

MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES RELLENAS CON NEGRO DE HUMO SENSIBLES A VAPORES DE DISOLVENTES ORGÁNICOS

J. Guillén Mallette*, J. A. Gómez Martín 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. La resistividad volumétrica de mezclas de polímeros inmiscibles elaboradas de PEAD/PMMA/NH (mezcladas en fundido) en presencia de vapores de disolventes orgánicos como cloroformo, tetracloroetano, benceno, tolueno y xileno, fue evaluada empleando un diseño experimental L9, tipo Taguchi. La sensibilidad eléctrica (resistividad) de los compuestos a los vapores de disolventes orgánicos cambia al estar en contacto con ellos y también cuando las muestras son cambiadas a una atmósfera sin disolventes. Así, en la primera etapa de la prueba, la sensibilidad es dependiente de las condiciones de cómo se prepararon las mezclas, como velocidad y tiempo de mezclado, y contenido de polímeros. Posteriormente, cuando el sistema es retirado del vapor, la sensibilidad de las muestras disminuye, la cual es más dependiente de la concentración de NH, su localización preferencial en PEAD y de la continuidad de este último. Se proponen como factores principales que determina la sensibilidad eléctrica de los sistemas evaluados a la morfología de las mezclas y la concentración relativa de NH en el polímero huésped y/o en la interfase polimérica.

INTRODUCCIÓN

Existe la necesidad de implementar nuevas técnicas capaces de captar y reconocer sustancias específicas, como los olores o aromas, en un ambiente determinado con el fin de controlar un proceso o de identificar una sustancia. Un sistema típico para detectar la presencia de determinados vapores de sustancias químicas está compuesto esencialmente de un electrómetro, un detector elaborado con un compuesto polimérico electroconductor (CPE), y una cámara por la cual entra la muestra en forma de gas o vapor. Estos sistemas han sido nombrados de diferentes formas como sensores electroquímicos, resistores químicos, narices electrónicas, detectores o simplemente sensores (1-6). La sensibilidad del equipo es función del cambio de conductividad eléctrica del CPE ante la presencia de una sustancia química específica, dependiente del grado de afinidad entre ellos. Así, el contacto del vapor con el sensor puede producir el hinchamiento del polímero, en un proceso reversible. Esto produce cambios en la distribución del relleno conductor, y por ende, se observa una conductividad diferente del sistema. Bajo estos principios han sido elaborados sistemas múltiples con varios tipos de CPE, donde cada uno de ellos es sensible a cierta sustancia química particular. Estos compuestos son mezclas bifásicas compuestas de un polímero y un relleno conductor (1-4), como negro de humo (NH), plata, oro, polímeros intrínsecamente conductores u óxidos metálicos, entre otros.

La búsqueda de una mayor sensibilidad eléctrica de estos sensores ha llevado, en los últimos años, a explorar la posibilidad de emplear mezclas de polímeros inmiscibles y NH (5-6). En todos ellos se parte de mezclas trifásicas que conducen electricidad, es decir sistemas donde el NH ha alcanzado la percolación eléctrica dentro de una fase continua, que puede ser la del polímero huésped o la interfase polimérica. Algunos sistemas estudiados han sido PP/Nylon 6, HIPS-TPU, PP/TPU, y HIPS/EVA, todos rellenos con NH. Estas mezclas fueron probadas en forma de filamentos extruidos en presencia de diferentes disolventes líquidos. Los resultados mostraron que cada mezcla fue sensible

eléctricamente solo a ciertas sustancias, siendo mayor cuando el NH se localizó en forma preferencial en la interfase polimérica. Los mecanismos que gobiernan estos comportamientos empiezan a ser elucidados.

