

UNIVERSITAT JAUME·I

Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

***Materials Nanocompuestos Basados
en Polietileno y Filosilicatos
Laminares Obtenidos por Mezclado en
Fundido. Estructura y Propiedades***

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
M^a Pilar Villanueva Redón

Dirigida por:
Dr. Enrique Giménez Torres
Dr. José María Lagarón Cabello

Castellón, Febrero de 2009

UNIVERSITAT JAUME I

Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño

Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

***Materials Nanocompuestos Basados
en Polietileno y Filosilicatos
Laminares Obtenidos por Mezclado en
Fundido. Estructura y Propiedades***

Memoria presentada por:

M^a PILAR VILLANUEVA REDÓN

Para optar al grado de doctor

Castellón, Febrero de 2009

Después de un tiempo,
uno aprende la sutil diferencia
entre sostener una mano
y encadenar un alma,

...

y uno empieza a aceptar sus derrotas
con la cabeza alta y los ojos abiertos
y uno aprende a construir
todos sus caminos en el hoy,
porque el terreno de mañana
es demasiado inseguro para planes...
y los futuros tienen una forma de
caerse en la mitad.

Y después de un tiempo
uno aprende que si es demasiado,
hasta el calorcito del sol quema.

Así que uno planta su propio jardín
y decora su propia alma,
en lugar de esperar a que alguien le traiga flores.

Y uno aprende que realmente puede aguantar,
que uno realmente es fuerte,
que uno realmente vale,
y uno aprende y aprende...

Y con cada día uno aprende.

Jorge Luis Borges

Resumen.....	i
Agradecimientos.....	iii
Publicaciones, contribuciones a congresos y patentes	v
Abreviaciones	vii

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes	3
1.2. Planteamiento del problema	5
1.3. Objetivos del trabajo.....	7
1.4. Planificación de la investigación.....	9
1.4.1. Fase I: Estudio de nanocompuestos LDPE/arcillas organomodificadas	9
1.4.2. Fase II: Estudio de nanocompuestos basados en compatibilizadores y arcillas organomodificadas	10
1.4.3. Fase III: Estudio de nanocompuestos de LDPE basados en masterbatches o concentrados	11
1.4.4. Fase IV: Desarrollo de nanocompuestos LDPE/arcilla por extrusión.....	12
1.4.5. Fase V: Conclusiones	13
1.5. Justificación de la investigación	15
Referencias bibliográficas	17

CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE

2.1. Polietileno.....	23
2.1.1. Estructura química	23
2.1.2. Estructura física.....	25
2.1.3. Propiedades físicas	26
2.1.3.1. Generalidades	26
2.1.3.2. Propiedades mecánicas	28
2.1.3.3. Estabilidad térmica y oxidación	31
2.1.3.4. Permeabilidad	33
2.1.3.5. Propiedades eléctricas	34
2.1.3.6. Solubilidad	34
2.1.4. Usos y aplicaciones.....	35

2.2. Arcillas	37
2.2.1. Generalidades.....	37
2.2.2. Montmorillonita	39
2.2.3. Caolinita	42
2.3. Nanocompuestos polímero/arcilla.....	44
2.3.1. Introducción	44
2.3.2. Tipos de morfologías	45
2.3.3. Obtención de nanocompuestos	46
2.4. Desarrollo de nanocompuestos polietileno/arcilla por mezclado en fundido	49
2.4.1. Generalidades.....	49
2.4.2. Factores que afectan a la dispersión de la arcilla mediante el mezclado en fundido	51
2.4.3. Particularidades en la elaboración de nanocompuestos polietileno/arcilla	56
2.4.4. Elaboración de nanocompuestos de polietileno compatibilizados.....	62
2.4.5. Efecto de la adición de nanocargas laminares en las propiedades del polietileno	
2.4.5.1 <i>Propiedades mecánicas</i>	64
2.4.5.2 <i>Propiedades térmicas</i>	73
2.4.5.3 <i>Propiedades de resistencia al fuego</i>	76
2.4.5.4 <i>Propiedades barrera</i>	79
2.4.5.5 <i>Propiedades reológicas</i>	89
Referencias bibliográficas	90

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Descripción de los materiales	103
3.1.1. Matrices poliméricas.....	103
3.1.1.1. <i>Polietileno de baja densidad (LDPE)</i>	103
3.1.1.2. <i>Polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEMA)</i>	104
3.1.1.3. <i>Copolímero de etileno y ácido acrílico (PEAA)</i>	104
3.1.1.4. <i>Ionómero</i>	105
3.1.1.5. <i>Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)</i>	106
3.1.2. Arcillas.....	107
3.1.3. Masterbatches.....	107
3.2. Obtención de los nanocompuestos	108

3.2.1. Acondicionamiento de los materiales	108
3.2.2 Rutas de obtención de los nanocompuestos	108
3.2.2.1. Mezclado en fundido en mezclador	108
3.2.2.2. Mezclado en fundido en extrusora	110
3.2.3. Conformado de muestras mediante compresión desde el fundido	112
3.3. Técnicas experimentales.....	108
3.3.1. Análisis reológico.....	114
3.3.1.1. Reometría capilar	115
3.3.1.2. Reometría rotacional	122
3.3.2. Análisis morfológico.....	123
3.3.2.1. Difracción de rayos-X a ángulos altos (WAXS)	123
3.3.2.2. Microscopía óptica (MO)	127
3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	128
3.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	131
3.3.3. Propiedades físicas	132
3.3.3.1. Comportamiento mecánico	132
3.3.3.1.1. Ensayos de esfuerzo-deformación	132
3.3.3.1.2. Ensayos dinamomecánicos (DMA)	135
3.3.3.2. Propiedades térmicas	137
3.3.3.2.1. Ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	137
3.3.3.2.2. Ensayos de degradación	139
3.3.3.2.2.1. Termogravimetría (TGA)	139
3.3.3.2.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	140
3.3.3.2.2.3. Colorimetría	142
3.3.3.3. Propiedades de transporte	145
3.3.4. Análisis de la composición química de las arcillas	146
3.3.4.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)	147
Referencias bibliográficas	149

CAPÍTULO 4: NANOCOMPUESTOS LDPE/ARCILLAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE OBTENIDOS POR MEZCLADO EN FUNDIDO

4.1 Introducción.....	153
4.2. Preparación de los nanocompuestos	154
4.3. Caracterización de las arcillas.....	156
4.3.1. Arcilla montmorillonita organomodificada (Cloisite®20A).....	156
4.3.2. Arcilla caolinita organomodificada (Nanobioter®D14)	159

4.4. Estudio de la dispersión de arcillas montmorilloníticas y caoliníticas organomodificadas en LDPE	162
4.4.1. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos-X a ángulos altos (WAXS)	162
4.4.2. Análisis de los nanocompuestos mediante microscopía electrónica.....	165
4.5. Efecto de la naturaleza de la arcilla en las propiedades del polietileno.....	171
4.5.1. Propiedades térmicas	171
4.5.1.1. Estudio de la cristalinidad	171
4.5.1.2. Estudio de la estabilidad térmica	172
4.5.2. Propiedades mecánicas	178
4.5.3. Propiedades de transporte.....	182
4.6. Conclusiones.....	184
Referencias bibliográficas.....	185

CAPÍTULO 5: NANOCOMPUESTOS BASADOS EN COMPATIBILIZADORES DE POLIOLEFINAS Y ARCILLAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE OBTENIDOS POR MEZCLADO EN FUNDIDO

5.1. Introducción.....	191
5.2. Preparación de los nanocompuestos	193
5.3. Estudio de la dispersión de arcillas montmorilloníticas y caoliníticas organomodificadas en distintas matrices de compatibilizadores	195
5.3.1. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos-X a ángulos altos (WAXS)	196
5.3.2. Análisis de los nanocompuestos mediante microscopía óptica y electrónica	200
5.4. Selección del tipo de compatibilizador	206
5.4.1. Propiedades mecánicas	207
5.4.2. Propiedades térmicas	212
5.5.2.1. Estudio de la cristalinidad	212
5.5.2.2. Estudio de la estabilidad térmica	215
5.4.3. Propiedades de transporte.....	218
5.5. Conclusiones.....	220
Referencias bibliográficas	

CAPÍTULO 6: NANOCOMPUESTOS DE LDPE DESARROLLADOS MEDIANTE MASTERBATCH

6.1. Introducción.....	225
6.2. Caracterización de las arcillas.....	228
6.2.1. Arcilla montmorillonita natural (Nanobioter®AEO)	228
6.2.2. Arcilla caolinita natural (Nanobioter®DO)	229
6.3. Análisis morfológico de los sistemas LDPE/masterbatches	234
6.3.1. Caracterización de los masterbatches.....	234
6.3.2. Sistema LDPE/MB-K.....	236
6.3.3. Sistema LDPE/MB-MMT.....	239
6.4. Propiedades térmicas.....	242
6.4.1. Estudio de la estabilidad térmica	242
6.4.2. Estudio de la cristalinidad.....	245
6.4.3. Estudio de las propiedades dinamomecánicas	246
6.5. Propiedades mecánicas.....	248
6.6. Propiedades de transporte	251
6.7. Efecto del contenido de arcilla.....	252
6.8. Modelización teórica de las propiedades mecánicas.....	262
6.8.1. Introducción.....	258
6.8.2. Modelización teórica en nanocompuestos de caolinita	262
6.8.2.1. Módulo elástico	262
6.8.2.2. Esfuerzo de fluencia	266
6.9. Conclusiones.....	270
Referencias bibliográficas.....	273

CAPÍTULO 7: DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS LDPE/ARCILLA POR EXTRUSIÓN

7.1. Introducción.....	279
7.2. Aspectos básicos de la extrusión de polímeros.....	280
7.3. Caracterización de las arcillas.....	283
7.3.1. Arcilla montmorillonita organomodificada (Nanobioter®AE21).....	283
7.4. Procesado de nanocompuestos por extrusión.....	285
7.4.1. Método de preparación	285

7.4.2. Parámetros experimentales del procesado	290
7.4.2.1. Variaciones del perfil de temperaturas y del par	290
7.4.2.2. Variaciones de la presión en fundido	292
7.5. Caracterización de las propiedades de los nanocompuestos	
extruidos	294
7.5.1. Estudio de la degradación.....	295
7.5.2. Estudio de la morfología	298
7.5.2.1. Evaluación de la morfología mediante difracción de rayos-X	298
7.5.2.2. Evaluación de la dispersión de la arcilla mediante técnicas	
Microscópicas	300
7.5.2.2.1. Efecto de la configuración de husillos	301
7.5.2.2.2. Efecto de la adición de compatibilizador	303
7.5.2.2.3. Efecto de la naturaleza de la arcilla	306
7.5.3. Estudio reológico.....	307
7.5.3.1. Viscosidad aparente	308
7.5.3.2. Viscosidad compleja	312
7.5.3.3. Viscosidad elongacional	313
7.5.3.4. Resistencia en fundido	315
7.5.4. Propiedades térmicas	320
7.5.4.1. Estabilidad térmica de los nanocompuestos en condiciones inertes	320
7.5.4.2. Estabilidad térmica de los nanocompuestos en condiciones	
termooxidativas	321
7.5.5. Propiedades mecánicas	322
7.5.6. Propiedades de transporte.....	324
7.6. Comparación entre propiedades de nanocompuestos mezclados y	
nanocompuestos extruidos.....	325
7.7. Conclusiones.....	329
Referencias bibliográficas.....	332

CAPÍTULO 8: ANÁLISIS DE LA DISPERSIÓN DE ARCILLAS MEDIANTE ULTRASONIDOS

8.1. Introducción.....	339
8.2. Aplicación de la técnica de ultrasonidos en sistemas poliméricos	340
8.2.1. Ultrasonidos de alta energía.....	341
8.2.2. Ultrasonidos de baja energía.....	343
8.2.2.1. Aspectos básicos de la técnica de ultrasonidos	344
8.2.2.2. Montaje experimental	349

8.3. Análisis de la dispersión de arcilla en nanocompuestos de LDPE mediante ondas ultrasónicas.....	350
8.3.1. Efecto de la adición de arcilla sobre el tiempo de tránsito.....	352
8.3.2. Efecto de la adición de arcilla sobre la atenuación de la onda transmitida.....	355
8.3.3. Efecto de la adición de arcilla sobre la altura máxima de la onda transmitida.....	358
8.4. Conclusiones.....	361

Referencias bibliográficas

CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

9.1. Conclusiones.....	367
9.2. Trabajos futuros.....	371

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es desarrollar nanocompuestos de LDPE/arcilla mediante mezclado en fundido con mejoras en propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases o aromas que permitan incrementar las posibilidades de aplicación del polietileno en diversos sectores. Para ello se han empleado arcillas de distinta naturaleza: de tipo caolinítico (una no organomodificada –*Nanobioter*[®] *D0*– y otra modificada –*Nanobioter*[®] *D14*–) y de tipo montmorillonítico (una no organomodificada –*Nanobioter*[®] *AE0*– y otras dos modificadas –*Nanobioter*[®] *AE21* y *Cloisite*[®] *20A*–). Asimismo se han empleado también dos *masterbatches*: uno desarrollado a partir de caolinita (*Nanobioter*[®] *D240B*) y otro con montmorillonita (*Nanobioter*[®] *AE435*).

La investigación llevada a cabo se ha dividido en diferentes fases con el objetivo de evaluar la influencia del tipo de arcilla, la interacción compatibilizador-arcilla, el efecto del método utilizado para añadir la arcilla (adición directa de arcilla modificada o no modificada en forma de polvo, y adición de arcilla en forma de *masterbatch*) y la influencia del equipo de mezclado utilizado (mezclador interno o extrusora de doble husillo) sobre el grado de mejora en las propiedades finales del material con un bajo contenido de arcilla.

Los estudios preliminares realizados sobre nanocompuestos obtenidos en un mezclador de laboratorio (pruebas de laboratorio), indican que el mezclado directo de LDPE con arcillas organomodificadas o sin modificar orgánicamente da lugar a la formación de estructuras agregadas-intercaladas. En estos casos se obtienen ligeras mejoras sobre las propiedades del polietileno, sin embargo se observa que las organoarcillas pueden causar problemas de degradación (por su baja estabilidad térmica) y de adhesión entre la matriz y la arcilla creando caminos preferenciales a la difusión de oxígeno. La exfoliación prácticamente completa de estas nanocargas añadidas de forma directa sólo es posible cuando se dispersan las arcillas organomodificadas en una matriz polimérica con grupos polares (p.e. PEMA o ionómero). En cambio, en esta tesis se observa que no es necesario conseguir una estructura con un alto grado de exfoliación para

obtener un considerable incremento en las propiedades finales. El nanocompuesto con un 7% de caolinita obtenido a partir de la dilución de un *masterbatch*, muestra un incremento de la rigidez del 62%, un aumento de 45°C de la temperatura de degradación en condiciones termo-oxidativas y una reducción en la permeabilidad a oxígeno del 31%, debido a la buena dispersión de la arcilla en tactoides de tamaño nanométrico y a la buena estabilidad térmica del *masterbatch*.

