Regresa al Indice

ESPUMADO DE MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES.

C. Zepeda Sahagún, S. Estrada Núñez, D. Rodrigue[(b)], y R. González Núñez [(a)].*
[(a)]Departament of Chemical Engineering, University of Guadalajara,
Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451,Guadalajara, Jalisco, CP 44430, México.
[b]Department of chemical Engineering and CERSIM.
Laval University, Quebec, PQ, GIK 7P4, Canada.
Tel. (01) 33-36-50-34-01 ext.20. Fax. (01) 33-36-50-17-93.
E-Mail. rubenglz@cencar.udg.mx.

Resumen.

En este trabajo se realizó el estudio cinético, reológico y morfológico de las mezclas espumadas de PEAD/PP con un agente espumante (azodicarbonamida) y un acelerador (ZnO), el cual se utilizó para asegurar la completa descomposición de la azodicarbonamida (ACA). Se analizó el comportamiento cinético de la ACA, a diferentes concentraciones y temperaturas. Además se realizó el análisis de los parámetros cinéticos que intervienen en la reacción de la ACA. Otra parte de este estudio fue caracterizar las propiedades reológicas que presentan las mezclas espumadas de PEAD/PP. En el estudio morfológico se muestra la deformación que presentan las burbujas cuando son sometidas a diferentes relaciones de estirado, así como los parámetros utilizados para describir las deformaciones de las burbujas en función del numero capilar.

Introducción.

Durante las últimas décadas el estudio de los termoplásticos espumados a tomado gran importancia en aplicaciones comerciales. Las investigaciones en estos materiales se ha enfocado en el análisis de las relaciones entre la morfología de las celdas y las propiedades de las espumas [1]. La característica principal de estos materiales es tener celdas deformables (burbujas). Las espumas de polímeros son materiales con una matriz y un gas atrapado en la matriz [2]. Las espumas plásticas tienen características físicas que son importantes para algunas aplicaciones, por ejemplo; las espumas de celda abierta pueden utilizarse en aislamiento, o para obtener estructuras sin fallas, mientras que las espumas de celda cerrada no permiten absorber agua y pueden ser utilizados como materiales de flotación. Las mezclas poliméricas desarrolladas permiten incrementar el rango de aplicación, y para investigarlos es necesario saber la relación entre las condiciones de procesamiento y las propiedades físicas finales [3, 4]. En general, las mezclas de polímeros incompatibles muestran una gran actividad superficial. Las propiedades de superficie tienen grandes efectos sobre los mecanismos de cinética microcelular de las espumas [5]. Wan C. et. al. (2001) mostraron que una espuma de baja densidad con celdas de un tamaño pequeño pueden ser obtenidas al mezclar PET, PP, un compatibilizante y un coagente seguido del espumado mediante CO_2 en un extrusor de doble husillo. Como se esperaba las densidades de las mezclas de PET/PP producidas con el agente espumante químico fueron más altas [6,7].

Recientemente Dorundianu et. al. [2], prepararon espumas microcelulares con las mezclas de HDPE y PP en procesamiento por lote. Ellos produjeron espumas de celdas muy finas y más uniformes. Otro factor básico en la preparación de las espumas es la viscosidad en función de la temperatura. Donde existe un rango de operación determinado por la temperatura de fusión del polímero. El espumado óptimo ocurre después de este rango, colapsando las burbujas y el deterioro de las propiedades [8].

El tamaño, el tipo y la distribución de las celdas o burbujas que componen a la espuma pueden ser controlados con el tipo de extrusor, la relación entre la longitud y el diámetro del husillo, el tipo de dado y las condiciones de procesamiento, estos factores influencian en la estructura final del material.

Las mezclas de estos materiales a través de cualquiera de los procesos mencionados, brindarían al producto final ciertas características que son afectadas por su morfología [9].

En este trabajo se prepararon mezclas espumadas de PEAD y PP utilizando un agente espumante químico (ACA), para estudiar las relaciones entre el procesamiento y las propiedades reológicas del material producido. También se hizo el análisis de la morfología y la cinética de descomposición del agente espumante (usando un reómetro capilar). Finalmente se discute la correlación entre las propiedades reológicas y la cinética de descomposición con la morfología.

Experimentación.

Materiales.

Los materiales utilizados en este trabajo fueron polietileno de alta densidad (PEAD) PADMEX 6505 de PEMEX y polipropileno (PP) PRO-FAX 6331 de INDELPRO Grupo Petroquímico Alpek. La azodicarbonamida (ACA) y oxido de zinc (ZnO) de Electroquímica Mexicana S.A. de C.V. fueron utilizados para preparar las espumas por extrusión.

Espumado.

