



DESARROLLO DE UN
SISTEMA DE MEDICIÓN
INLINE DE PROPIEDADES
ELÉCTRICAS EN LA
PRODUCCIÓN DE
PLÁSTICOS COMPUESTOS
CONDUCTORES

ENTREGABLE E2. Selección de los materiales
y definición de los compuestos.

Fecha de entrega: Abril 2017

INDICE

1. Introducción	3
2. Elección de los materiales termoplásticos.....	3
3. Elección de cargas Conductoras.	4
4. Definición de compuestos	9
5. Conclusiones.....	9
6. Desviaciones	10
3.1. Recursos Humanos empleados frente a previstos.	10
3.2. Medios técnicos empleados frente a previstos.....	10

Lista de Tablas

Tabla 1. Definición de combinaciones de polímero y carga.

Lista de figuras

Figura 1: Clasificación de los CNT según el número de capas. A) Pared simple (single-wall). B) Pared doble (double-wall). C) Pared múltiple (multi-wall). Extraída de ref.2.

Figura 2: Caracterización nanotubos de carbono multicapa NC7000 (Fuente: Nanocyl)

Figura 3: Propiedades del negro de humo ensaco 260G (Fuente Imerys).

1. Introducción

Siguiendo con el trabajo realizado en el paquete de trabajo 2 y teniendo en cuenta las conductividades eléctricas objetivo para cada empresa, se seleccionaron tanto los grados de matrices termoplásticas como las cargas conductoras para la validación del Sistema de medida en línea y cuyas combinaciones fueron destinadas a conseguir los requerimientos objetivo. En el presente paquete de trabajo, se han tenido en cuenta además los procesos de transformación para obtener los productos finales (inyección, extrusión de tubo y lámina e impresión 3D).

2. Elección de los materiales termoplásticos.

A la hora de seleccionar los grados para trabajar en el proyecto se tuvieron en cuenta tanto la tipología de matriz termoplástica seleccionadas en el paquete de trabajo 2 como lo procesos de transformación. La fluidez es una de las características fundamentales por la cuales se clasifican los grados de polímeros que irán posteriormente dirigidos a inyección o extrusión. Para los procesos de inyección se buscan índices de fluidez elevados para conseguir llenar los moldes más fácilmente, sobre todo cuando los espesores son finos y la longitud de la pieza es elevada. Por otro lado, en los procesos de extrusión, las fluideces requeridas son bajas. En este proceso toma mucha relevancia la resistencia en fundido del material ya que tiene que copiar el molde y permitir las calibraciones y estirado necesarios. En cuanto al proceso de impresión 3D, el primer paso es la extrusión de filamento, donde habrá que ajustar producción, temperatura de procesado, velocidad de giro de husillo, temperatura de boquilla, calibración y velocidad de bobinado. Después viene la propia impresión 3D, donde se tiene en cuenta el diámetro de la boquilla, la temperatura y velocidad de impresión, la temperatura de mesa, velocidad de relleno, flujo de material, densidad de relleno, altura de capa/calidad y tipo de adherencia. En este proceso, es crítico el enfriamiento del material, ya que la adherencia entre capas puede verse perjudicada por enfriamiento demasiado rápidos.

Debido a que las matrices termoplásticas seleccionadas en el paquete de trabajo 2, fueron el PC y el PP, se buscaron grados comerciales de estas matrices. Para la validación del sistema en línea se descartaron aquellas que fueran cargadas con fibras de vidrio, carga mineral o retardantes de llama. El motivo fue que se quería estudiar cómo afectaba tanto el porcentaje como la tipología de carga conductora a la matriz sin que apantallara la conductividad o perjudicara la procesabilidad ningún refuerzo o carga mineral.

Polycarbonato: se buscaron grados “general purpose” con fluideces alrededor de 20 g/10 min para que, al cargarlo con las partículas conductoras, la viscosidad siguiera siendo buena para un proceso de inyección. Los proveedores consultados fueron los siguientes:

- **Sabic**
- **Chi Mei Corporation**
- **Covestro (grados Makrolon)**

Debido a la alta fluidez del grado de la empresa Chi Mei (22 g/10 min) y a la disponibilidad que nos comunicó el distribuidor en Europa (Distrupol), se decide comprar el grado Wonderlite PC122 (ver ficha técnica adjunta).