El estudio realizado sobre las muestras de nanocompuestos extruidas indica que el tipo de configuración de husillo es de especial importancia para favorecer la rotura/dispersión de los agregados de arcilla. Unas condiciones de cizalla-temperatura-tiempo de procesado demasiado agresivas inciden en una degradación de la arcilla de tipo montmorillonítico, siendo esta degradación perjudicial para las propiedades mecánicas del sólido y del fundido, entre otras propiedades. En cambio, el nanocompuesto con caolinita extruido a partir de un *masterbatch* presenta un mejor balance de estructura-propiedades en comparación a los sistemas de arcilla montmorillonita con o sin compatibilizador.

Finalmente, quisiera remarcar que el reto de esta tesis ha sido el desarrollar nanocompuestos de polietileno mediante la utilización de arcillas caoliníticas, filosilicato laminar que hasta ahora no ha sido utilizado para la investigación en nanocompuestos de poliolefinas. A pesar de la dificultad que presenta la caolinita para su modificación y para su dispersión en este tipo de matrices poliméricas, en este trabajo se ha obtenido una ruta mediante la cual es posible conseguir un balance óptimo entre la morfología, las propiedades finales (mecánicas-térmicas-barrera) y el coste final del producto. Los buenos resultados obtenidos han sido posible gracias al procedimiento desarrollo para preparar un nuevo *masterbatch*, del cual se ha obtenido una patente.

AGRADECIMIENTOS

A lo largo del periodo durante el cual he realizado esta Tesis Doctoral he estado trabajando y colaborando con todo un grupo de personas las cuales han aportado su labor y ayuda para que este trabajo haya sido posible. A todos ellos, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento.

En primer lugar, quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento a **Quique** por la confianza que depositó en mi al ofrecerme la posibilidad de empezar esta tesis doctoral, por todo su tiempo y dedicación, su ayuda, sus consejos y sus explicaciones, su “paciencia” y porque además de ser mi director de tesis ha sido un compañero y un amigo. Del mismo modo quisiera agradecer a **Chema** por su co-dirección en esta tesis doctoral y por toda la ayuda que me ha prestado para guiarme en esta tesis, por sus comentarios científicos y por todo su ánimo.

También quisiera mostrar mi agradecimiento a mis ex-compañeros de despacho: a **Santi** por su amistad, por los buenos momentos compartidos y por sus palabras en algunos momentos “de bajón”, y especialmente a **Lluisot** por su amistad, por toda su ayuda durante estos años y al cual le debo agradecer principalmente que me iniciara en esta tesis.

También quisiera agradecer a mis compañeros del **Área de Materiales** y del Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño, por su apoyo en algunas de las tareas realizadas a lo largo de estos años. Muy especialmente a **Pepe** y a **Raquel**, por su incondicional ayuda, colaboración, consejos y por todo su cariño, sin duda ellos han contribuido a que el trabajo realizado en los laboratorios haya sido más ameno y divertido.

Quiero también dar las gracias a todos los becarios que a lo largo de estos años han pasado por el Área de Materiales y han colaborado en los trabajos experimentales de esta tesis. En especial a **Fani**, una persona excepcional, que aún después de su paso por nuestro grupo siguió prestándome su ayuda de manera incondicional.

También deseo expresar mi agradecimiento a los compañeros de **IATA**, y en especial a **Lola**, por su ayuda y por los buenos momentos convividos durante los congresos.

A los técnicos del **Servicio Central de Instrumentación Científica** (SCIC) quiero expresar igualmente mi agradecimiento por su apoyo experimental.

A la empresa **NanoBioMatters** mi gratitud por suministrarme los materiales para que este tesis se llevara a cabo.

También quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al **Interdisciplinary Research Center (IRC) in Polymer Science** de la Universidad de Bradford, aunque especialmente a **Adrian Kelly** por la supervisión y la colaboración prestada para el desarrollo de parte de esta tesis y a **Phil Coates** por darme la oportunidad de realizar mi estancia en Inglaterra y permitirme el uso de los equipos necesarios.

Finalmente, quiero reconocer mi agradecimiento a mis amigos y a mi familia por estar a mi lado y por tener tanta paciencia, sobre todo a Juanito por aguantarme durante estos años, aún en los momentos más difíciles.

PUBLICACIONES, CONTRIBUCIONES Y PATENTES

Los resultados obtenidos como fruto de la presente investigación han sido presentados en diferentes artículos, congresos, y en una patente, o bien se están preparando para su publicación:

ARTÍCULOS:

- *Estado Actual de la Tecnología de los Nanocompuestos Polietileno/arcilla*. Revista de Plásticos Modernos, vol 94, num. 615 (Septiembre 2007)
- *Study of the Dispersion of Nanoclays in a LDPE Matrix Using Microscopy and In-Process Ultrasonic Monitoring*, Polymer Testing, aceptado
- *Comparative Study of Nanocomposites of Polyolefin Compatibilizers Containing Kaolinite and Montmorillonite Organoclays*, Journal of Applied Polymer and Science, en fase de revisión
- *Development of Novel LDPE Nanocomposites*, Journal of Plastics Technology, en fase de revisión

CONGRESOS:

- *Nanocomposites of Polyethylene Compatibilizers with Kaolinite and Montmorillonite*, 9th European Symposium 2007 on Polymer Blends en Palermo (Italia). ISBN: 978-88-95272-19-1
- *Morfología y Propiedades de Nanocompuestos de LDPE con Arcilla Caolinita*, X Reunión del Grupo Especializado de Polímeros, (GEP2007), Sevilla (España)
- *Análisis de la Dispersión de Nanocargas Laminares en Nanocompuestos de Polietileno mediante la Aplicación y Monitorización de Ondas Ultrasonicas*, IV Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros (JIP2008) en Peñíscola (Castellón, España). ISBN: 978-84-8021-673-9

PATENTES:

Se ha obtenido también una patente en colaboración con la empresa NanoBioMatters S.L. de Paterna (Valencia, España).

- **Título:** *Materiales Nanocompuestos de Matriz Polimérica con Propiedades Mecánicas y Barrera Mejoradas y Procedimiento para su Obtención*
- **Nº de solicitud de patente:** *2008 02035*
- **Inventores:** *Enrique Giménez Torres, José María Lagarón Cabello, M^a Pilar Villanueva Redón*

ABREVIACIONES

BOPP	polipropileno biorientado
CEC	capacidad de intercambio catiónico
CLTE	coeficiente de expansión térmica lineal
DMA	análisis dinamomecánico
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTG	derivada de la pérdida de masa
EVA	copolímero de etileno y acetato de vinilo
EVOH	copolímero de etileno y alcohol vinílico
FRX	fluorescencia de rayos-X
FTIR	infrarrojo por transformada de Fourier
HDPE	polietileno de alta densidad
HDPE-MA	polietileno de alta densidad funcionalizado con anhídrido maleico
HDT	temperatura de distorsión al calor
HPMC	hidroxipropil-metil celulosa
HRR	velocidad de liberación de calor
K	caolinita
L/D	relación entre longitud y diámetro de la extrusora
L/W	relación de aspecto de los tactoides de arcilla
LLDPE	polietileno lineal de baja densidad
LLDPE-MA	polietileno lineal de baja densidad funcionalizado con anhídrido maleico.
LDPE	polietileno de baja densidad
MA	anhídrido maleico
MB-K	masterbatch de caolinita
MB-MMT	masterbatch de montmorillonita
MDPE	polietileno de densidad media
MMT	montmorillonita

MO	microscopía óptica
mPE	polietileno metalocénico
oK	organocaolinita
oMMT	organomontmorillonita
OTR	velocidad de transmisión de oxígeno
OxPE	polietileno oxidado
PA	poliamida
PAN	poliacrilonitrilo
PANI	polianilina
PDDA	polidimetil dialilamonio
PE	polietileno
PEAA	copolímero de etileno y ácido acrílico
PE-r-VOH	copolímero aleatorio polietileno-vinil alcohol
PE-b-PEG	copolímero de bloque polietileno-polietilenglicol
PE-r-MAA	copolímero aleatorio de polietileno-ácido metacrílico
PEMA	polietileno funcionalizado con anhídrido maleico
PEG	polietilenglicol
PEO	óxido de polietileno
PEoLV	cera poliolefínica oxidada de baja viscosidad
PET	polietileno tereftalato
PHB	polihidroxibutirato
PK	policetona
PHRR	pico de velocidad de liberación de calor
PLA	ácido poliláctico
PMMA	poli-metil metacrilato
PP	polipropileno
PPC	pérdida por calcinación
PPMA	polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico

PS	poliestireno
PVC	policloruro de vinilo
PVdC	cloruro de polivinilideno
PVOH	polivinil alcohol
PVP	polivinilpirrolidona
SEA	área específica de extinción
SEM	microscopía electrónica de barrido
TGA	análisis termogravimétrico
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TSE	extrusora de doble husillo
UHMWPE	polietileno de peso molecular muy alto
VA	vinil acetato
WAXS	difracción de rayos-X a ángulos altos

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El polietileno es uno de los polímeros de mayor consumo y mayor producción a nivel mundial. Las buenas propiedades que posee (facilidad de procesado, buena resistencia química, termosoldabilidad, baja barrera al agua) junto con su bajo coste, hacen que esté presente en una gran variedad de aplicaciones (envases de alimentos, envases industriales, película, bolsas, tuberías, usos agrícolas, cableado, automoción).

En los últimos años ha ido creciendo el interés por mejorar muchas de las propiedades del polietileno con la adición de filosilicatos laminares, especialmente de arcillas [1-6]. Los nanocompuestos polímero-arcilla permiten mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera gracias a la dispersión de partículas de tamaño nanométrico y a las interacciones que se producen entre los componentes del sistema [7-11].

Desde las primeras publicaciones del grupo Toyota acerca de la elaboración de nanocompuestos de poliamida [12, 13] muchos han sido los estudios sobre nanocompuestos basados en diferentes matrices poliméricas. En lo que respecta al polietileno, la mayoría de los esfuerzos realizados hasta el momento, han estado centrados en la mejora de sus propiedades físicas mediante el uso de arcillas de tipo montmorillonítico, modificadas con sales de amonio y en ocasiones con la incorporación de agentes compatibilizantes que mejoren la afinidad entre el polietileno que presenta un carácter hidrófobo y la arcilla que es hidrofílica [2, 5, 14, 15].

El incremento en muchas de las propiedades del polietileno, y también de otros polímeros ha estado marcado durante muchos años por el uso de cargas convencionales tales como: sílice, talco, micas, carbonato cálcico, fibras de celulosa, etc (microcompuestos) [16-21]. Uno de los problemas de usar estas cargas micrométricas radica en la necesidad de utilizar un elevado porcentaje de carga (>30%) para conseguir un incremento notable en las propiedades resistentes, con el consiguiente empeoramiento de propiedades importantes tales

como la tenacidad, la ductilidad y/o las propiedades barrera del material. En contrapartida, mediante el uso de cargas nanométricas (nanocompuestos), se ha comprobado que es posible mejorar propiedades de tipo mecánico, barrera o térmicas con la adición de un bajo porcentaje de carga (<10%), al mismo tiempo que se minimiza el impacto en la tenacidad del material, y sin que se produzca un encarecimiento substancial de éste. En la Tabla 1.1 se comparan algunas de las principales propiedades de microcompuestos y nanocompuestos [8, 22, 23].

Tabla 1.1. Diferencias entre propiedades de microcompuestos (compuestos convencionales) y nanocompuestos.

<i>Propiedad</i>	<i>Microcompuesto</i>	<i>Nanocompuesto</i>
Módulo de Young	↑	↑↑
Tenacidad	↓	↓=
Propiedades Barrera	↓	↑↑
Resistencia al Fuego	↑	↑
Transparencia	↓	↓=
Coste	↓	↑=

La arcilla es la nanocarga más utilizada en nanocompuestos, debido a su elevada relación de aspecto, su disponibilidad y bajo coste. Este tipo de filosilicato laminar es por naturaleza hidrófilo, en contraposición con el carácter de las principales matrices plásticas empleadas en aplicaciones industriales. Por ello, las arcillas suelen ser modificadas químicamente, confiriéndoles un carácter organofílico que facilita la dispersión de las mismas en el seno de la matriz polimérica.

Dentro de los filosilicatos laminares, la arcilla montmorillonita es la más estudiada en el desarrollo de nanocompuestos debido a la facilidad que presenta para ser modificada por su mecanismo de unión entre láminas consecutivas [7, 8]. Otra arcilla con un uso potencial en la obtención de nanocompuestos de matriz polimérica es la caolinita. Esta arcilla, pese a ser más común y más económica que la montmorillonita, ha sido poco estudiada en sistemas de nanocompuestos debido a la dificultad que presenta a la hora de disgregarse en el seno de la matriz polimérica [24, 25].

Las primeras publicaciones de nanocompuestos de caolinita estaban basadas en matrices como el nylon 6 [25], PEO [26] o el PVP [27]. Más recientemente, la arcilla caolinítica ha sido utilizada en nuestro grupo de investigación para el desarrollo de nanocompuestos de PLA [28], PHB [29] o EVOH [24], entre otros. A pesar de la dificultad que la caolinita muestra para su modificación orgánica debido a su estructura química, los estudios previos realizados con esta arcilla muestran unos resultados interesantes y en muchos casos más favorables que los obtenidos con arcillas de tipo montmorillonítico.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La introducción de nanocargas laminares (arcillas) se plantea como una ruta potencialmente interesante para mejorar las propiedades del polietileno. Mediante la incorporación de un bajo contenido de arcilla se puede obtener un buen balance de propiedades finales (mecánicas, térmicas y barrera), que pueden optimizar el uso del polietileno en algunas de sus aplicaciones actuales.

Una gran parte de la producción mundial del polietileno va destinada al sector de los envases de alimentos (bolsas de la compra, de congelados, de hielo, película retráctil, botellas por soplado, laminados por coextrusión o sistemas multicapa, etc.). No obstante, el polietileno y otras poliolefinas, por sí solas, presentan un uso limitado en el sector del envasado alimentario debido a la alta permeabilidad al oxígeno y otros gases o aromas. Las interacciones que se producen en el sistema alimento/envase/entorno provocan deterioros tanto del alimento como del envase. La difusión de oxígeno a través de un envase polimérico hasta un alimento envasado, es uno de los factores que más afecta al perecimiento de los alimentos. Por ese motivo, los envases plásticos que actualmente se utilizan en el sector alimentario tienden a presentar una alta barrera a gases y aromas. Algunos de los principales materiales poliméricos que presentan una alta barrera al oxígeno u otros gases son los copolímeros de alcohol vinílico (EVOH, PVOH), de cloruro de vinilideno (PVDC), las policetonas alifáticas (PK) y algunas poliamidas aromáticas semicristalinas. En ocasiones el polietileno se encuentra en un envase alimentario formando parte de un sistema

multicapa [30], en el cual la capa de polietileno suele ejercer la función de capa barrera al agua. Uno de los retos que más interés ha despertado en los últimos años ha sido la posibilidad de mejorar las propiedades barrera a gases del polietileno para que éste pueda ser utilizado como envase alimentario, aumentando la vida útil y sustituyendo a otros tipos de materiales de envases más caros. Una de las formas más común para intentar mejorar la barrera es la introducción de nanocargas laminares con una gran relación de aspecto (arcillas) [2, 5, 31] o de fibras [19] que se dispersen en la matriz polimérica.