Este trabajo tiene como objetivo principal evaluar los cambios en la resistividad eléctrica de mezclas de polímeros inmiscibles de polietileno de alta densidad (PEAD) y polimetil metacrilato (PMMA) con NH al entrar en contacto directo con diferentes disolventes orgánicos en forma de vapor. Además, esta investigación pretende identificar y explicar los mecanismos que gobiernan el fenómeno de sensibilidad eléctrica de estos compuestos.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los materiales que fueron empleados para preparar las mezclas de polímeros inmiscibles con partículas conductoras fueron los siguientes. El PMMA fue el Acrylite H15 de Plastiglas de México, con una densidad de 1.19 g/cm^3 , un índice de fluidez de 2 g/10 min. El PEAD fue un Padmex 6004 de Pemex (México), con un índice de fluidez de 0.4 g/10min, y una densidad de 0.96 g/cm^3 . Como partícula conductiva fue empleado el NH Printex XE-2 de Degussa. Estos materiales fueron mezclados empleando el mezclado en fundido, y después moldeados por moldeo por compresión para obtener placas de los CPE. De estas placas fueron obtenidas muestras para evaluar su continuidad de fases, morfología mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, y su resistividad en presencia de vapores de disolventes orgánicos. Fue empleado un diseño experimental L9, tipo Taguchi, donde las variables independientes fueron las siguientes: velocidad del rotor, relación PEAD/PMMA, tiempo de mezclado, y concentración de NH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La resistividad volumétrica de CPE elaborados de PEAD/PMMA/NH, a partir de un proceso de mezclado en fundido, es sensible a la presencia de vapores de disolventes orgánicos como cloroformo, tetracloroetano, benceno, tolueno y xileno y aire. Esta sensibilidad es dependiente de la morfología de los dominios de la fase de polímero huésped (PEAD) y la de los agregados y aglomerados de NH, que a su vez depende de la velocidad y tiempo de mezclado, y del contenido de polímeros y NH. La morfología se establece durante el mezclado como resultado de las interacciones que se dan entre sus componentes.

Estas interacciones pueden ser visualizadas indirectamente durante todo el proceso de mezclado, a través de los cambios que se observan en el par de torsión y en la temperatura de la masa fundida (7), tal y como se muestra en la *Figura 1*. En esta figura se observa cómo cada una de las variables independientes evaluadas afecta de modo diferente cada una de las propiedades del mezclado. Por ejemplo, el contenido de NH, relación de PEAD/PMMA y la velocidad afectan con un 25, 30 y 40% el par de torsión.

Cuando es incorporado el NH a la mezcla polimérica, estos cambios se deben a la destrucción de la estructura del NH que produce una mayor área superficial, y por lo tanto, un mayor contacto entre partícula y polímeros. En particular, cuando existe cierta adhesión entre una de las fases poliméricas y el NH, se produce un incremento del par de torsión y de la temperatura de la masa fundida del sistema, los cuales son

dependientes esencialmente de la velocidad de mezclado. Al seguir desarrollándose el mezclado en fundido, se alcanza una mayor dispersión y distribución de partículas y fases poliméricas, que en etapas finales alcanzan la estabilidad [8]. De este modo, en cada una de las fases del mezclado se establece una morfología característica de los CPE, la cual se modifica conforme aumenta el tiempo de mezclado. Al final del tiempo de mezclado, cuando la temperatura de la masa fundida y el par de torsión son casi estables, la morfología desarrollada permite visualizar fases poliméricas continuas, con formas planas, fibras y esferoides sinterizados, y fases poliméricas dispersas, con formas de esferoides, fibras, láminas u hojuelas (9), tal y como se muestran en las micrografías de la *Figuras 2*. Por otro lado, la continuidad de fases, tanto del PEAD como del PMMA, es mostrada en la *Figura 1* como un porcentaje del polímero presente en el compuesto, donde se observa que solo es afectada por la relación de polímeros PEAD/PMMA.

Es importante mencionar que la resistividad volumétrica de las mezclas fue dependiente únicamente por la cantidad de NH presente en las mezclas, tal y como se muestra en la *Figura 3*, y de su localización preferencial en la fase de PEAD. Esto último fue evidente en las pruebas de extracción de la fase de PMMA con cloroformo, donde sus disoluciones quedaron transparentes. El punto de percolación de estas mezclas es de un 6% de NH (presente en la fase de PEAD), el umbral de percolación se encuentra en 2% de NH y el intervalo de percolación se encuentra entre 2 y 11% de NH. Algunas de las corridas de este estudio presentan una baja resistividad, sólo cuando la fase de polímero huésped es continua y en ella se forman redes conductivas continuas de NH, integradas por agregados y aglomerados de NH, que posibilitan el transporte de electrones a través de estos CPE.

Por otro lado, la sensibilidad de los compuestos a los vapores de disolventes orgánicos cambia al estar en contacto con ellos y también cuando el CPE es puesto en una atmósfera sin disolventes, *Figura 4*. Así, en la primera etapa de la prueba la sensibilidad es dependiente de las condiciones de cómo se prepararon las mezclas, como velocidad y tiempo de mezclado, y del contenido de polímeros. Posteriormente, cuando es retirado el sistema del vapor, sucede un fenómeno físico muy interesante donde la sensibilidad de los CPE va disminuyendo dando a lugar a que la resistividad volumétrica sea cada vez más dependiente de la concentración de NH, su localización preferencial en la fase de PEAD y de la continuidad de este último.