Polipropileno: Se consultaron diferentes fabricantes de PP:

- **Albis**
- **Ducor Petrochemicals**
- **Repsol**
- **LyondellBasell**

Los grados de mayor fluidez disponibles en el mercado son polímeros para la obtención de fibras. De entre esta tipología, se decidió seleccionar un PP homopolímero, e igualmente que en el caso de PC con una elevada fluidez para que la reología final sirviera tanto para un proceso de extrusión como de inyección. Se selecciona el grado PP Ducor 1101S con un índice de fluidez de 25 g/10min (230°C/2.16 kg), un módulo elástico de 1500 MPa y una temperatura de fundido de 163°C.

3. Elección de cargas Conductoras.

Como se ha mostrado en el paquete de trabajo 2, las cargas carbonosas utilizadas en los compuestos conductores van desde nanotubos de carbono, grafitos, fibras de carbono y negros de humo (muy habitual para descarga electrostática) y cuando se requiere de propiedades de apantallamiento electromagnético, se combinan con fibras de acero.

Debido a experiencias previas, se seleccionan los **nanotubos de carbono multicapa** de Nanocyl (NC7000, ver figura 2) por sus propiedades, y lo que es más importante, su calidad y reproducibilidad, ya que no se desea introducir variables en el proceso que no permitan estudiar correctamente las correlaciones entre las medidas en línea y fuera de ella. El empleo de nanotubos de carbono (también denominados CNT, carbon nanotubes) en matrices poliméricas ha supuesto uno de los avances más considerables en el campo de los materiales compuestos debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas¹. Se ha llevado a cabo una gran cantidad de estudios enfocados en analizar cómo afectan las propiedades inherentes de los CNT a las propiedades de los polímeros que los contienen, dando lugar a resultados muy prometedores. Se ha demostrado que los compuestos polímero/CNT muestran una alta resistencia y rigidez, así como una destacada conductividad eléctrica presente a una baja concentración de CNT. Los nanotubos de carbono se originan a partir de láminas de grafeno que son enrolladas en forma de cilindros, compuestas por estructuras hexagonales de enlaces covalentes carbono-carbono. Estas nanoestructuras poseen una relación de aspecto longitud-diámetro de hasta $(1.32 \times 10^8):1$, por lo que son valores significativamente

¹] Pötschke, P., Bhattacharyya, A.R., Janke, A., "Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion", European Polymer Journal, vol. 40: pp. 137-148, 2004.

grandes con respecto a otros materiales². El diámetro del nanotubo es del orden de unos pocos nanómetros, mientras que su longitud puede llegar a ser hasta de 18 cm. Existen tres tipos de nanotubos de carbono dependiendo del número de láminas enrolladas cilíndricamente: de pared simple (single-wall), de pared doble (double-wall) y de pared múltiple (multi-wall)³, tal y como se observa en la Figura 1. De todos ellos, los más estudiados son los CNT de pared múltiple, también conocidos como MWCNT (multi-wall carbon nanotubes). Los MWCNT constan de varios cilindros concéntricos de diámetros que oscilan entre 5 y 50 nm, con una pequeña separación entre las capas de aproximadamente 0.34 nm. Estas microestructuras están envueltas alrededor de un hueco central en forma de tubo, el cual es común para todas las capas. Los MWCNT son los nanotubos más empleados en el desarrollo de materiales debido a su capacidad de producción a gran escala asumiendo unos costes relativamente bajos. Sin embargo, los MWCNT tienen propiedades inferiores en comparación con otros tipos de CNT debido a los defectos producidos tanto en las paredes como en la estructura de las láminas.

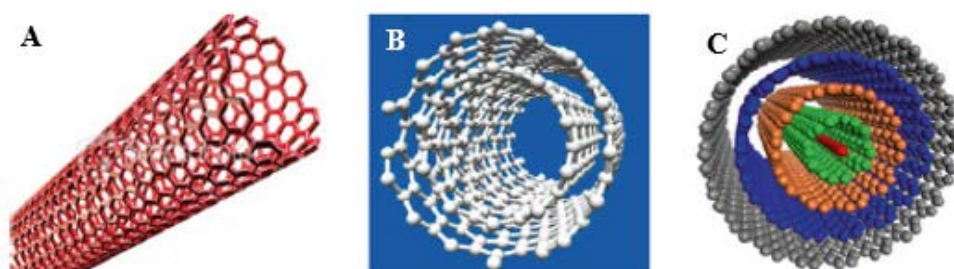


Figura 1. Clasificación de los CNT según el número de capas. A) Pared simple (single-wall). B) Pared doble (double-wall). C) Pared múltiple (multi-wall). Extraída de ref.2.