Por otra parte, cada vez más se busca incrementar las propiedades resistentes del polietileno: la rigidez, la resistencia a rotura, la tenacidad. El uso de nanocompuestos, además de poder incrementar las propiedades mecánicas, permite conseguir una reducción en el peso y un incremento de la resistencia al impacto en comparación con los microcompuestos tradicionales; aunque también puede incrementar la temperatura de distorsión al calor (HDT) y mejorar la estabilidad dimensional debido a una reducción del coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE). Como consecuencia de un incremento en las propiedades mecánicas del polietileno se puede mejorar su capacidad de termoconformado. El polietileno presenta una estrecha ventana de termoconformado, baja resistencia en fundido (*melt strength*) y elevado pandeo (*sag*) durante el calentamiento de la lámina en el proceso de termoconformado [32]. En este sentido, la incorporación de una arcilla en la matriz de polietileno que pueda llegar a dispersarse en agregados del tamaño de unos pocos nanómetros en el espesor puede resultar también una vía para mejorar la rigidez inicial de la lámina a termoconformar (reducción del pandeamiento inicial) permitiendo alcanzar termoconformados más profundos.

En esta tesis se propone desarrollar nanocompuestos basados en arcillas de tipo montmorillonítico y de tipo caolinítico, mediante la ruta del mezclado en fundido con la finalidad de obtener un balance positivo en las propiedades del polietileno, que permitan incrementar sus posibilidades de aplicación en sectores tales como el del envasado de alimentos. El estudio del sistema polietileno/caolinita resulta ser novedoso y a priori, debido a las características

de este tipo de arcilla, se plantea como una alternativa al sistema comúnmente utilizado que está formado por arcilla montmorillonita.

1.3. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar nanocompuestos de polietileno/arcilla mediante mezclado en fundido con mejores propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases o aromas. Este objetivo general se pretende alcanzar a través de los objetivos concretos que se detallan a continuación:

1. ***Estudio preliminar de nanocompuestos de polietileno con arcillas organomodificadas (Capítulo 4).*** Se realizará un breve estudio de la morfología y de las propiedades físicas de nanocompuestos de LDPE obtenidos a partir de dos arcillas de distinta naturaleza (montmorillonita y caolinita) modificadas orgánicamente para su incorporación en matrices poliolefínicas. Aunque en la bibliografía existen ya varios trabajos sobre la obtención y caracterización de nanocompuestos de polietileno con arcilla montmorillonita, este estudio pretende comparar las propiedades del sistema LDPE/montmorillonita con las del nuevo sistema LDPE/caolinita. Asimismo se proyecta establecer el límite de mejora alcanzable con la adición de un bajo contenido de arcilla, y sin la adición de compatibilizadores, mediante el mezclado en fundido, por ser una de las rutas más interesantes desde un punto de vista industrial. Por otra parte, se pretende analizar la estabilidad térmica de las arcillas modificadas y los problemas que se pueden presentar como consecuencia de la composición de éstas.
2. ***Estudio preliminar de nanocompuestos basados en compatibilizadores de poliolefinas y arcillas organomodificadas (Capítulo 5).*** Se prepararán nanocompuestos (con montmorillonita y con caolinita modificadas) a partir de matrices poliolefínicas que

tienen grupos polares en su composición y que presentan una buena afinidad química con la arcilla. El objetivo de esta parte será analizar las interacciones entre las matrices polares (compatibilizadores) y las arcillas para seleccionar de entre los sistemas estudiados aquel o aquellos que presentan mejor relación morfología-propiedades.

- 3. Estudio preliminar de nanocompuestos de polietileno basados en *masterbatches* (Capítulo 6).** El objetivo de esta parte será explorar una nueva ruta de obtención de nanocompuestos de polietileno. Para ello se prepararán nanocompuestos de LDPE a partir de nuevos *masterbatches* basados también en un polietileno de baja densidad y en dos tipos de arcillas (montmorillonita y caolinita), desarrollados y patentados en colaboración con la empresa NanoBioMatters, S.L. (nº solicitud de patente: 2008 02035). Se analizarán simultáneamente los sistemas LDPE/"*masterbatch* montmorillonita" y LDPE/"*masterbatch* caolinita" en términos de morfología, propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a oxígeno. Se evaluará también la influencia de la ruta de adición de la arcilla (polvo o *masterbatch*) y se comparará con el comportamiento observado mediante la adición directa de arcillas organomodificadas.
- 4. Desarrollo y caracterización de nanocompuestos polietileno/arcilla obtenidos mediante extrusión de doble husillo (Capítulo 7 y 8).** A diferencia de los capítulos anteriores donde la obtención de nanocompuestos se ha realizado mediante un equipo de mezclado de laboratorio, este capítulo se centra en el estudio del comportamiento de los nanocompuestos obtenidos mediante un proceso industrial en continuo basado en el empleo de una extrusora de doble husillo semi-industrial. Los nanocompuestos extruidos se prepararán a partir de los componentes y la ruta de adición de arcilla seleccionada según los resultados obtenidos en los capítulos 4, 5, y 6. Esta parte se subdividirá en dos partes:

- *1ª parte (Capítulo 7):* Se estudiará la influencia del tipo de configuración de husillos, de la adición de compatibilizador y de la naturaleza de la arcilla sobre el estado de dispersión. Asimismo se caracterizarán las principales propiedades de los nanocompuestos que presenten una mejor morfología.
- *2ª parte (Capítulo 8):* Se utilizará una nueva técnica, basada en la aplicación de ondas ultrasónicas de baja energía sobre el material extruido justo a la salida de la boquilla, durante un proceso en continuo, con la finalidad de evaluar de forma complementaria a las técnicas morfológicas utilizadas en el capítulo 7 la variación en el estado de dispersión de las nanocargas para diferentes configuraciones del proceso.

1.4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se detalla la planificación de la investigación para alcanzar los objetivos anteriormente expuestos.

1.4.1. FASE I: ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS LDPE/ARCILLAS ORGANO-MODIFICADAS (MEZCLADO EN FUNDIDO)

En esta fase se pretende comparar dos arcillas de distinta naturaleza y evaluar la idoneidad del tipo de arcilla para la preparación de nanocompuestos de polietileno. Asimismo, se analizará también la estabilidad de las arcillas modificadas utilizadas y se determinarán los inconvenientes que éstas pueden causar en el producto final.

En esta fase se estudiarán simultáneamente los nanocompuestos de LDPE formados por una arcilla caolinita y una arcilla montmorillonita orgánicamente modificadas (LDPE/oK y LDPE/oMMT), obtenidos mediante mezclado en fundido de ambos componentes en un mezclador interno de laboratorio. Se estudiará la morfología de los nanocompuestos preparados con un bajo contenido en arcilla con el objetivo de evaluar la dispersión de arcillas modificadas en una matriz de

LDPE. Para ello se hará uso de técnicas de caracterización tales como difracción de rayos-X a ángulos altos (WAXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A continuación, se caracterizarán los nanocompuestos con el objetivo de analizar el grado de mejora que se puede obtener en las propiedades finales. Se analizarán las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los nanocompuestos y se compararán con las del material puro procesado en las mismas condiciones. La caracterización térmica se realizará mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), a partir de las cuales se podrán conocer los cambios producidos en la cristalinidad y la estabilidad térmica del polietileno al añadir las nanocargas laminares. Las propiedades mecánicas se evaluarán a través de la realización de ensayos de esfuerzo-deformación en una máquina universal de ensayos. Finalmente, se medirá la permeabilidad a oxígeno de las muestras en un equipo de determinación de la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR).

1.4.2. FASE II: ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN COMPATIBILIZADORES Y ARCILLAS ORGANOMODIFICADAS (MEZCLADO EN FUNDIDO)

Según la bibliografía, para conseguir un alto grado de exfoliación en matrices poliolefínicas es necesario la incorporación de agentes compatibilizantes. Por eso se propone la realización de un estudio basado en analizar las interacciones que se producen entre compatibilizador y arcilla en diversos sistemas binarios donde la matriz será en su totalidad un compatibilizador de naturaleza poliolefínica. Para este estudio se escogen cuatro tipos diferentes de compatibilizadores que anteriormente ya han sido utilizados por otros autores en nanocompuestos o en mezclas de polímeros. Estos son: polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEMA), copolímero de etileno y ácido acrílico (PEAA), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) e ionómero de etileno-ácido metacrílico.

Se prepararán nanocompuestos de las cuatro matrices, por mezclado en fundido, con los dos tipos de organoarcillas utilizadas en la fase I. A partir de las muestras preparadas se realizará, en primer lugar un estudio sobre la dispersión

de las arcillas mediante WAXS, MO, SEM y TEM. A continuación se completará el estudio con la medida de algunas de las principales propiedades de los nanocompuestos con el objetivo de determinar el tipo de compatibilizador más adecuado para su posterior incorporación en un sistema ternario LDPE+compatibilizador+arcilla. Esta selección se realizará en base a las mejoras en propiedades mecánicas, térmicas y de barrera alcanzadas en los diferentes sistemas.

1.4.3. FASE III: ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS DE LDPE BASADOS EN MASTER-BATCHES O CONCENTRADOS (MEZCLADO EN FUNDIDO)

La adición de arcillas organomodificadas y de agentes compatibilizadores en una matriz de polietileno puede presentar los siguientes inconvenientes:

- Encarecimiento del producto final
- Empeoramiento de determinadas propiedades del polímero puro
- Falta de afinidad química con el polímero base
- Incompatibilidad en ciertas aplicaciones, como el envasado de alimentos
- Degradación durante el procesado térmico en la elaboración de los nanocompuestos y en la posterior transformación del nanocompuesto en el producto final que ocasiona deterioro de las propiedades de la matriz polimérica.

En esta tercera fase se pretende explorar una nueva vía de preparación de nanocompuestos de polietileno basada en la utilización de *masterbatches* (o concentrados) con el objetivo de minimizar los inconvenientes anteriormente citados.

Se prepararán nanocompuestos a partir de *masterbatches* basados en montmorillonita (LDPE/MB-MMT) y caolinita (LDPE/MB-K). Se realizará un estudio morfológico y de propiedades de ambos sistemas. A partir de los resultados obtenidos, se seleccionará el sistema más favorable y se estudiará el efecto del contenido en arcilla sobre las propiedades mecánicas del polietileno.

En esta fase se pretende también analizar la influencia del método de adición de la arcilla, por lo que se prepararán nanocompuestos mediante la adición de arcilla en polvo o en masterbatch.

La morfología se estudiará mediante WAXS, SEM y TEM, las propiedades térmicas mediante DSC, TGA y análisis dinamomecánico (DMA), las propiedades mecánicas mediante ensayos de esfuerzo-deformación, y por último, la permeabilidad a oxígeno mediante una cámara Oxtran.

1.4.4. FASE IV: DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS LDPE/ARCILLA POR EXTRUSIÓN

A partir de los materiales y de la ruta seleccionada en las primeras fases de estudio se prepararán nanocompuestos mediante extrusión con el objetivo de explorar la aplicación industrial de estos nanocompuestos. Se estudiará el comportamiento de los nanocompuestos obtenidos en un proceso industrial como es la extrusión de doble husillo.

En esta parte del estudio se pretende analizar el efecto del diseño de los husillos de la extrusora y de la adición de un bajo contenido en compatibilizador (elegido de acuerdo con los resultados obtenidos en la fase II), sobre el nivel de dispersión de arcillas montmorilloníticas y caoliníticas en LDPE. Para ello se realizará un análisis morfológico de las muestras mediante MO, SEM y TEM.

Para los nanocompuestos seleccionados se realizará un estudio reológico (mediante reometría capilar y reometría rotacional) con el que se medirá además de la viscosidad, la resistencia en fundido de las muestras.

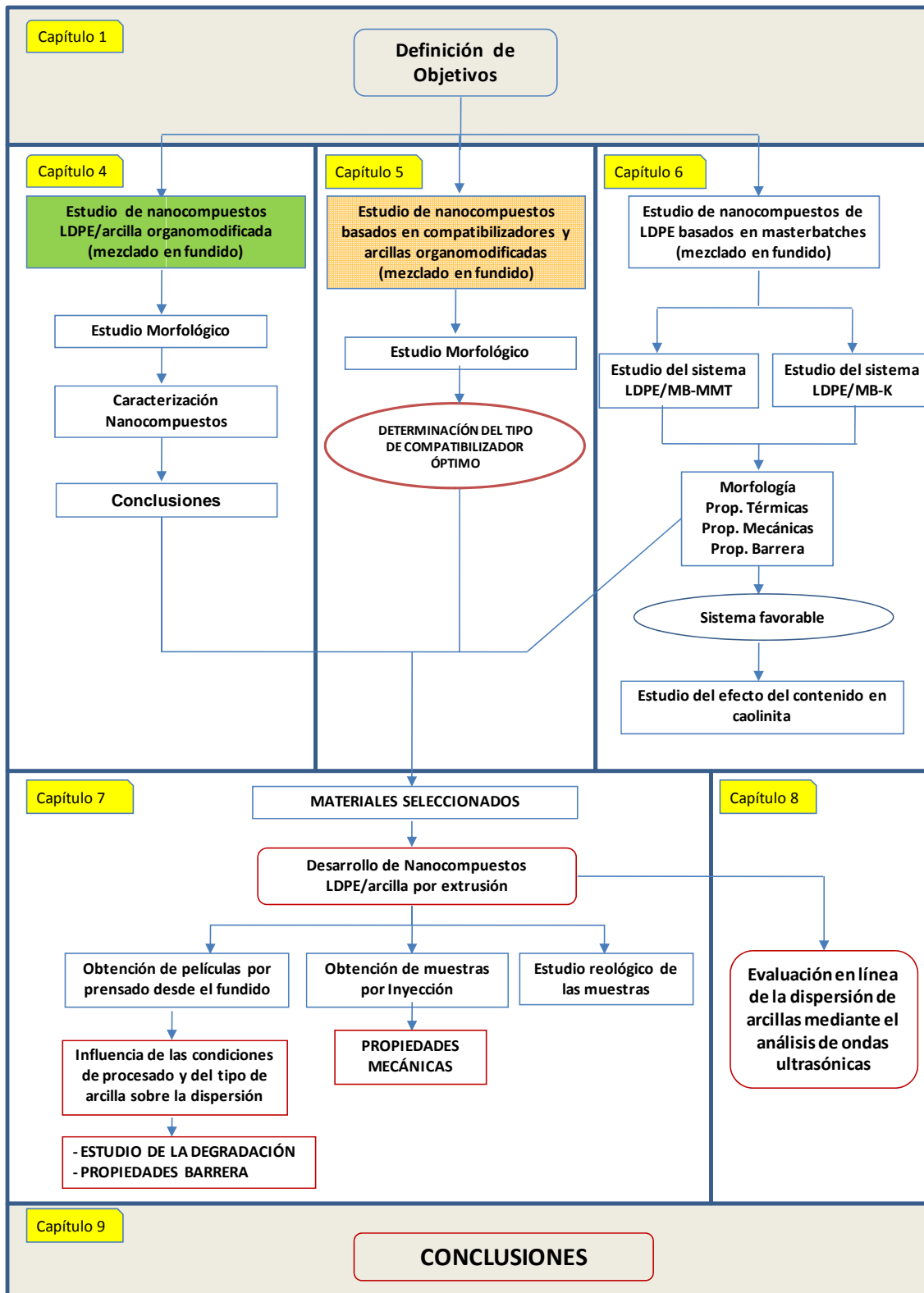
Por último se realizará una extensa caracterización de las muestras con el objetivo de estudiar la posible degradación de las muestras, las propiedades mecánicas, térmicas y la barrera a oxígeno de algunas muestras seleccionadas a partir del estudio morfológico.