El mecanismo general propuesto para explicar la sensibilidad de esta clase de CPE, incluye la adsorción, difusión y la desadsorción de los vapores de los disolventes orgánicos, en los polímeros y/o NH. Esto produce un hinchamiento del polímero en presencia del disolvente, y cambios en la distribución y dispersión del NH en el CPE. Esto es función de la afinidad de los disolventes con los polímeros y NH, la naturaleza polar o no-polar de los disolventes, la conductividad intrínseca de los disolventes orgánicos y de una posible polarización de las cargas por el paso de la corriente (10).

CONCLUSIONES

El cambio en la resistividad de estos CPE, elaborados con mezclas de PEAD/PMMA/NH, en presencia de vapores de diversos disolventes orgánicos, fue evaluado. Estos resultados,

además de los del proceso de mezclado, morfología y resistividad, han permitido proponer diversos mecanismos para explicarlos.

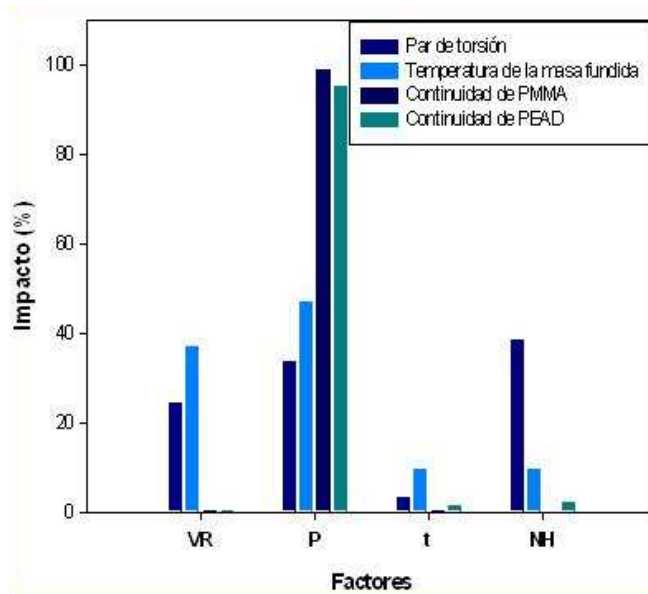


Figura 1. Efecto de cada una de los factores sobre el mezclado de las mezclas poliméricas, empleando el análisis Anova con los resultados de cada una de las nueve corridas experimentales.