Para llevar a cabo la formación de nanocompuestos poliméricos se puede considerar un amplio rango de técnicas de procesamiento, siendo el proceso de compounding el método más empleado y estudiado⁴. En este contexto, el empleo efectivo de los nanotubos en la matriz polimérica depende principalmente de la capacidad de dispersar los nanotubos de manera homogénea en la matriz polimérica. Sin embargo, llevar a cabo este fenómeno resulta ser una tarea compleja debido a las interacciones intermoleculares de Van der Waals, lo que da lugar a la formación de agregados. Por ello, se ha llevado a cabo una serie de estudios con el objetivo de darle solución al problema de la dispersión de las nanocargas en diferentes tipos de matrices poliméricas, como es el caso del

² Kaushik, B.K., Majumder, M.K., "Carbon nanotube: properties and applications" en Carbon nanotube based VLSI interconnects: Analysis and design, Springer, 2015.

³ Pötschke, P., Bhattacharyya, A.R., Janke, A., Goering, H., "Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites", Composite Interfaces, vol. 10 (4-5): pp. 389-404, 2003.

⁴ Kasaliwal, G.R., Pegel, S., Gödel, A., Pötschke, P., Heinrich, G., "Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate", Polymer, vol. 51: pp.2708-2720, 2010.

poli carbonato^{5,6}, del poliestireno⁷, en poliamida 6⁸, en polipropileno⁹ y en blends de polifluoruro de vinilideno con policaprolactona¹⁰, entre otros.

El empleo del proceso de compounding para dispersar los nanotubos de carbono en una matriz polimérica consta de una primera etapa en la cual la masa de polímero fundido moja la superficie de la carga, y posteriormente, una segunda etapa donde las cargas se infiltran en la matriz polimérica. El esfuerzo de cizalla generado durante el proceso de mezcla dispersa la carga mediante fenómenos de ruptura (dispersión) y erosión, dando lugar a una disminución en el tamaño de los aglomerados, lo cual implicará un aumento de la eficiencia de la carga en la matriz polimérica. Posteriormente, estos aglomerados resultantes vuelven a experimentar el proceso de humectación e infiltración en la masa fundida de polímero hasta conseguir unos tamaños determinados, los cuales proporcionen unas propiedades específicas en el material^{11,12}.

Además del proceso de dispersión, la óptima combinación con el proceso de distribución de las nanocargas es uno de los factores más relevantes para conseguir un alto rendimiento de los CNT¹³. Por tanto, las condiciones de procesado del nanocompuesto influyen significativamente en el resultado de las propiedades del material compuesto, especialmente en la capacidad conductora que adquiere el polímero al cargarse con CNT. Además de estos factores, la relación de aspecto de los nanotubos de carbono también juega un papel importante para la formación de una red conductora en la matriz polimérica. Sin embargo, la determinación exacta de la longitud de los nanotubos de carbono es una ardua tarea debido a la dificultad de individualizar los nanotubos después de haber sido sometidos al proceso de compounding. Con todo ello, para analizar la capacidad de conducción del nanocompuesto es importante conocer cuál es el valor umbral de percolación. Por debajo de este límite, el polímero se comporta como un aislante, mientras que por encima de este valor el polímero adquiere la capacidad de

⁵ Pötschke, P., Bhattacharyya, A.R., Alig, I., Dudkin, S.M., Leonhardt, A., Täschner, C., Ritschel, M., Roth, S., Hornbostel, B., Cech, J., "Dispersion of carbon nanotubes into thermoplastic polymers using melt mixing", en *Electronic properties of synthetic nanostructures*, H. Kuzmany et al., American Institute of Physics, 2004.

⁶ Pegel, S., Pötschke, P., Petzold, G., Alig, I., Dudkin, S.M., Lellinger, D., "Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts", *Polymer*, vol. 49: pp. 974-984, 2008.