En la última parte de esta tesis (capítulo 8) se aplicará una novedosa técnica de análisis en línea para evaluar la dispersión de las arcillas en los nanocompuestos extruidos. Esta técnica se basa en la aplicación de ondas ultrasónicas de baja energía en la boquilla de la extrusora que inciden sobre el material polimérico fundido. Las ondas registradas después de atravesar la masa polimérica permitirán obtener información de la muestra a través de parámetros calculados tales como el tiempo de tránsito, la atenuación de la onda o la máxima amplitud de la onda transmitida. Los datos obtenidos con esta técnica se correlacionarán con las observaciones realizadas mediante microscopía.

1.4.5. CONCLUSIONES

Por último, se realizará una síntesis de los resultados obtenidos y se extraerán conclusiones acerca de la influencia de la adición de nanocargas de distinta naturaleza a una matriz de LDPE.

PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN



1.5. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo surge como resultado de la colaboración establecida con la empresa BP-Solvay, donde a través de varios proyectos de I+D coordinados entre la Universitat Jaume I y el Grupo de Nuevos Materiales y Nanotecnología del Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA-CSIC), se planteó el interés por mejorar mediante nanocargas las prestaciones de diferentes familias de poliolefinas, principalmente basadas en HDPE y LDPE.

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio y desarrollo de nanocompuestos de LDPE basados en la incorporación de nanocargas laminares que permitan obtener un buen balance de propiedades finales (principalmente térmicas, mecánicas y de barrera a gases), haciendo uso de una ruta de procesado que sea viable para su implementación industrial. Su estudio queda más que justificado si atendemos al extenso volumen que representa el consumo de poliolefinas a nivel mundial.

Hasta el momento, la mayoría de las investigaciones que se han venido realizando en el campo de los nanocompuestos poliméricos utilizan una arcilla montmorillonita, debido a su facilidad para exfoliarse y relación de aspecto. Sin embargo, esta tarea no resulta fácil cuando se trata de matrices poliolefínicas debido a la baja afinidad química entre ambos componentes. Este trabajo plantea como hecho relevante la utilización de otro tipo de arcilla silicatada, en particular arcilla caolinítica, cuya estructura y características físicas la hacen, a priori, un material candidato para su incorporación en matrices poliolefínicas.

Asimismo, se plantea evaluar diferentes rutas de adición de la nanocarga con el objetivo de estudiar la posibilidad de prescindir de la incorporación de un tercer componente o agente compatibilizador, en la obtención de nanocompuestos con propiedades físicas mejoradas. Se analizará la influencia que tiene la distribución y orientación de las nanolaminillas cerámicas en la matriz de LDPE, y por consecuente, en sus propiedades finales.

El contenido del presente trabajo está claramente enmarcado dentro de las líneas prioritarias del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e

Innovación Tecnológica (2008-2011), a través de la acción estratégica de Nanociencia y Nanotecnología, Nuevos Materiales y Nuevos Procesos Industriales.

Este estudio será de gran interés para la empresa colaboradora NanoBioMatters S.L., dedicada a la fabricación y comercialización de aditivos nanoparticulados destinados al sector plástico, quién a partir de la patente que se ha generado con este trabajo podrá explotar y abrir su mercado a nuevos usos y clientes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Hotta, D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, Polymer, **45** (2004) 7639
2. A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C.W. Macosko, M. Tsapatsis, *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties*, European Polymer Journal, **43** (2007) 3737
3. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, Polymer, **43** (2002) 5483
4. F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, G. Filippone, D. Acierno, *Structure and dynamics of polyethylene/clay films*, Journal of Applied Polymer Science, **102** (2006) 4749
5. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, **15** (2005) 1298
6. I. Grecu, G. Strat, S. Gurlui, V. Grecu, I. Lihtetchi, M. Strat, S. Stratulat, C. Picealca, *Structure and mechanical properties of nanocomposites based on polypropilene and polyethylene*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **10** (2008) 1408
7. M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science & Engineering R-Reports, **28** (2000) 1
8. E.P. Giannelis, *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*, Applied Organometallic Chemistry, **12** (1998) 675
9. S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, **28** (2003) 1539
10. L. A. Utracki, *Clay-containing polymeric nanocomposites*. Rapra Technology (2004).
11. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Synthesis and Properties of 2-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates*, Chemistry of Materials, **5** (1993) 1694
12. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Characterization and Properties of Nylon-6 - Clay Hybrid*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, **200** (1990) 218
13. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid*, Journal of Materials Research, **8** (1993) 1179
14. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 1653

15. Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, *Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films*, Polymer Engineering and Science, **47** (2007) 1101
16. R.S. Hadal, R.D.K. Misra, *The influence of loading rate and concurrent microstructural evolution in micrometric talc- and wollastonite-reinforced high isotactic polypropylene composites*, Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **374** (2004) 374
17. S. Kwon, K.J. Kim, H. Kim, P.P. Kundu, T.J. Kim, Y.K. Lee, B.H. Lee, S. Choe, *Tensile property and interfacial dewetting in the calcite filled HDPE, LDPE, and LLDPE composites*, Polymer, **43** (2002) 6901
18. J.K. Tsuwi, A.S. Merenga, G. Katana, C.M. Papadakis, *Dynamic mechanical analysis of injection molded untreated and treated talc-filled high-density polyethylene composites*, Journal of Polymer Materials, **20** (2003) 355
19. A. Fendler, M.P. Villanueva, E. Gimenez, J.M. Lagaron, *Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers*, Cellulose, **14** (2007) 427
20. A.K. Mishra, A.S. Luyt, *Effect of sol-gel derived nano-silica and organic peroxide on the thermal and mechanical properties of low-density polyethylene/wood flour composites*, Polymer Degradation and Stability, **93** (2008) 1
21. G.M. Rizvi, H. Sernalul, *Glass-fiber-reinforced wood/plastic composites*, Journal of Vinyl & Additive Technology, **14** (2008) 39
22. www.azom.com/Details.asp?ArticleID=921
23. www.fmnt.fi/nanoparticles/pdf/nanocomposites.pdf
24. L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron, R. Gavara, J.J. Saura, *Development of EVOH-kaolinite nanocomposites*, Polymer, **45** (2004) 5233
25. T. Itagaki, A. Matsumura, M. Kato, A. Usuki, K. Kuroda, *Preparation of kaolinite-nylon6 composites by blending nylon6 and a kaolinite-nylon6 intercalation compound*, Journal of Materials Science Letters, **20** (2001) 1483
26. J.E. Gardolinski, L.C.M. Carrera, M.P. Cantao, F. Wypych, *Layered polymer-kaolinite nanocomposites*, Journal of Materials Science, **35** (2000) 3113
27. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method*, Chemistry of Materials, **11** (1999) 3
28. L. Cabedo, J.L. Feijoo, M.P. Villanueva, J.M. Lagaron, E. Gimenez, *Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications*, Macromolecular Symposia, **233** (2006) 191
29. M.D. Sanchez-Garcia, E. Gimenez, J.M. Lagaron, *Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly(3-hydroxybutyrate) and layered silicates*, Journal of Applied Polymer Science, **108** (2008) 2787

30. G.L. Robertson, *Food Packaging-Principles an Practice*, Packaging and Converting Technology, Marcel Dekker, Inc.: New York **6** (1993)
31. S. Arunvisut, S. Phummanee, A. Somwangthanaroj, *Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/Clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, **106** (2007) 2210
32. M. Drewniak, Z. Xia, and S. Srinivasan, United States Patent number 6,770,697 B2 (2004).

CAPÍTULO 2


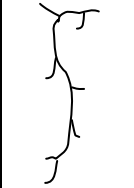
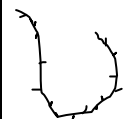
ESTADO DEL ARTE

2.1. POLIETILENO

2.1.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

El polietileno es posiblemente el polímero químicamente más simple. Se representa con su unidad repetitiva $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$. Por su alta producción mundial (alrededor de 60 millones de toneladas anuales en el año 2005), es también el más barato y el más común. Se obtiene de la polimerización del monómero etileno, con fórmula química $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Dependiendo de las condiciones de polimerización se obtienen polietilenos con diferentes ramificaciones, es decir, con diferente densidad y cristalinidad. Un aumento en la densidad del polietileno conlleva variaciones en las propiedades como por ejemplo mayor resistencia al estiramiento y a la flexión, aumento del brillo y reducción de transparencia, aumento de la resistencia térmica y reducción de la termosoldabilidad [1]. La condición ramificada de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido. En consecuencia, las propiedades físicas que se indican más adelante en la Tabla 2.1 se refieren no sólo a un intervalo de pesos moleculares, sino también a cierto tipo de polímeros de cadena ramificada. El polietileno de baja densidad (LDPE) es un polímero ramificado con cadenas largas y cortas, esto hace que su densidad así como su cristalinidad sea menor a la de polietilenos poco ramificados. La consecuencia directa de esta estructura es su baja resistencia mecánica y su alta elongación a rotura. El polietileno de alta densidad (HDPE), no posee ramificaciones o posee algunas ramificaciones de cadenas muy cortas, esto hace que las cadenas poliméricas puedan aproximarse mejor y formar más cristales. El comportamiento mecánico es por tanto distinto al LDPE, posee baja elongación a rotura y alta resistencia mecánica. Existe un grado de polietileno, intermedio entre los dos anteriores que es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), con ramificaciones mucho más cortas que el LDPE. A diferencia del LDPE y HDPE que son homopolímeros formados a partir de la polimerización del monómero etileno, el LLDPE es un copolímero de etileno y de otro comonómero de α -olefina (buteno, hexeno, octeno) [2].

Tabla 2.1. Propiedades del polietileno según su grado de ramificación.

	<i>Estructura molecular</i>	<i>Grado de ramificación, por cada 1000 átomos de C</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>	<i>T_r (°C)</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Resistencia</i>	<i>Elongación</i>
LDPE		Alto, 20-40 ramificaciones de cadenas largas y cortas	40-55	100-110	0.915-0.935	Baja	Alta
LLDPE		Media, 15-30 ramificaciones de cadenas cortas hasta 6 átomos de C	55-65	120-130	0.92-0.94	Media	Media
HDPE		Baja, 1-10 ramificaciones de cadenas cortas de 1-2 átomos de carbono	70-75	125-135	0.93-0.97	Alta	Baja

Los tres tipos de polietilenos mencionados en la tabla anterior son los más conocidos y ampliamente utilizados aunque existen otros tipos de polietileno (polietileno de ultra alto peso molecular, polietileno metalocénico, etc) que también presentan una gran importancia por sus propiedades y aplicaciones.

A continuación se muestra un diagrama (Figura 2.1) con todos los polímeros más importantes que forman parte de la familia del polietileno. Además de los principales homopolímeros que están formados por la polimerización del etileno como monómero, también existen diferentes copolímeros formados por la copolimerización de diferentes unidades monoméricas.

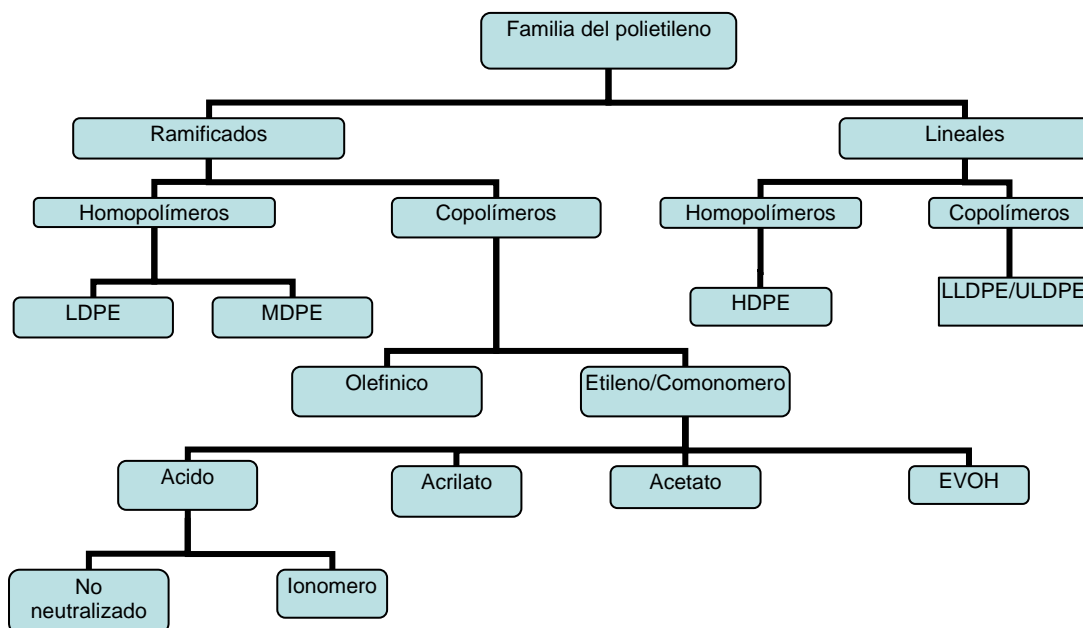


Figura 2.1. Organigrama de los polímeros de la familia del polietileno.

2.1.2. ESTRUCTURA FÍSICA

La propiedad más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido. Un polietileno no ramificado tiene una elevada cristalinidad y un alto punto de fusión. Por lo general, un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina y muestra un cambio gradual hasta el estado completamente amorfo fundido a medida que aumenta la temperatura. Pueden hacerse polietilenos más o menos cristalinos, y esta variación es debida a la variación en el grado de ramificación de la cadena [3].

Tabla 2.2. Ramificación de la cadena y cristalinidad.

Ramificación (CH_3 por 100 CH_2)	Densidad a 20°C	Cristalinidad (%)
0	0.99	95
1	0.96	80
2	0.94	72
3	0.92	60
4	0.91	55

De la observación de la Tabla 2.2 se deduce que al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y su grado de cristalinidad. Varias propiedades están directamente afectadas por la cristalinidad y, en consecuencia por el grado de ramificación. Ejemplo de ello son la dureza, el punto de reblandecimiento, el módulo de Young y el punto de fluencia. Otras propiedades, como la resistencia a la tracción, al impacto, la flexibilidad a temperaturas bajas y la resistencia al choque, son principalmente funciones del peso molecular medio.

La cristalinidad es un parámetro muy importante cuando hablamos de polietileno, siendo muy fácil calcularla mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Aunque hay que tener en cuenta que el valor final depende de muchas variables como el método utilizado para la preparación de la muestra, el enfriamiento producido para que cristalice la muestra, etc.

