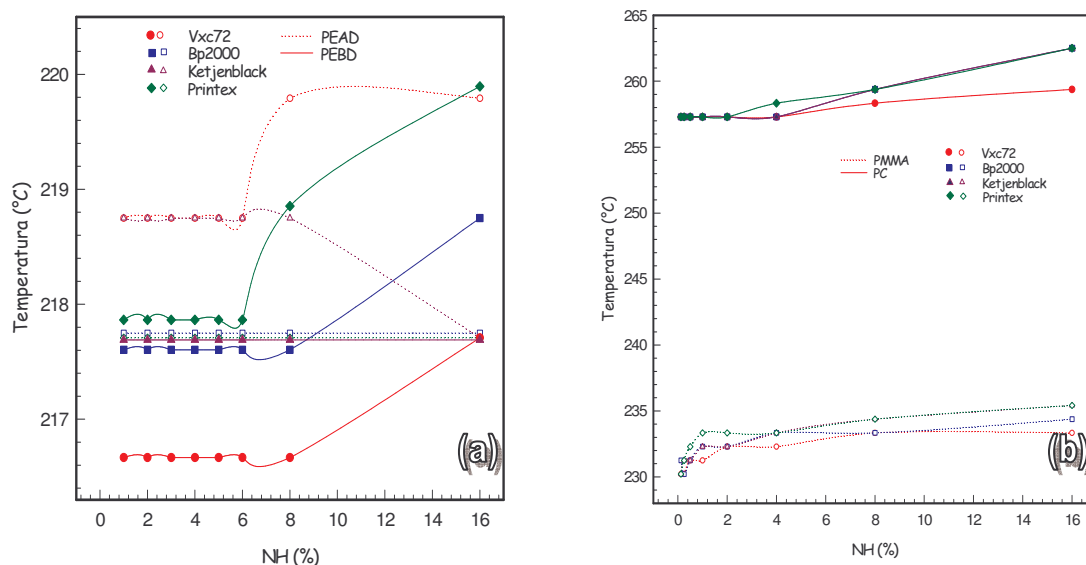


Figura 4. Temperatura al final de la mezcla en los sistemas a)PEAD/NH y PEBD/NH, y b) PMMA/NH y PC/NH.

CONCLUSIONES

El proceso de mezclado de compuestos formados por PEAD, PEBD, PC y PMMA, y cuatro tipos de NH fue estudiado a diferentes concentraciones de NH. Como respuesta se registraron el par de torsión y la temperatura de la masa fundida, evaluados a dos velocidades de mezclado. Fueron discutidos los resultados y se propuso un mecanismo general para explicarlos en función de conceptos como incorporación del NH a la matriz polimérica fundida, polímero adherido al NH, dispersión y distribución del NH, disipación viscosa, punto de percolación de mezclado, entre otros.

REFERENCIAS

1. E. Baker, *Anal. Chem.*, 2004, 76, 3285.
2. K. J. Albert *et al*, *Chem. Rev.*, 100, 2000, 2595.
3. W. Peng *et al*, *J. Mat. Sci.*, 39, 2004, 4937.
4. Ch. M. Hagg, and M. Skyllas-Kazacos, *J. Appl. Elect.*, 32, 2002, 1063.
5. A. Katada *et al.*, *Colloid Polym Sci.*, 283, 2005, 367.
6. J. Wang *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 2003, 2664.
7. F. Mighri *et al*, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 2004, 1755.
8. T. Araki and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1998, 616.
9. G. Yang, *Polym. Comp.*, 18, 1997, 484.
10. J. G. Mallette *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 2001, 562.
11. J. F. Zhang and X. S. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 2002, 3527.
12. Y. Bomal and P. Godard, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1996, 237.
13. B. Wessling, *Synth. Met.*, 1989, 849.
14. E. Segal *et al*, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2002, 430.
15. J. G. Mallette *et al*, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 2000, 2272.
16. B. Wessling, *Makromol. Chem.*, 1265 (1984).
17. V. Nassiet *et al*, *Eur. Polym. J.*, 34, 1998, 309.
18. J. I. Agassant, P. Avenas, P. J. Carreau, *Polym. Proc.*, Hanser, New York 1991.