⁷ Yan, Y., Cui, J., Pötschke, P., Voit, B., "Dispersion of pristine single-walled carbon nanotubes using pyrene-capped polystyrene and its application for preparation of polystyrene matrix composites", *Carbon*, vol. 48: pp. 2603-2612, 2010.

⁸ Mahmood, N., Islam, M., Hameed, A., Saeed, S., "Polyamide 6/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites with modified morphology and thermal properties", *Polymers*, vol. 5: pp. 1380-1391, 2013.

⁹ Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M.F., Claes, M., Dupin, G., Krawczak, P., "Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition", *Polymer Letters*, vol. 2 (10): pp. 735-745, 2008.

¹⁰ Li, L., Ruan, W-H., Zhang, M-Q., Rong, M-Z., "Studies on the selective localization of multi-walled carbon nanotubes in blends of poly(vinylidene fluoride) and polycaprolactone", *Polymer Letters*, vol. 9 (1): pp. 77-83, 2015.

¹¹ Kasaliwal, G.R., Pegel, S., Göldel, A., Pötschke, P., Heinrich, G., "Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate", *Polymer*, vol. 51: pp.2708-2720, 2010.

¹² Pötschke, P., Bhattacharyya, A.R., Alig, I., Dudkin, S.M., Leonhardt, A., Täschner, C., Ritschel, M., Roth, S., Hornbostel, B., Cech, J., "Dispersion of carbon nanotubes into thermoplastic polymers using melt mixing", en *Electronic properties of synthetic nanostructures*, H. Kuzmany et al., American Institute of Physics, 2004.

¹³ Krause, B., Petzold, G., Pegel, S., Pötschke, P., "Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers", *Carbon*, vol. 47: pp. 602-612, 2009.

conducir eléctricamente. A partir de ello, se ha llevado a cabo una serie de estudios en los que se analiza el fenómeno de la percolación como indicativo de la capacidad conductora del material bajo determinadas condiciones^{14,15}

Specific characterization of NC7000™

PROPERTIES	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average diameter	10 ⁻⁹ m	9.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Average length	µm	1.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Carbon purity	%	90	Thermogravimetric analysis (TGA)
Transition Metal oxide	%	< 1%	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
Amorphous carbon	-	*	High resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
Surface Area	m ² /g	250-300	BET surface area analysis
Volume resistivity	Ω.cm	10 ⁻⁴	Internal test method (resistivity on powder)

*Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

Figura 2. Caracterización nanotubos de carbono multicapa NC7000 (Fuente: Nanocyl)

Además, se selecciona un **negro de humo** de la empresa Imerys, en concreto uno de los grados denominados Ensaco 260 (ver figura 3). Dicho grado, posee también una alta reproducibilidad y alta conductividad eléctrica, además de elevada resistencia a la cizalla y facilidad de dispersión.

El negro de humo (también conocido como CB, carbon black) es un material inorgánico formado por la combustión incompleta o por la descomposición térmica de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Por lo general, se utiliza como agente de refuerzo en productos de caucho, aumentando las propiedades físicas y mecánicas del compuesto, así como el rendimiento del procesado de los materiales¹⁶. Teniendo en cuenta sus características más importantes, el negro de humo puede aumentar la dureza y la resistencia a fatiga, a tracción, al desgarro y al desgaste mecánico¹⁷. Además, tiene la capacidad de absorber la radiación UV y tiene unas propiedades excelentes para actuar como

¹⁴ Pillai, P.K.C., Narula, G.K., Tripathi, A.K., "Electrical conduction of polycarbonate/polypropylene blend", Acta Polymerica, vol. 35 (12): pp. 749-750, 1984.

¹⁵ Krause, B., Villmow, T., Boldt, R., Mende, M., Petzold, G., Pötschke, P., "Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites", Composites Science and Technology, vol. 71: pp. 1145-1153, 2011.

¹⁶ Maiti, M., Sadhu, S., Bhowmick, A.K., "Effect of carbon black on properties of rubber nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 96: pp. 443-451, 2005.

¹⁷ Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M., Stavrev, S.Y., Docoslis, A., Vassiliou, A., Bikiaris, D.N., "Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites", Thermochemica Acta, vol. 465: pp. 6-17, 2007.

pigmento. Debido a ello, el empleo de negro de humo en la formación de nanocompuestos de matriz polimérica es una de sus aplicaciones más relevantes¹⁸.