2.1.3. PROPIEDADES FÍSICAS

2.1.3.1. Generalidades

El polietileno se puede procesar mediante distintas técnicas dependiendo del uso o aplicación. Cuando el material fluye a través de un orificio, como por ejemplo en la extrusión, existe una orientación de las moléculas, que pasan al estado no orientado si se mantiene el estado en fundido, pero permanecen orientadas en estado sólido si el material se enfría rápidamente como ocurre normalmente en los procesos de fabricación (extrusión, inyección). Este grado de orientación depende de la longitud media de la cadena y del grado de ramificación. Los polietilenos de alto peso molecular muestran más orientación que los materiales de peso molecular bajo, y la orientación disminuye a medida que sube la temperatura.

El polietileno de baja densidad (LDPE) presenta un buen balance de propiedades mecánicas y ópticas, presentando facilidad de procesado y bajo coste. Puede ser fabricado por diferentes métodos para una amplia gama de aplicaciones. Posee propiedades de interés como transparencia, flexibilidad,

tenacidad, resistencia al impacto, buena resistencia al sellado, buena resistencia química a disolventes acuosos y excelentes propiedades eléctricas. LDPE no es adecuado para algunas aplicaciones que requieran elevada rigidez o alta resistencia a la tracción. Otras limitaciones del LDPE incluyen la baja resistencia a agentes oxidantes, disolventes alifáticos, aromáticos o clorados, el bajo punto de reblandecimiento, poca resistencia al rayado y la alta permeabilidad a gases, vapores y aromas, en comparación con otros grados de polietilenos. El polietileno se degrada a altas temperaturas y el procesado en condiciones de elevada fricción genera rotura de cadenas [4].

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) a diferencia del LDPE presenta mejor resistencia térmica, mejor resistencia al rayado y mejores propiedades barrera al agua (o humedad).

El polietileno de alta densidad (HDPE), debido a su bajo nivel de ramificación, tiene una densidad más alta que los otros grados de polietileno, y por lo tanto, las fuerzas intermoleculares son más altas también.

En la Tabla 2.3 se muestran algunas de las propiedades físicas del LDPE y HDPE que son los más utilizados.

Tabla 2.3. *Propiedades físicas del polietileno.*

Propiedad *	LDPE	HDPE
Densidad (g/cm ³)	0.92-0.93	0.95-0.96
Grado de cristalinidad (%)	40-50	60-80
Módulo elástico (MPa)	102-310	500-1200
Esfuerzo de fluencia (MPa)	6.2-11.5	18-32
Elongación de rotura (%)	550-600	800
Temperatura de fusión (°C)	105-110	135
Índice de fluidez (g/10min)	alto	bajo
Temperatura máxima de trabajo (°C)	80	100

* Estas propiedades difieren mucho dependiendo del tipo de polimerización, del tipo de estructura y de la cristalinidad.

2.1.3.2. Propiedades mecánicas

En la Tabla 2.3 se muestran algunos de los parámetros mecánicos más importantes calculados a partir de ensayos de tracción. En general, la forma de la curva de esfuerzo-deformación depende de la temperatura y de la velocidad utilizada para realizar los ensayos. A medida que aumenta la temperatura baja el punto de fluencia; mientras que un aumento en la velocidad con que se aplica la tracción da como resultado un aumento del punto de fluencia y de la resistencia final, y también en la perfección de la orientación de la probeta estirada en frío. A medida que se reduce la temperatura por debajo de las temperaturas ordinarias, se reduce el alargamiento a rotura y se alcanza una temperatura en la cual no se produce estirado en frío, rompiéndose el material bruscamente con alargamientos bajos. Esta temperatura es aproximadamente aquella en que una muestra no puede ser doblada más que en un grado muy limitado sin que se rompa como si fuera un material frágil.

En el polietileno, las propiedades mecánicas también son sensibles a la historia térmica de la muestra. Si el material se enfría rápidamente desde el estado fundido, el sólido tiene densidad y cristalinidad menores; por consiguiente es más blando y más flexible, aunque por otro lado, es probable que contenga más tensiones internas. El enfriamiento lento partiendo del estado fundido o el recocido de la muestra, por ejemplo, por tratamiento en agua hirviendo, da un producto más cristalino, más duro y algo más frágil; pero el sólido puede estar sometido a menos tensiones y es menos probable que se produzcan cambios lentos en las dimensiones al elevarse después la temperatura.

Existen una gran variedad de factores de tipo estructural que determinan el comportamiento mecánico: peso molecular, entrecruzamiento, ramificaciones, cristalinidad y morfología cristalina, orientación molecular y uso de aditivos modificadores. No obstante, existen otros factores que influyen en el comportamiento mecánico como lo son la temperatura, la presión, la historia térmica, factores ambientales, etc [5].

En los ensayos de esfuerzo-deformación realizados a polietilenos ramificados se ha observado una doble fluencia, caracterizada por la presencia de dos máximos en la región de fluencia [6-8]. Popli y Mandelkern reportaron por primera vez en 1987 el fenómeno de doble fluencia para una serie de polietilenos con diferente contenido de ramificaciones [6].

La primera fluencia se suele manifestar por una pérdida de la linealidad, en una zona donde existe un cambio de pendiente hacia valores aproximados a cero, pero a diferencia de otros tipos de polímeros, en este caso no se define como un típico máximo de fluencia. La segunda fluencia es mucho más definida ya que se observa un máximo, un punto donde la tangente trazada presenta pendiente cero. Esta segunda fluencia se asocia con el inicio de la formación de cuello.

El fenómeno de la existencia de una doble fluencia depende además del grado de polietileno utilizado, el nivel de ramificación de las cadenas, del método empleado para la obtención de probetas de tracción (prensado, extrusión, inyección), la velocidad de enfriamiento utilizada, la velocidad de deformación utilizada en los ensayos de tracción, etc. Se suele presentar en muestras de polietileno ramificado que se han sometido a un enfriamiento brusco y a una velocidad de deformación baja durante el ensayo.

Popli and Mandelkern [6, 9] encontraron que la doble fluencia dependía fundamentalmente de la cristalinidad y se debía a un proceso de fusión parcial de los cristales más pequeños y más imperfectos de la amplia distribución de espesores lamelares para luego recrystalizar sobre los más grandes, quienes en conjunto responden a un esfuerzo de cizalla mostrando el segundo punto de fluencia. Posteriormente Seguela et al. [8, 10] atribuyeron este fenómeno al deslizamiento de bloques cristalinos sobre otros dentro de la estructura cristalina y al corte homogéneo de los bloques.

Muchas han sido las diferentes interpretaciones de la doble fluencia y varios los trabajos publicados para intentar explicar este fenómeno en varias

poliolefinas o mezclas de ellas, mediante diversas técnicas de caracterización, aunque en esta tesis no se pretende profundizar sobre tal fenómeno.

Generalmente, en los grados de polietileno de baja y alta densidad (LDPE, LLDPE, HDPE) se pueden presentar tres relajaciones mecánicas diferentes (α , β y γ) cuando se analizan por DMA:

- La relajación γ se da en el rango de temperaturas entre $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, y está asociada con movimientos moleculares de corto alcance dentro de la región amorfa del polímero (conocida habitualmente como temperatura de transición vítrea, T_g).
- La relajación β se da a temperatura ambiente o por debajo de ésta, y es observada sólo en polietilenos ramificados y depende de la cristalinidad del polímero, ya que disminuye a medida que la cristalinidad aumenta. Esta relajación es atribuida a movimientos de segmentos de cadena en la fase no cristalina (región amorfa, o la interfase).
- La relajación α ocurre a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, y muy cercanas a la temperatura de fusión del polímero. La intensidad de ésta aumenta con la cristalinidad y se da dentro de la región cristalina, por lo tanto a mayor espesor de las lamelas, mayor será la temperatura a la que se produce esta relajación [11].

En la Figura 2.2 se muestran dos curvas correspondientes al módulo de pérdidas, obtenidas por DMA, en las cuales se observan las relajaciones típicas para un LDPE y un HDPE. Las temperaturas a las que se producen dichas relajaciones y la intensidad con la que se producen pueden variar dependiendo del tipo de polietileno.

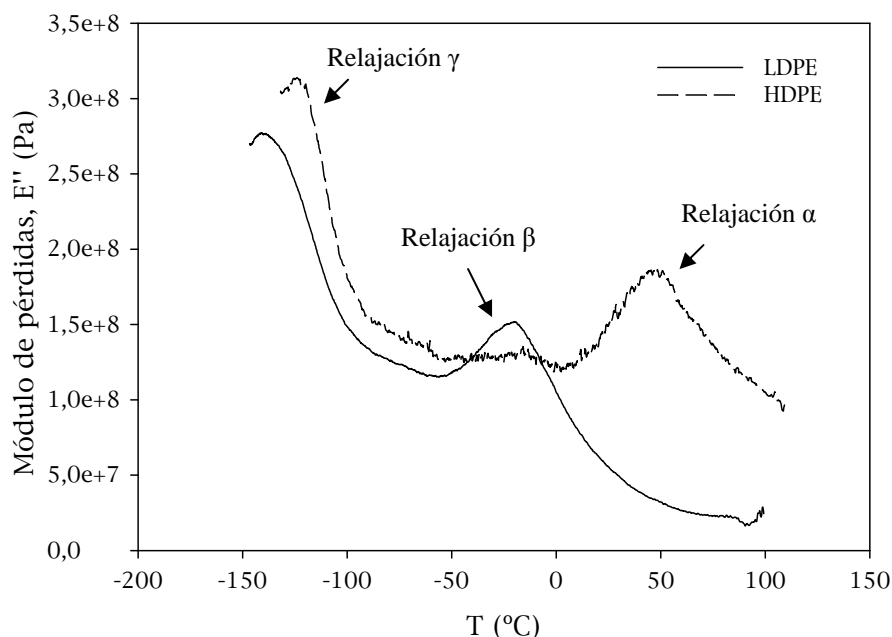


Figura 2.2. Curvas de módulo de pérdidas obtenidas mediante DMA de LDPE y HDPE.

2.1.3.3. Estabilidad térmica y oxidación

En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta aproximadamente 290°C. Entre 290 y 350°C, descompone y conduce a reducciones en el peso molecular con baja producción de etileno. A temperaturas superiores a 350 °C, se producen productos gaseosos en cantidad creciente, pero el producto principal no es el etileno, sino el butileno. En presencia de oxígeno, el polietileno es mucho menos estable. Se han observado cambios en las propiedades físicas y químicas que indican oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50°C, y en presencia de la luz se produce una degradación incluso a las temperaturas ordinarias [3]. La degradación térmica del polietileno en ambiente de oxígeno origina la formación de hidroperóxidos que al descomponer dan lugar a agua, dióxido de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos, esteres, lactonas o alcoholes [12, 13]. Las cadenas de polietileno en condiciones de elevada temperatura y cizalla forman fácilmente radicales en las zonas de cadenas donde hay más defectos. La combinación de

radicales con oxígeno da lugar a hidroperóxidos que siguen descomponiéndose dando lugar a otras sustancias (ver Figura 2.3).

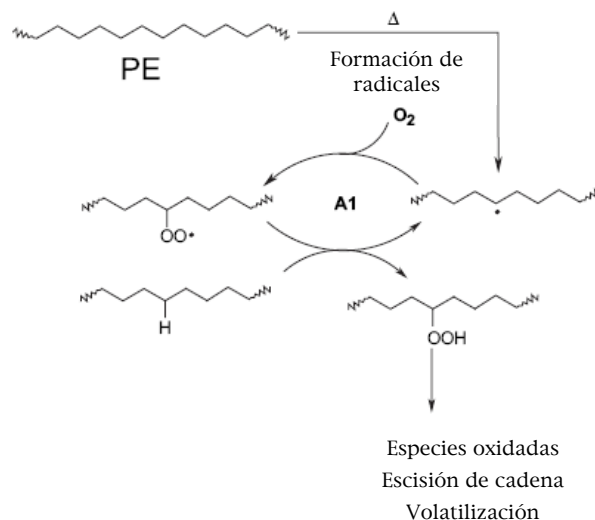


Figura 2.3. Degradación oxidativa del polietileno [12].

La oxidación térmica del polietileno es importante en el estado fundido, porque influye sobre el comportamiento en los procesos de tratamiento, y en el estado sólido porque fija límites a ciertos usos. Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad y, cuando son más intensos, por deterioro en la resistencia mecánica, variación en las propiedades eléctricas, desarrollo de olor rancio y cambio de color al amarillo-pardo y, en casos extremos, al negro. Una oxidación intensa, especialmente a temperaturas elevadas, conduce a la degradación de la cadena y a la pérdida de productos volátiles: monóxido de carbono, agua y ácidos grasos, y el producto se hace quebradizo y parecido a la cera.

El proceso de la oxidación es autocatalítico; aumenta la rapidez de la oxidación a medida que aumenta la cantidad de oxígeno absorbido. La velocidad de oxidación varía de una muestra a otra y es mayor cuando la ramificación de cadena es grande y también si el contenido inicial de grupos que contienen oxígeno es grande. La oxidación térmica del polietileno puede reducirse o

suprimirse durante algún tiempo incorporándole antioxidantes; en general, éstos son los mismos tipos que se usan para el caucho, y muchos son fenoles o aminas.

La oxidación fotocatalítica del polietileno expuesto a la luz solar es un problema más grave, ya que la protección no se consigue con tanta facilidad como en el caso de la oxidación térmica. Los antioxidantes normales son de poca utilidad y la protección más satisfactoria se obtiene incorporando aproximadamente 2% de negro de humo bien dispersado en el polímero. Se tiene también aquí una reacción autocatalítica, como en el caso de la oxidación térmica. La fotooxidación produce coloración, deterioro en las propiedades físicas y pérdida de resistencia mecánica, que conduce al agrietamiento y rotura de las muestras sometidas a tensión. Conviene insistir en que el polietileno no protegido no sirve para usos en los cuales estará expuesto a la luz solar.

2.1.3.4. Permeabilidad

Una propiedad muy importante del polietileno y que favorece su uso en muchas aplicaciones (p.e. envasado de alimentos, recubrimientos de papel y cartón), es su reducida permeabilidad al vapor de agua. Sin embargo, el polietileno tiene una permeabilidad elevada a los vapores orgánicos, aromas y a gases como el oxígeno y dióxido de carbono. Estos problemas hacen que el polietileno no se pueda utilizar para algunos usos. El transporte de oxígeno es muy importante en aplicaciones como el envasado de alimentos ya que es el principal factor que afecta a la vida útil de los alimentos.

En la Tabla 2.4 se muestra la clasificación de materiales según su barrera al oxígeno:

Tabla 2.4. Clasificación de los materiales de envasado de alimentos según su barrera al oxígeno.