Un extrusor de husillo sencillo Haake modelo Rheomix 254 fue utilizado para hacer las mezclas espumadas. Las mezclas espumadas de PEAD y PP fueron preparadas con tres concentraciones de agente espumante 0.3, 0.4 y 0.5% en peso de ACA. Después las mezclas de PEAD y PP con 0.5% en peso de ACA y 0.1% en peso de ZnO fueron utilizadas para realizar el estudio cinético, reológico y morfológico.

Pruebas reológicas y de descomposición.

La reología de las mezclas fue obtenida en un reómetro capilar Rosand modelo Rh-2200. En este reómetro se obtuvo la descomposición del agente espumante a diferentes temperaturas, a 160°C, 175°C, 190°C and 200°C, utilizando dados cerrados y fijando el pistón a la misma posición (manteniendo un volumen constante), cuando ocurre la descomposición de la ACA la presión es registrada en función del tiempo.

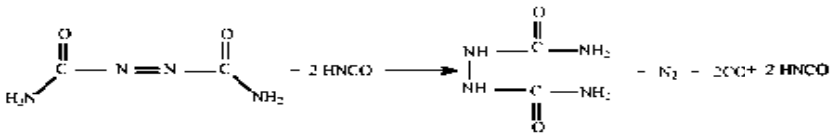
Análisis morfológico.

Un microscopio digital OLYMPUS MIC-D fue utilizado para medir las burbujas de las espumas producidas en las mezclas. Estas espumas fueron analizadas con el software Image-Pro Express versión 4.0, de Media Cybernetic.

Resultados.

En la figura 1 se muestra comportamiento de la ACA a diferentes temperaturas. En la curva de 160°C se ve que la ACA requiere de un tiempo de activación para iniciar la generación de los gases. Cuando la temperatura aumenta se nota que el tiempo requerido para la descomposición es menor, como es en el caso de la curva de descomposición a 200°C. Esta se lleva a cabo en los primeros minutos, alcanzando posteriormente valores asintóticos.

El comportamiento de la ACA es característico de las reacciones autocatalíticas, donde uno de los productos actúa como catalizador. Este comportamiento esta descrito por el siguiente mecanismo de reacción [10]



(1)

Regresa al Indice

En estas reacciones ha de existir inicialmente algo de producto para que transcurra la reacción. Empezando con una concentración pequeña de producto, observando cualitativamente que la velocidad aumentara a medida que se forme el producto [11]. Por consiguiente la ecuación cinética que representa este mecanismo es

$$\frac{dP_R}{dt} = kP_R(P_o - P_R) \tag{2}$$

Donde P_R es la presión del producto, k es la constante cinética y $P_{o,}$ es una constante que esta expresada como la diferencia de la presión de la ACA y la presión inicial del producto. El aumento en la concentración de ACA a 175°C incrementa la presión de descomposición.

En la Figura 2 se presenta la reología de las mezclas espumadas a 200°C. Estas espumas tienen el propio comportamiento pseudoplástico del PP y el PEAD (en el intervalo analizado), exhibiendo la disminución de la viscosidad (η) a medida que la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) aumenta. Además cuando se agrega el PP al PEAD la viscosidad de PEAD disminuye, debido a que existe una combinación de las viscosidades de los materiales puros.

En la figura 3 se muestra la gráfica de la deformación (DR) de las mezclas espumadas de PP y PEAD a 175°C. Cuando se aumenta la concentración de PP, las burbujas presentan deformaciones más grandes que las espumas que tienen bajas concentraciones de PP; asimismo, las deformaciones de las burbujas son más grandes cuando la concentración de PEAD incrementa [4,9].

En la figura 4 se observa la morfología de las burbujas obtenidas en la extrusora Haake a diferentes relaciones de estirado (DR). El estirado influye directamente en la deformación de las burbujas, siendo uno de los parámetros que determina la morfología en las mezclas espumadas. Además se ve que cuando la deformación (D) aumenta conforme la relación de estirado aumenta, produciendo burbujas más deformadas. Asimismo, este efecto hace que las burbujas choquen entre si y colapsen para formar burbujas más estiradas.

Conclusiones.

El control de la temperatura a la cual se desarrolle la descomposición de la ACA, demuestra que tiene un efecto importante sobre el avance de esta. Además la concentración de la ACA es muy importante en la producción de espumas, debido a que se puede generar una presión más alta, forzando a que los gases de la descomposición se difundan entre las fases poliméricas. La viscosidad presente tanto en las espumas como en los materiales precursores se tienen el mismo comportamiento. La morfología puede controlarse modificando las relaciones de estirado, las concentraciones de los polímeros y los factores mencionados.

Reconocimiento. Los autores agradecen a CONACYT por las becas otorgadas, así como el apoyo financiero mediante el convenio No. 42235-Y.

Bibliografía.