Estos materiales adquieren propiedades conductoras de electricidad, pudiendo emplearse en aplicaciones como equipamientos eléctricos, apantallamiento de interferencias electromagnéticas y disipadores eléctricos¹⁹.

El negro de humo se ha estado empleando en diversos estudios por su bajo precio y su elevado rendimiento²⁰.

PROPERTY	ENSACO® 150G	ENSACO® 210G	ENSACO® 250G	ENSACO® 260G	ENSACO® 350G
Form	Granules (*)	Granules	Granules (*)	Granules	Granules
BET nitrogen surface area (m ² /g)	50	55	65	70	770
OAN oil absorption (ml/100 g)	165	155	190	190	320
Conductivity	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●●●●
Dispersibility	●●●●●○○	●●●●●○○	●●●●●○○	●●●●●○○	●●○○○○○
Purity	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○
Water absorption	very low	very low	very low	very low	high
Surface smoothness	●●●●●●●	●●●●●●●	●●●●●●●	●●●●●●●	●●●●○○○
Electrical/mechanical properties balance	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●●●●	●●●●○○○
Resistance to shear	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●○○○	●●●●●●●	●●●●○○○
Comments to application domains	MRG (mechanical rubber goods)	Easy strippable insulation shields		All polymers	

Figura 3. Propiedades del negro de humo ensaco 260G (Fuente Imerys).

¹⁸] Wu, T-M., Cheng, J-C., “Morphology and electrical properties of carbon-black-filled poly(ε-caprolactone)/poly(vinyl butyral) nanocomposites”, Journal of Applied Polymer Science, vol.88: pp. 1022-1031, 2003.

¹⁹ Zhang, W., Blackburn, R.S., Dehghani-Sanij, A.A., “Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites”, Journal of Materials Science, vol. 42: pp. 7861-7865, 2007

²⁰ Chodák, I., Omastová, M., Pionteck, J., “Relation between electrical and mechanical properties of conducting polymer composites”, Journal of Applied Polymer Science, vol. 82 (8): pp. 1903-1906, 2001.

4. Definición de compuestos

La selección previa de los compuestos a procesar se detalla en la tabla 1. Se determina unos rangos de porcentajes de partículas que serán ajustados en el paquete de trabajo 5 en función del umbral de percolación (límite a partir del cual el polímero pasa de ser aislante a conducir la electricidad). De este modo se obtendrá un rango de conductividades que puede cubrir diferentes aplicaciones en función de los requerimientos de las empresas.

Tabla 1. Definición de combinaciones de polímero y carga

	Polímero	Tipo de carga	Rango de porcentajes
Combinación 1	PC	NTC	02-1,2 %
Combinación 2	PC	NH	6-15 %
Combinación 3	PP	NTC	1-5 %
Combinación 4	PP	NH	5-20%

Se prevén tiempos largos de toma de datos para cada compuesto para poder validar adecuadamente el sistema de medida por tanto se considera más relevante disminuir las combinaciones y poder trabajar en las condiciones de procesado realizando las combinaciones de parámetros que se consideren de mayor interés y ver el efecto en la respuesta de la resistencia en línea.

Se trabajará en el paquete de trabajo 5, en dos vías, introduciendo las partículas en polvo o a través de un concentrado (masterbatch) para poder estudiar la influencia de la ruta de procesado en cada caso.

5. Conclusiones.

Para los experimentales se decide seleccionar una matriz polar, como el policarbonato, y una apolar como el polipropileno. En cuanto a las cargas carbonosas, se seleccionan los nanotubos por su alta conductividad y el negro de humo como carga más asequible en cuanto a precio, aunque si que es cierto que para la validación del sistema se escoge un grado con mayor conductividad que los que se suelen utilizar habitualmente. Realizando variaciones en las concentraciones, los parámetros de procesado y el método de introducción de las partículas se pretende establecer correlaciones entre las medidas en línea y fuera de línea (sobre probeta) y establecer los límites de medida para dichas combinaciones.

6. Desviaciones

3.1. Recursos Humanos empleados frente a previstos.

Sin desviaciones

3.2. Medios técnicos empleados frente a previstos.

Sin desviaciones