<i>Capacidad de barrera</i>	<i>Valor de permeabilidad*</i>	<i>Materiales</i>
Barrera muy alta	< 1cm ³ /m ² /día	Vidrio
Barrera alta	1-5cm ³ /m ² /día	Poliiolefina/adhesivo/EVOH/adhesivo/poliiolefina PVdC/adhesivo/MXD6 PA Papel de aluminio Capas SiOx
Barrera media	6-100 cm ³ /m ² /día	PVC PET PA BOPP
Barrera baja	> 100 cm ³ /m ² /día	PE PP

*: ASTM D3985 a 23°C y 0% humedad relativa

2.1.3.5. Propiedades eléctricas

Como podía esperarse de su composición química, el polietileno tiene una conductividad eléctrica pequeña, baja permitividad, un factor de potencia bajo y una resistencia dieléctrica elevada. Gracias a esta propiedad el polietileno está siendo usado en el sector de los cables eléctricos.

2.1.3.6. Solubilidad

A temperaturas inferiores a 60 °C, el polietileno es muy poco soluble en los disolventes, pero a temperaturas más altas es fácilmente soluble en hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, aunque sigue siendo muy poco soluble en líquidos más polares, como alcoholes, ácidos, ésteres, fenoles y nitrocompuestos. La solubilidad del polietileno depende hasta cierto punto del peso molecular; las variedades más solubles son las de peso molecular más bajo; pero a temperaturas inferiores a 110 °C tiene también mucha importancia el

grado de ramificación de la cadena y, por consiguiente, la capacidad del polímero sólido para cristalizar. Partiendo de dos polímeros con el mismo peso molecular, pero con diferentes grados de ramificación, presenta mayor solubilidad el polímero más ramificado.

Cuando se pone un polietileno sólido en contacto con un disolvente, se produce absorción del disolvente e hinchamiento del sólido, incluso a temperaturas en las cuales no se produce disolución apreciable del polímero. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la cantidad y la rapidez de la absorción. La absorción del líquido está afectada por el peso molecular y por la estructura molecular, disminuyendo a medida que aumenta el peso molecular y el polímero tiene una estructura más cristalina y menos ramificada. El polietileno es insoluble en agua y sólo absorbe ésta en un grado muy limitado.

2.1.4. USOS Y APLICACIONES

El polietileno es ampliamente utilizado en una gran variedad de aplicaciones debido a su versatilidad de propiedades. Su buena resistencia química, no toxicidad, baja permeabilidad al agua, ligereza, su capacidad de aislamiento eléctrico, su facilidad de procesado además de su abundancia y su bajo coste, hace que se pueda utilizar en artículos como tuberías, fibras (p.e. fibra textil para tapicería de automóviles), películas, aislamiento eléctrico, revestimientos (p.e. del papel), envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes, artículos de fantasía, instalaciones químicas, etc.

En la Tabla 2.5 se resumen algunas de las principales aplicaciones del LDPE y del HDPE.

Tabla 2.5. Resumen de aplicaciones del polietileno.

<i>LDPE</i>	<i>HDPE</i>
Película termoretráctil	Tuberías
Envasado automático	Envases soplados
Bolsas industriales	Botellas
Film agrícola	Bidones
Bolsas de uso general	Contenedores industriales
Cables eléctricos (aislantes)	Cajones
Tuberías para riego	Bolsas de supermercado
Tubos y pomos	Bolsas tejidas
	Macetas

Según la Asociación Europea de Productores de Plásticos, en el año 2007 el consumo de plásticos en Europa fue de 49.5 millones de toneladas [14]. El 75% del volumen de plástico consumido fue de PE, PP, PVC, PS y PET. En este mismo año la demanda de plásticos en España fue de 7 millones de toneladas, siendo la producción de 6.5 millones de toneladas. La demanda crece a nivel español y a nivel mundial con el paso de los años. Atendiendo a la Figura 2.4 las aplicaciones de los polímeros son diversas siendo el sector de mayor consumo el del envase y embalaje con un 40%, seguido de otros sectores como la construcción (17%) y la automoción (8%). Otros sectores minoritarios son: la electricidad, la agricultura, los juguetes, el calzado, etc. La Figura 2.4 muestra un diagrama representando el consumo de polímeros por sectores a nivel español en el año 2007 según el Centro Español del Plástico [15].

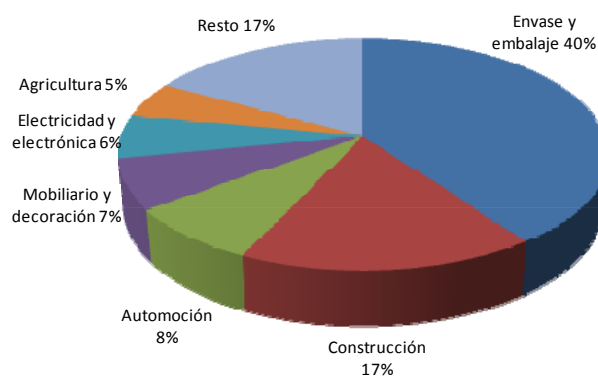


Figura 2.4. Consumo de polímeros por sectores en el año 2007 (Centro Español del Plástico).

En la Figura 2.5 se puede observar otro diagrama diferenciando el uso de diferentes tipos de polímeros en el sector de envases y embalaje, siendo las poliolefinas (PE, PP) la familia de polímeros que mayoritariamente se utiliza en este sector.

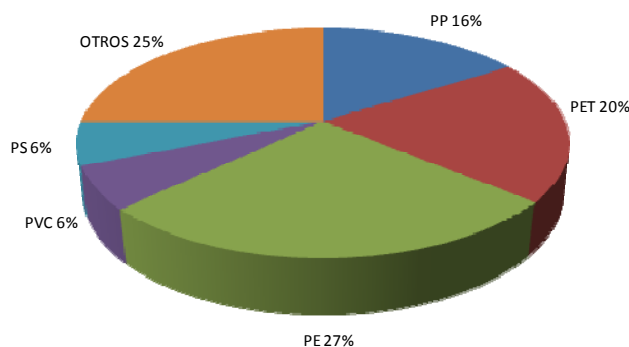


Figura 2.5. Consumo de polímeros en el sector de envases y alimentos (Centro Español del Plástico).

2.2. ARCILLAS

2.2.1. GENERALIDADES

Se define el término arcilla como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas pequeñas y en proporciones variables [16].

La estructura cristalina de los minerales arcillosos está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (Fig. 2.6). La estructura final de las arcillas se forma gracias a la compartición de los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la capa octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1 (bilaminar), mientras que si es de una octaédrica entre dos tetraédricas pasa a denominarse de tipo 2:1 (trilaminar).

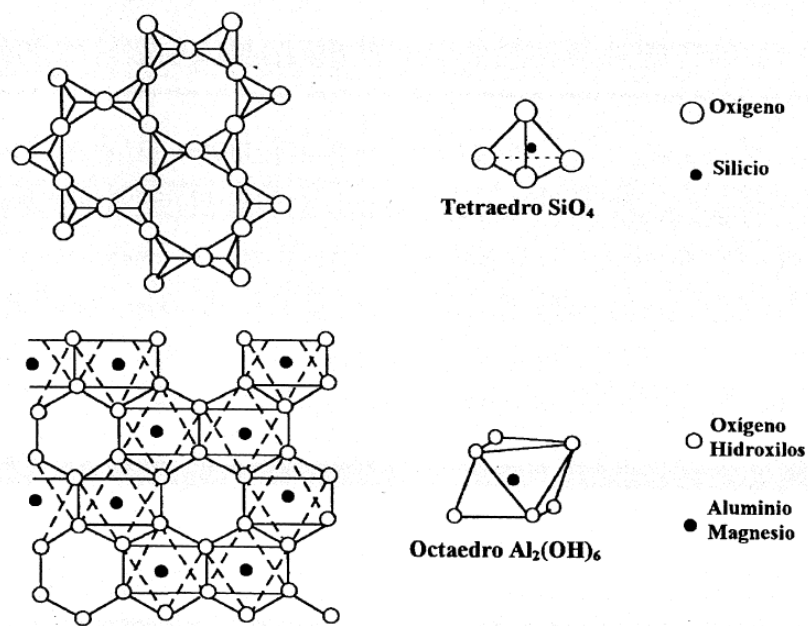


Figura 2.6. Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior) típicas de los minerales de la arcilla.

El Si^{4+} y el Al^{3+} de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de los minerales de la arcilla. Así, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} , y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} . Debido a las sustituciones isomórficas se forma una densidad de carga negativa, que es compensada por cationes que se encuentran en el espaciado interlaminar y que normalmente son intercambiables por otros de igual carga. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación y se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100g de arcilla. En la siguiente tabla se muestran las CEC de algunos tipos de minerales arcillosos.

Tabla 2.6. CEC de diferentes minerales arcillosos.

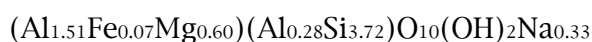
<i>Mineral arcilloso</i>	<i>CEC (meq/100g)</i>
<i>Caolinita</i>	<i>5-15</i>
<i>Montmorillonita</i>	<i>80-200</i>
Halloisita	10-40
Vermiculita	100-200
Sepiolita	20-35
Clorita	10-50

En este trabajo se van a utilizar dos tipos de arcillas de diferente naturaleza cuyos principales minerales arcillosos son la montmorillonita y la caolinita, los cuales por su estructura forman parte de la familia de los filosilicatos laminares. A continuación se detallan brevemente algunas de las principales características de estos dos tipos de minerales arcillosos (aunque en adelante en esta tesis la montmorillonita y la caolinita se referirán como arcillas).

2.2.2. MONTMORILLONITA

La montmorillonita es un filosilicato laminar perteneciente al grupo de las esmectitas y presenta la estructura típica de un filosilicato del grupo 2:1. Posee una estructura trilaminar, formada por dos capas tetraédricas de silicato y una capa octaédrica intermedia de tipo gibbsita (de aluminio). Es el tipo de filosilicato laminar más utilizado para la producción de nanocompuestos comerciales.

Químicamente, la montmorillonita tiene la siguiente fórmula [17]:



Posee una gran capacidad de sustitución isomórfica y cationes hidratados entre sus láminas. El entramado tiene una carga desequilibrada debido a la sustitución de aluminio por silicio en la lámina tetraédrica, y de hierro y magnesio por aluminio en la capa octaédrica. A causa de esto y de que las capas tetraédricas están contiguas, cuando las láminas están apiladas, la atracción que

las mantiene unidas es débil (fuerzas del tipo Van der Waals), y no hay enlaces de hidrógeno como en el caso de la caolinita, por lo tanto resulta muy fácil la inserción de moléculas de agua con la consiguiente dilatación de la estructura cristalina hasta casi seis veces el volumen original. Otros cationes y moléculas polares pueden entrar en el espacio interlaminar para causar una expansión a lo largo del eje c (véase Figura 2.7). Existen diferentes tipos de montmorilloníticas (como las sódicas o las cálcicas) que se diferencian por el catión presente en la galería interlaminar. Las sódicas presentan valores de plasticidad y capacidad de intercambio iónico mucho más elevados.

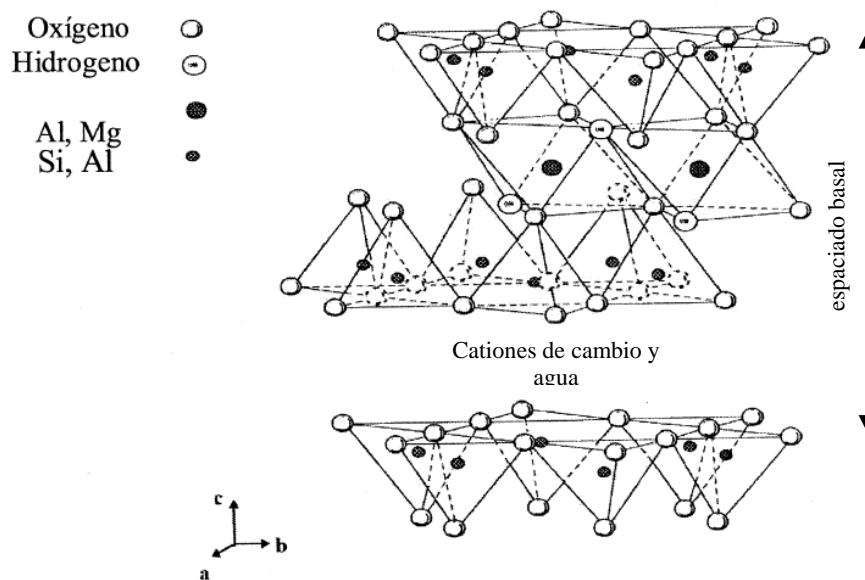


Figura 2.7. Esquema de la estructura laminar de una montmorillonita.

El espaciado basal inicial depende de la naturaleza de la arcilla y del grado de hidratación de los cationes presentes en la región interlaminar. El espaciado basal de la arcilla (suma del espesor de la lamina y la distancia interlaminar) puede variar desde aproximadamente 0.96nm cuando las láminas de arcilla están unidas, en su estado natural, hasta 2-5nm cuando existen moléculas de gran tamaño que se expanden en la región interlaminar. Éste puede ser calculado a partir del patrón de difracción de rayos-X aplicando la ley de Bragg. Se dice que la arcilla está en su estado exfoliado cuando el espaciado basal

aumenta hasta tal grado en el cual nos encontramos con láminas de arcilla que no interactúan entre sí, eliminándose las fuerzas de atracción entre ellas. En dicho estado las láminas están completamente individuales (y no agrupadas) y no se observa pico basal en el patrón de difracción de rayos X.

Debido a la elevada CEC de la montmorillonita, ésta puede ser fácilmente modificada mediante reacciones de intercambio catiónico, modificando así su polaridad. Los cationes que se encuentran en la región interlaminaar pueden intercambiarse por otros de igual carga con un mayor tamaño. Generalmente, los iones utilizados para modificar las montmorillonitas suelen ser surfactantes catiónicos, es decir moléculas orgánicas con un carácter ambipolar. La parte catiónica se ancla a la superficie de la arcilla mediante fuerzas coulombicas, mientras que la parte apolar queda en la parte exterior. Con este tipo de modificación se obtiene una arcilla más afín a las cadenas de polímero que son apolares. En la literatura científica se recogen diferentes mecanismos para modificar químicamente una montmorillonita, y mejorar así su mezclado con matrices poliméricas [18, 19]. En el apartado 2.4.3 se citarán algunos ejemplos de modificaciones de montmorillonitas que habitualmente se utilizan para el desarrollo de nanocompuestos de poliolefinas.

En la Tabla 2.7 se muestra un resumen de las propiedades de la montmorillonita.

Tabla 2.7. Resumen de las propiedades de la montmorillonita.

Nombre	Montmorillonita
<i>Grupo</i>	Esmectita
<i>Subgrupo</i>	Montmorillonitas
<i>Tipo de lámina</i>	2:1
<i>Interlámina</i>	Cationes hidratados intercambiables
<i>Capacidad de intercambio catiónico (CEC) (meq/100g)</i>	80-200
<i>Superficie específica (m²/g)</i>	80-300
<i>Relación de aspecto media</i>	250
<i>Espaciado interlaminaar (Å)</i>	≈9.8 (varía en función del catión)

2.2.3. CAOLINITA

La caolinita es un filosilicato del tipo 1:1 cuya estructura está compuesta por una capa tetraédrica de óxido de silicio (con grado de sustitución de silicio por otros cationes prácticamente nulo) enlazada a una capa octaédrica de tipo gibbsita (Figura 2.8). Su fórmula química es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, y presenta una composición química aproximada de 46.54% de SiO_2 , 39.50% de Al_2O_3 y 13.96% de H_2O [20].