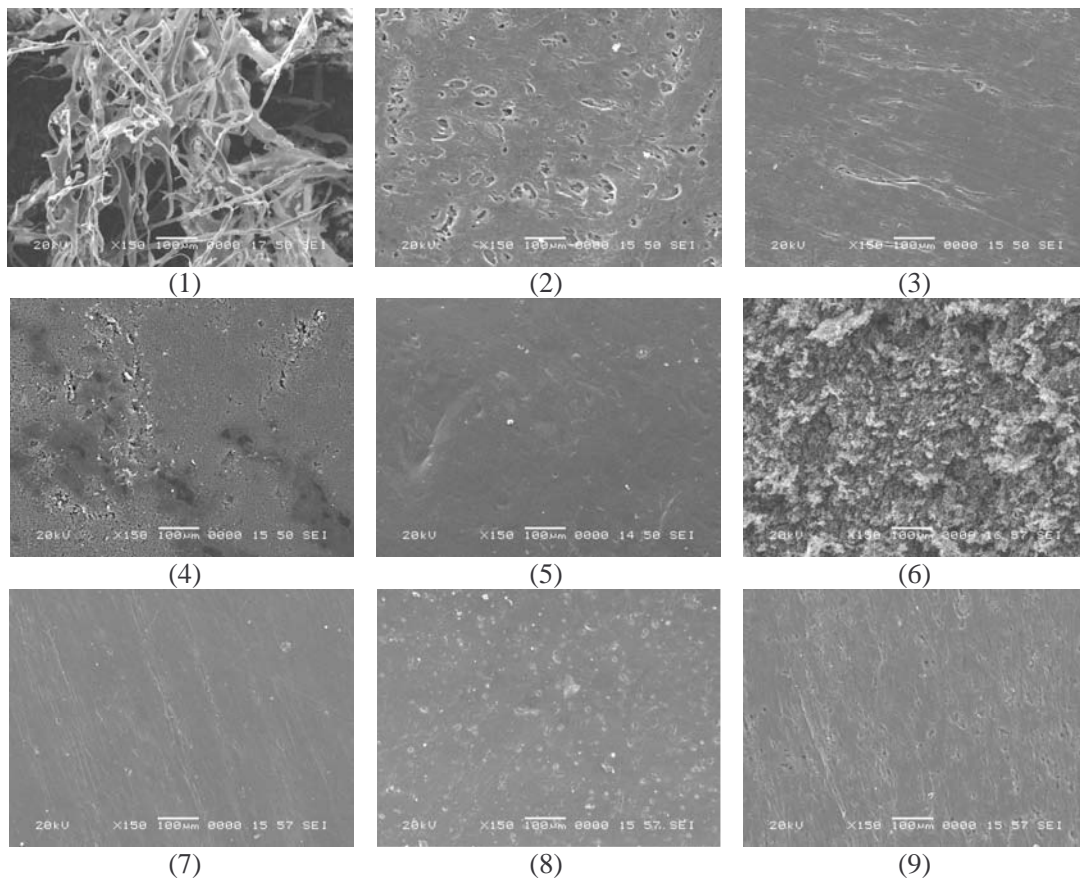


Figura 2. Micrografías de cada una de las nueve corridas del diseño experimental.

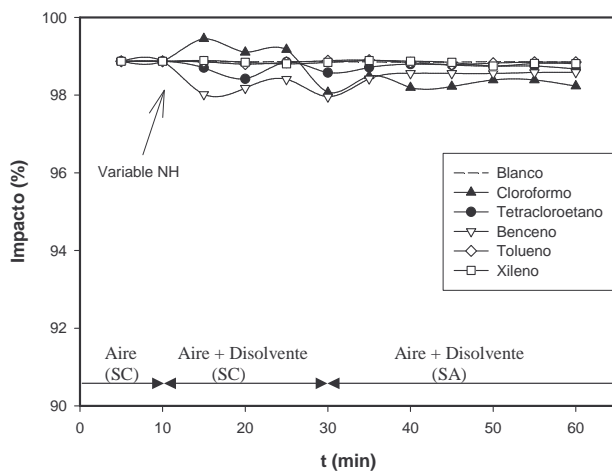


Figura 3. Resultados del impacto del NH sobre la resistividad volumétrica del blanco, cloroformo, tetracloroetano, benceno, tolueno, xileno, SC es sistema cerrado y SA sistema abierto

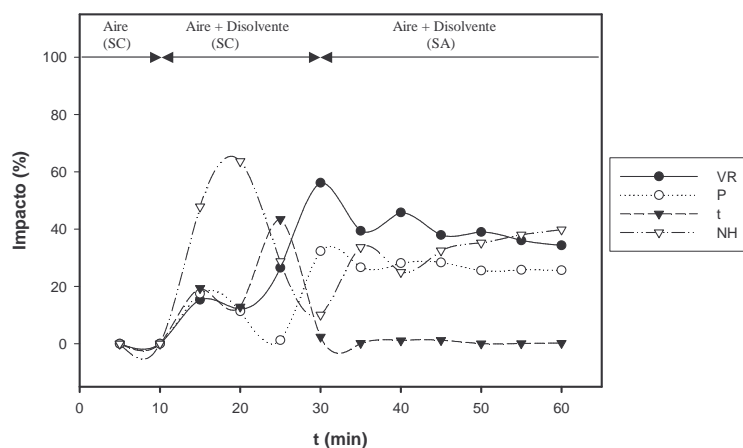


Figura 4. Resultados del impacto de las variables sobre sensibilidad en presencia de cloroformo (donde VR es la velocidad del rotor, P es el contenido de polímeros, t es el tiempo de mezclado y NH es la concentración de NH), SC es sistema cerrado y SA sistema abierto

Referencias

1. E. Baker, *Anal. Chem.*, 2004, 76, 3285.
2. N. S. Lewis, *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 663.
3. Y. Wang, G. A. Sotzing, and R. A. Weiss, *Chem. Mater.* 2003, 15, 375.
4. S. M. Drew, D. E. Janzen, C. E. Buss, D. I. MacEwan, K. M. Dublin, and K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8414.
5. E. Segal, R. Tchoudakov, M. Narkis, A. Siegmman, *J. Mat. Sci.*, 39, 2004, 5673.
6. S. Srivastava, R. Tchoudakov, M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 2000, 1522.
7. J. R. Campanelli, C. Gorer, and T. L. Rose, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 2004, 1247.
8. J. M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites*, Hanser publishers, New York, 1991.
9. F. Gubbels, S. Blacher, and E. Vanlathem, *Macromolecules*, 28, 1995, 1559.
10. Y. Song, Q. Zheng, and X. S. Yi, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys.*, 42, 2004, 1212.