1.- Zhang Y., Ait-kadi A., Denis Rodrigue, Soc. Plast. Eng. Tech Papers 48, 1 (2002).
2.- Ramesh, N.S., D.H. Rasmussen and G.A. Campbell, Polym. Eng. Sci., 34:22, 1685 and 1698, (1994).
3.-Brent A. Strong, "Plastics, Materials and Processing" Prentice Hall. Second edition, 2000.
4.- González Núñez R., H. Padilla, D. De Kee, B.D. Favis, Polym. Bull., 46, 323, (2001).
5.- Doroudiani S., Park C. B., Kortschot M.T., Polym. Eng. Sci., 38(7), 1205 (1998),
6.- Xanthos M., Q. Zhang, A.S. Dey, Li, U. Yilmazer and M O'Shea, J. Cell. Plast. 34, 498 (2002).
7.- Lee M., C. Tzoganakis, C.B. Park, *Polym. Eng. Sci.*, 38(7), 1029 (1998).
8.- Kumar,V. and J.Weller, J. Eng. Ind., 116, 413 (1994).

Regresa al Indice

9.- Rodrigue, D., C. Woelfle and L.E. Daigneault, Proc. of the 3rd Int. Blowing Agents and Foaming Processes Conference 2001, Frankfurt, RAPRA, 22 (2001).
10.- Sempere A. Francisco J., Estudio de los procesos de retícula, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: Métodos cinéticos. Tesis Universidad de Alicante, 2002.
11.- Levenspiel Octave, Ingeniería de las Reacciones Químicas, Editorial Reverté, 2da Edición, Edición original Wiley and Sons. Inc. New York.

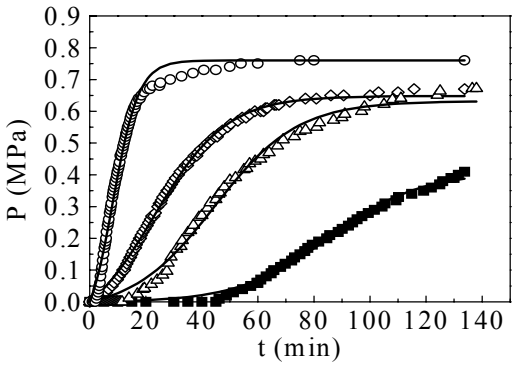


Figura1. Datos de presión contra tiempo de la azodicarbonamida (0.5%) en el PP: ⊡ 160°C, ρ170°C, ♬ 175°C, ⊠ 190°C, ⊠ 200°C y ▬ ecuación autocatalítica

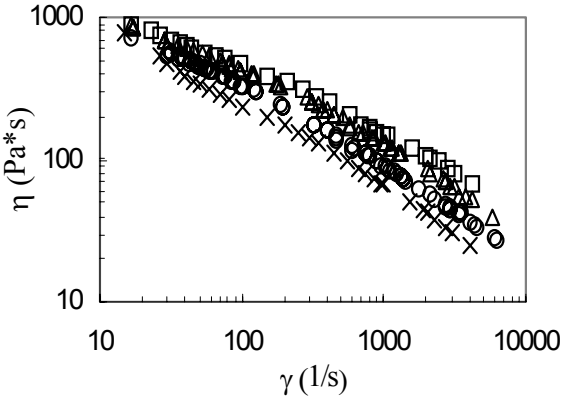


Figura 2. Viscosidad contra velocidad de corte para mezclas espumadas a 200°C: □ PEAD, ρ 90% PP, ○ 20%PP y ■ PP.

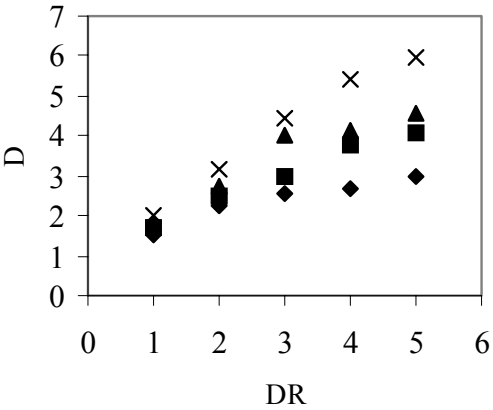
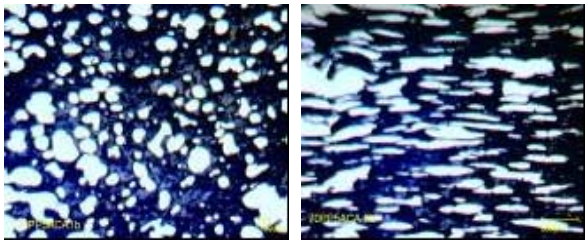


Figura 3. Deformación contra la relación de estirado para espumas a 175°C (0.5%ACA): ◆ PP, ■ 10%PP, π 30%PP y ☙ 50%PP



a) b)

Figura 4. Morfología de una mezcla 30% PEAD con 0.5% ACA espumado a diferentes DR: a) 1 y b) 5 (Fotos a 57x).