La caolinita tiene una estructura laminar electrostáticamente neutra, por tanto, no requiere de la absorción de cationes para compensar el defecto de carga. Esto hace que la CEC sea muy baja y no sea tan fácil insertar cationes y moléculas orgánicas en el espaciado interlaminar como en el caso de las arcillas montmorilloníticas. Su estructura asimétrica hace que la interacción entre láminas consecutivas sea muy fuerte (enlaces por puentes de hidrógeno). La distancia basal de la caolinita es de 0.72nm, y puede aumentar con la absorción superficial de pequeñas moléculas polares.

Debido a su carácter hidrófilo, al igual que la montmorillonita, debe ser modificada químicamente para obtener un nanocompuesto con un alto grado de integración de las laminillas en la mayoría de las matrices poliméricas. En el caso especial de nanocompuestos de polietileno (o de otras poliolefinas), debido al carácter apolar de éste, la mezcla del polímero con una arcilla sin modificar por mezclado en fundido da lugar a un sistema inmiscible debido a la poca afinidad entre ambos componentes. Muchos han sido los esfuerzos dedicados a modificar la caolinita con diferentes sustancias orgánicas. En otra tesis doctoral del grupo de investigación se recoge un estudio completo sobre diferentes tipos de modificaciones que han sido empleadas para arcillas de tipo caolinita [21]. Generalmente la caolinita suele modificarse en dos pasos. En un primer paso la arcilla suele tratarse con un precursor (dimetilsulfóxido, metilformamida), con el objetivo de que moléculas orgánicas de pequeño tamaño se adsorban sobre la superficie evitando la formación de enlaces de hidrógeno y incrementando el espaciado basal de la arcilla [22-30]. El segundo paso de modificación consiste en la intercalación de moléculas de mayor tamaño (sales de amonio, polietilenglicol,

carboximetilcelulosa, aminoácidos) para mejorar la afinidad de la arcilla con las cadenas poliméricas. En este segundo paso las moléculas de precursor son mayoritariamente substituidas por otras moléculas para aumentar el espaciado basal [31-35].

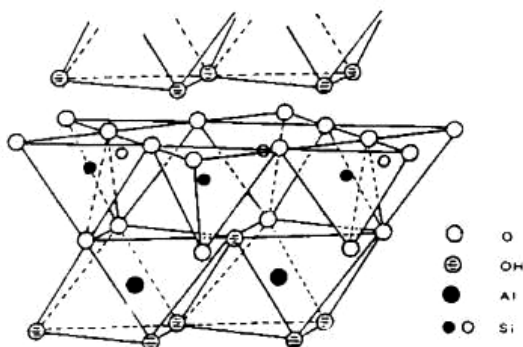


Figura 2.8. Estructura laminar de una caolinita.

Algunas de las principales propiedades de la caolinita se resumen en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Resumen de las propiedades de la caolinita.

Nombre	Caolinita
<i>Grupo</i>	Caolín
<i>Subgrupo</i>	Caolines
<i>Tipo de lámina</i>	1:1
<i>Interlámina</i>	Vacía o sólo agua
<i>Capacidad de intercambio catiónico (CEC) (meq/100g)</i>	5-15
<i>Superficie específica (m²/g)</i>	15-50
<i>Relación de aspecto media</i>	≈350
<i>Espaciado interlaminar (Å)</i>	7.2

2.3. NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/ARCILLA

2.3.1. INTRODUCCIÓN

Desde las primeras publicaciones realizadas por el grupo de Toyota [36-39] los nanocompuestos polímero-silicato laminar han recibido un gran interés tanto en el sector industrial como en el académico [40-53]. Hay muchas definiciones de nanocompuesto, una de ellas es la dada por Dubois [54] en la cual se define nanocompuesto como una nueva clase de materiales compuestos, en los cuales por lo menos una de las dimensiones de las partículas de carga está en el rango de los nanómetros.

Se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos dependiendo del número de dimensiones que sus cargas tengan en el rango de los nanómetros. En un primer caso, cuando tres dimensiones se encuentran en este rango, se denominan nanopartículas isodimensionales (tales como nanopartículas esféricas de sílice, nanoclusters semiconductores y otros). Cuando dos dimensiones están en la escala del nanómetro se habla de nanotubos o whiskers. El tercer tipo de nanocompuestos se caracteriza por tener solamente una dimensión en el rango nanométrico. En este caso la nanopartícula está presente en forma de láminas de algunos nanómetros de espesor por cientos o miles de nanómetros de longitud. Esta familia de nanocompuestos se puede agrupar bajo el nombre de nanocompuestos poliméricos laminares. Estos materiales son obtenidos por intercalación del polímero (o de un monómero polimerizado posteriormente) dentro de la galería interlaminar de las cargas. Hay una amplia variedad de materiales laminares. Entre ellos cabe destacar: arcillas naturales (montmorillonita, hectorita, caolinita), arcillas sintéticas (laponita), hidróxidos laminares de doble capa, cloruros (FeCl_3), metales calcógenos (TiS_2), óxidos (óxido de carbono), fosfatos metálicos, otros (grafito).

De entre los diferentes tipos de nanocompuestos descritos anteriormente, esta tesis pretende centrarse en los nanocompuestos que incorporan arcillas (formadas por silicatos laminares) en su composición. Las arcillas están

fácilmente disponibles en la naturaleza y su comportamiento químico en sistemas orgánico-inorgánico ha sido ampliamente estudiado [55].

2.3.2. TIPOS DE MORFOLOGÍAS

En general, los silicatos laminares tienen un espesor de aproximadamente 1 nm por cada lámina y una alta relación de aspecto (entre 10 y 1000). Dependiendo de las interacciones entre el polímero y el silicato laminar (modificado o no), y también del método empleado para la preparación de los nanocompuestos, se pueden diferenciar tres tipos de estructuras o morfologías en los nanocompuestos de polímeros-silicatos laminares (Figura 2.9) [56, 57].

- **Morfología agregada:** Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, intercalándose así entre las laminillas, se obtiene un compuesto con separación de fases. Este tipo de estructuras se caracteriza por la presencia de pequeños agregados de laminillas cuyo tamaño puede ser superior a la micra, es lo que se llama estructura *agregada*. La mejora de propiedades en este tipo de estructuras está en el rango de las que se obtiene con los materiales compuestos convencionales. Este tipo de morfología se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla, y por lo tanto, habrá regiones puras de polímero sin carga, lo cual repercutirá en un empobrecimiento de las propiedades. En ocasiones el tamaño final de los agregados está en el rango de los nanómetros (“tactoides”) a pesar de no haber una plena interacción entre el polímero y la arcilla. En estos casos, dado el carácter nanométrico de la carga dispersa, el grado de mejoras suele ser mayor que en los microcompuestos convencionales.
- **Morfología intercalada:** En las estructuras *intercaladas* una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la nanocarga, manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar. La intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espaciado basal de las

laminillas de arcilla. En ocasiones se dan tipos de estructuras combinadas entre la agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado, pero continúan observándose estructuras agregadas de pequeños grupos de láminas.

- **Morfología exfoliada (o delaminada):** La estructura *exfoliada* se da cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales. El estado exfoliado ideal es aquel en el que las laminillas de silicatos están homogéneamente dispersas en el seno de la matriz polimérica. Este tipo de morfología es posible cuando las cadenas poliméricas pueden insertarse en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las laminillas de arcilla.

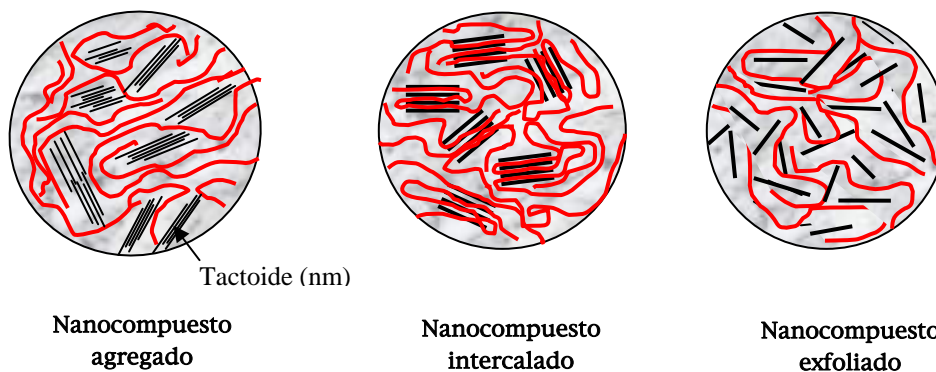


Figura 2.9. Representación de las posibles morfologías (estructuras) de un nanocompuesto.

Habitualmente los nanocompuestos con silicatos laminares no presentan un único tipo de estructura, sino que la morfología suele ser una combinación de estos tres tipos antes descritos.

2.3.3. OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Existen diferentes métodos para la obtención de nanocompuestos polímero-arcilla. Los principales se describen a continuación [58]:

- **Síntesis de la nanocarga *in-situ*.** Esta ruta consiste en la formación *in situ* del silicato en una disolución acuosa que contiene disuelto el polímero. Dicha ruta ha sido ampliamente utilizada en los nanocompuestos de LDH (hidróxidos de doble capa o hidrotalcitas) [59]. En esta técnica basada en las fuerzas de atracción del polímero y la nanocarga, el polímero ayuda a la nucleación y al crecimiento de cristales de la carga inorgánica, y consigue atraparlos dentro de la matriz, conduciendo a una estructura exfoliada. Esta técnica es particularmente adecuada para polímeros solubles en agua como polivinil pirrolidona (PVP), hidroxipropil-metil celulosa (HPMC), poliacrilonitrilo (PAN), polidimetil-dialilamonio (PDDA) y polianilina (PANI) [60]. Sobre esta técnica cabe destacar que el tamaño de las laminillas obtenidas no puede competir con el de las nanocargas naturales, de tal forma que su longitud media suele estar en torno a la tercera parte de las naturales.

- **Vía líquida:** Esta ruta consiste en disolver el polímero y suspender la arcilla en un disolvente común en el cual ambos componentes sean solubles. El mecanismo de formación de nanocompuestos por esta técnica abarca dos pasos: 1) el hinchamiento de las laminillas de arcilla y 2) intercalación de las cadenas poliméricas en la galería interlaminar de la arcilla expandida por el disolvente, desplazando las moléculas de disolvente fuera de la galería. Después de esto el sistema es calentado para evaporar todo el disolvente. Una vez eliminado el disolvente, el sistema de arcilla intercalada queda intacto y se obtiene el nanocompuesto. Varios polímeros como el alcohol de polivinilo (PVOH), polietileno (PE), óxido de polietileno (PEO), etc, han sido utilizados para preparar nanocompuestos por esta ruta [61-63].

Aunque esta ruta puede ser utilizada para polímeros no polares, su uso industrial está limitado ya que requiere del empleo de disolventes orgánicos peligrosos en gran cantidad (p.e. xileno), lo cual es negativo para el medio ambiente y la salud. Los nanocompuestos preparados por

este método pueden retener una pequeña cantidad de disolvente en el producto final que puede dañar las propiedades finales.

- **Por polimerización *in situ*.** Esta ruta se basa en la intercalación de monómeros en estado líquido o en disolución en la galería interlaminar de la arcilla para posteriormente llevar a cabo una polimerización “in situ”. La polimerización puede ser iniciada por calor o radiación, por la difusión de iniciador adecuado o por iniciadores o catalizadores insertados en la galería interlaminar. La disolución es introducida en un reactor de altas presiones para llevar a cabo la polimerización. La reacción se produce a altas temperaturas y presiones para llevar a cabo la polimerización. En 1988 Okada et al. de la compañía Toyota patentó el primer desarrollo de nanocompuestos de poliamida-arcilla mediante esta ruta. No obstante, esta ruta también ha sido utilizada en otro tipo de polímeros como el poliestireno (PS) [64], las resinas epoxi [65], el polietilen-tereftalato (PET), el polietileno (PE), el polimetacrilato de metilo (PMMA), etc.

Aunque la preparación de nanocompuestos por esta técnica ha supuesto en muchos casos una mejora de las propiedades finales, la cantidad de muestra que se puede producir en un laboratorio es pequeña debido a la limitación en el tamaño de los reactores de laboratorio. Desde un punto de vista industrial, la presencia de cargas en el sistema ha llevado a complicar las condiciones de reacción, haciendo compleja la producción de estos materiales en grandes reactores industriales.

- **Por mezclado en fundido:** Esta ruta se basa en el mezclado de la arcilla con el polímero en estado fundido. Bajo estas condiciones si las láminas de arcilla son lo suficientemente compatibles con el polímero, las cadenas poliméricas pueden insertarse en la región interlaminar y formar un nanocompuesto intercalado y/o exfoliado. En esta técnica no se requieren disolventes. La forma habitual para preparar los nanocompuestos mediante esta ruta es su procesado en una extrusora de doble husillo. El

calor y la fricción generados por los husillos de la extrusora facilita la intercalación o la exfoliación de la arcilla. En 1993, Giannelis et al. [66] reportaron que los nanocompuestos polímero-arcilla podían ser desarrollados por mezclado en fundido. Varios nanocompuestos basados en PA, PET, PE, PP, PS, etc. han sido sintetizados por esta ruta.

El desarrollo de esta ruta es mucho más interesante que las anteriores desde el punto de vista industrial y medioambiental. Se pueden obtener nanocompuestos mediante esta ruta por cualquiera de las tecnologías habitualmente utilizadas en la industria de polímeros: mezclado, extrusión, inyección, etc.

En esta tesis se van a desarrollar nanocompuestos de polietileno mediante la ruta de procesado en fundido, ya que es la ruta que presenta un mayor interés desde el punto de vista industrial. Como se describirá en el capítulo de materiales y técnicas experimentales en esta tesis se utilizará un mezclador interno y una extrusora de doble husillo para la preparación de los diferentes nanocompuestos.

2.4. DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS POLIETILENO/ARCILLA POR MEZCLADO EN FUNDIDO

2.4.1 GENERALIDADES

El desarrollo de nanocompuestos polímero/arcilla ha despertado en los últimos años un gran interés desde el punto de vista científico y tecnológico, como consecuencia de las mejoras significativas que se pueden conseguir en propiedades mecánicas, térmicas y barrera a gases con pequeños contenidos de carga (normalmente <10%) [57]. Estos nanocompuestos poliméricos basados en arcillas son materiales híbridos orgánico-inorgánico que incorporan nanocargas de relleno laminares con una gran relación de aspecto (longitud/espesor) [12, 46, 47, 67-81]. Las mejoras alcanzadas en propiedades son el resultado de los efectos

sinérgicos de una estructura a escala nanométrica, así como de las interacciones que se establecen entre la matriz polimérica y las nanocargas.

En el caso particular de los nanocompuestos de polímeros no polares como el polietileno (PE) o el polipropileno (PP), estos no son fáciles de obtener debido a la baja afinidad química que existe entre ambos componentes, y que da como resultado un sistema inmiscible [46, 80]. La arcilla presenta un comportamiento hidrófilo debido a los grupos polares que presentan sus capas tetraédricas y octaédricas, mientras que el polietileno es hidrófobo debido a su estructura parafínica.

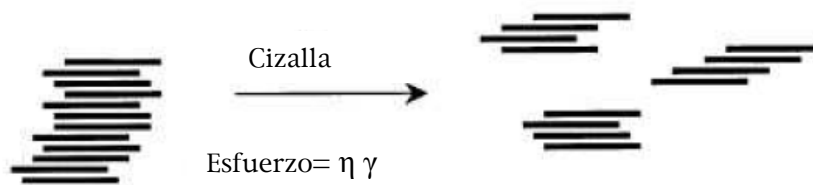
Se han reportado trabajos de síntesis de nanocompuestos de polietileno mediante un proceso de polimerización “*in situ*” [82-84]. Aunque esta técnica es adecuada para obtener nanocompuestos con un alto grado de exfoliación de polímeros apolares, como las poliolefinas, normalmente las propiedades mecánicas finales son limitadas debido al bajo peso molecular obtenido en la polimerización [83]. La ruta de preparación en solución también ha sido utilizada [63], pero debido a los inconvenientes del uso de disolventes tóxicos para la disolución del polietileno, tampoco es un método viable para la elaboración de nanocompuestos de polietileno. Por eso, la mayoría de trabajos reportados sobre nanocompuestos de poliolefinas utilizan el método en fundido. En este método, el grado de dispersión de las nanoláminas depende no solamente de las condiciones de procesado tales como los parámetros de extrusión-mezclado (temperatura, velocidad de extrusión, velocidad de alimentación, grado de cizalla, y perfil del husillo) sino también de la afinidad y las interacciones que se pueden producir entre las laminillas de arcilla y las cadenas del polímero. Este último parámetro es incluso esencial para poder obtener una morfología exfoliada en la que las laminillas de la arcilla se encuentren completamente dispersas en la matriz del polímero.

2.4.2. FACTORES QUE AFECTAN A LA DISPERSIÓN DE LA ARCILLA MEDIANTE EL MEZCLADO EN FUNDIDO

Según Fornes et al. [85], la intercalación/exfoliación de las laminillas de la arcilla se produce por la combinación de dos mecanismos (Figura 2.10):

1) La rotura de grandes agregados de arcilla (“*stacks*”) en agregados más pequeños formados por un número más pequeño de laminillas (tactoides), debido al efecto de grandes fuerzas de fricción durante el mezclado en fundido.

2) La difusión de las cadenas de polímero dentro de la galería interlaminar. De esta forma se rompen los enlaces entre láminas consecutivas. En esta fase es de especial importancia que la superficie de la arcilla sea químicamente compatible con la matriz polimérica.



a) Rotura de agregados de arcilla en agregados de menor tamaño.



b) Difusión de cadenas poliméricas entre las láminas de arcilla.

Figura 2.10. Mecanismo de rotura de agregados por mezclado en fundido según Fornes [85].

La rotura de agregados de arcilla y la posterior difusión de cadenas poliméricas entre las láminas de arcilla, son procesos que dependen también de

la masa molecular del polímero, de las interacciones termodinámicas y de las interacciones polímero-arcilla.

El estudio de Fornes, también mostró como a mayor masa molecular de la matriz polimérica, la viscosidad en fundido y las fuerzas ejercidas sobre los agregados de arcilla eran mayores, y por lo tanto, el número de laminillas en los agregados finales era menor. Sin embargo, una mayor masa molecular del polímero disminuye la difusión de las cadenas en la galería de la arcilla ($D \approx 1/M^2$), y por lo tanto dificulta la formación del híbrido polímero-arcilla (la exfoliación).

Generalmente se considera que un nanocompuesto está exfoliado cuando más del 80% de las láminas de arcilla (con relación de aspecto entre 10-2000) están uniformemente dispersas en la matriz polimérica en forma de tactoides de no más de dos laminillas. Las macromoléculas con un radio de giro superior a la distancia de la galería interlaminar serán capaces de difundirse e intercalarse en la galería interlaminar. Aunque el proceso tendrá lugar solo si conlleva una disminución de la energía libre del sistema (ΔG).

$$\Delta G_{\text{intercalación}} = \Delta H - T\Delta S < 0$$

En un estudio de Vaia et al. se propone que desde un punto de vista entrópico la intercalación de las cadenas poliméricas disminuye la entropía, aunque esta disminución puede ser contrarrestada por un incremento en la entropía de las cadenas de alquilamonio (procedentes de las sales habitualmente utilizadas para modificar la arcilla) en la superficie de la arcilla debido a un incremento en el espaciado interlaminar. El incremento en la entropía depende del espaciado interlaminar, que a su vez depende de la densidad de empaquetamiento de las cadenas de alquilamonio.

La dispersión de la arcilla en la masa polimérica juega un papel muy importante en la mejora de las propiedades finales de nanocompuestos. En la ruta de preparación de nanocompuestos por fundido existen algunas variables del proceso que influyen de forma clara en la dispersión de la arcilla. Estas

variables son: temperatura o perfil de temperaturas del proceso, velocidad de mezclado o extrusión, configuración de los husillos de la extrusora, relación longitud/diámetro (L/D) de la extrusora, velocidad de alimentación del polímero. Sin embargo, también hay otro tipo de factores a tener en cuenta antes de empezar el procesado de los nanocompuestos como lo son el acondicionamiento de la arcilla (secado, purificación o reducción del tamaño de partícula), la selección del tipo de compatibilizador y del tipo de arcilla o de modificante, el método utilizado para alimentar la arcilla (en polvo o en masterbatch), así como la sección de la extrusora en la cual se alimentará la arcilla. A continuación, se explica brevemente como influyen algunas de estas variables en el estado de la dispersión de la arcilla.

- a) **Equipo utilizado para el mezclado en fundido** (mezcladora, extrusora monohusillo, extrusora de doble husillo (TSE)). Por lo general, el uso de una extrusora monohusillo no proporciona suficiente fricción entre los componentes para romper los agregados de la carga. En contrapartida, las mezcladoras de dos rotores y las extrusoras de doble husillo en la mayoría de los casos pueden resultar equipos eficaces para dispersar cargas laminares en una matriz polimérica. En el caso de las extrusoras de doble husillo, las extrusoras co-rotantes y contra-rotantes con unas condiciones de procesado y un diseño de husillos optimizado son los equipos que producen un mayor nivel de exfoliación [86, 87].

- b) **Configuración de los husillos.** El efecto del diseño de los husillos en extrusoras de doble husillo también ha sido analizado para diferentes sistemas polímero/arcilla. Mehrabzadeh et al. [88] determinó para el caso de nanocompuestos de polietileno que la dispersión de la arcilla y el efecto reforzante en la matriz era mayor para el caso de configuraciones de husillo con una mayor cizalla y con un mayor tiempo de residencia.

- c) **Condiciones de procesado** (perfil de temperaturas, velocidad de extrusión, tiempo de residencia). Las condiciones de mezclado o extrusión tienen una especial importancia en la dispersión de las nanocargas. Se ha

comprobado que en nanocompuestos de polipropileno, a mayor velocidad de extrusión (entre valores de 10 y 150rpm) y a mayor tiempo de residencia (entre 5 y 30 minutos) se produce un mayor grado de dispersión de la arcilla [89]. El número de veces que un nanocompuesto es procesado en una extrusora está relacionado con el tiempo de residencia, y en el caso de nanocompuestos poliamida 6/montmorillonita se ha observado que el tamaño medio de agregado disminuye al aumentar el número de procesados desde uno hasta tres [87]. Por el contrario, la temperatura de procesado (240°C o 270°C) no ha ejercido una gran influencia en los resultados obtenidos en nanocompuestos de poliamida 6 [90]. Aunque, se ha observado que la temperatura de procesado puede degradar los surfactantes presentes en las organomontmorillonitas. Shah et al. [91] observaron en determinados nanocompuestos de polietileno, que la modificación de las arcillas se perdía para temperaturas de procesado por encima de 180°C.

- d) Estructura química de los modificadores de la arcilla** (tipo de sal, número y longitud de cadenas alquílicas, etc). La estructura química de los surfactantes que se utilizan para modificar las montmorillonitas afecta al espaciado basal de la organoarcilla y a propiedades de la matriz como la estabilidad térmica, la cristalinidad o las propiedades mecánicas [47, 92-94]. Se ha observado que a mayor número de cadenas alquílicas se obtiene un mayor espaciado basal de la organoarcilla, un mayor nivel de exfoliación y un mayor efecto reforzante. La naturaleza de los surfactantes (amonio, piridinio, imidazolio, fosfonio) ejerce un poder influyente en la estabilidad térmica de la matriz polimérica.
- e) Contenido y naturaleza del compatibilizador.** En el caso de los nanocompuestos de polietileno u otras poliolefinas se incorporan agentes compatibilizantes para mejorar la afinidad entre la matriz y la arcilla. Las cadenas de compatibilizadores como los oligómeros de polietileno funcionalizados con anhídrido maleico, favorecen la formación de interacciones entre la superficie de la arcilla y los grupos polares del

compatibilizador. El tipo de compatibilizador utilizado o el contenido final de éste también son dos factores que afectan a las propiedades físicas del polietileno. Hotta et al. [69] estudiaron el grado de exfoliación y las propiedades mecánicas al variar la relación compatibilizador/arcilla y observaron que las propiedades mecánicas eran superiores a medida que aumentaba dicha relación. Osman et al. estudiaron el efecto de diferentes compatibilizadores (con diferentes grupos polares en la cadena poliolefínica) en las propiedades mecánicas del polietileno [95]. Bae et al. [96] observaron que el contenido de grupos anhídrido maleico (0.5% o 1%) también influye sobre el nivel de exfoliación. Si la preparación del nanocompuesto compatibilizado se realiza en dos etapas (la primera basada en la preparación de un masterbatch de compatibilizador+arcilla, y la segunda consistente en su dilución en una matriz de polietileno), se consigue incrementar extraordinariamente el nivel de exfoliación y las propiedades del polietileno en comparación a la preparación del nanocompuesto por fundido de los componentes en un solo paso [97]. Esto es debido a que la arcilla solo interacciona con el compatibilizador y por lo tanto se produce una buena dispersión de ésta cuando se dispersa en una matriz totalmente formada por compatibilizador.

- f) **Método utilizado para añadir la arcilla.** En la preparación de sistemas polímero/arcilla mediante mezclado en fundido en un mezclador interno, se pueden introducir todos los componentes de la mezcla (polímero+arcilla) conjuntamente en el equipo [98-100], o se puede introducir primero la matriz polimérica y posteriormente la arcilla en polvo, una vez el polímero está fundido en el interior del equipo [77, 78]. En el caso de la extrusión de doble husillo, la adición de la arcilla puede realizarse también de diferentes formas: la arcilla se puede añadir junto al polímero de forma que el polímero no estará fundido cuando la arcilla entre en contacto con la matriz (mezclado en seco), pero también se puede introducir por cualquier otro puerto de alimentación de la extrusora cuando el polímero ya está fundido [87, 97]. Se ha comprobado que ambos métodos son capaces de dispersar la arcilla y formar

nanocompuestos con un alto grado de exfoliación. Algunos estudios explican que el mezclado en seco de todos los componentes antes de ser mezclados en fundido es fundamental para conseguir una gran cizalla y romper los agregados de arcilla. Sin embargo, otros autores indican que si la arcilla entra en contacto con el polímero fundido y se reduce la cizalla se puede conseguir el máximo grado de exfoliación.

2.4.3. PARTICULARIDADES EN LA ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIETILENO-ARCILLA

Como se ha comentado en el apartado anterior, el hecho de que el polietileno no contenga grupos polares en su estructura molecular hace que sea difícil alcanzar una dispersión homogénea de las laminillas de arcilla dentro de la matriz de PE, obteniéndose un sistema prácticamente inmiscible al mezclarse el polietileno con la arcilla. En este sentido, el tratamiento superficial de las arcillas con sustancias orgánicas afines a las cadenas de polietileno, transforma la arcilla hidrofílica en organofílica, teniendo de este modo una mayor afinidad por la matriz de polietileno de naturaleza hidrófoba [47, 75, 79, 101]. Habitualmente el tipo de tratamiento superficial dado a las arcillas (de tipo montmorillonítico) ha sido la reacción de intercambio catiónico con sales de amonio cuaternarias. En la Figura 2.11 se muestra un esquema que representa el intercambio catiónico de los cationes situados en la región interlaminar de la arcilla, por cationes de mayor tamaño como los procedentes de una sal de amonio cuaternaria [102]. La Figura 2.11a representa las láminas de arcilla agrupadas en su forma natural formando agregados con los cationes de la región interlaminar representados por los puntos azules y rojos. La Figura 2.11b representa las láminas de arcilla con cationes mucho más grandes adsorbidos en la superficie, que han sido intercambiados por otros con la misma carga. La introducción de cationes, por ejemplo alquílicos, en la región interlaminar, además de favorecer la afinidad hacia matrices como el polietileno, incrementará la distancia interlaminar inicial de la arcilla por la mayor longitud de los nuevos cationes. Ese incremento en el espaciado interlaminar dependerá de la longitud

de las cadenas que forman parte de los cationes que se introducen y de la disposición (empaquetamiento, ángulo) en la que se encuentren esos cationes. En la Figura 2.12 se muestran algunos ejemplos de la estructura química de sales cuaternarias de amonio que se utilizan para modificar arcillas. Los radicales que habitualmente forman parte de las sales de amonio son grupos metilo, cadenas alquílicas de varios átomos de carbono (C8-C18), grupos bencilo, fenilo, etc.

Existen otros tipos de sales que también pueden ser utilizadas para la modificación de arcillas tales como las de fosfonio, sulfonio, quinolinio, piridinio o imidazolio [103-105], y que presentan una mayor estabilidad térmica (la arcilla no pierden la modificación a las temperaturas utilizadas en el procesado de nanocompuestos).

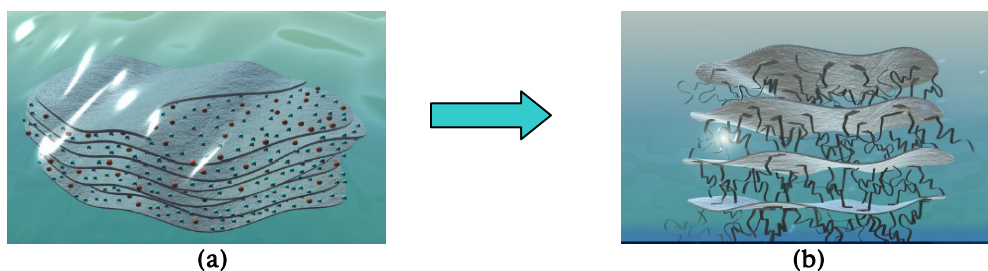


Figura 2.11. Esquema sobre la reacción de intercambio catiónico en una montmorillonita. Modificación con sales alquílicas [102].

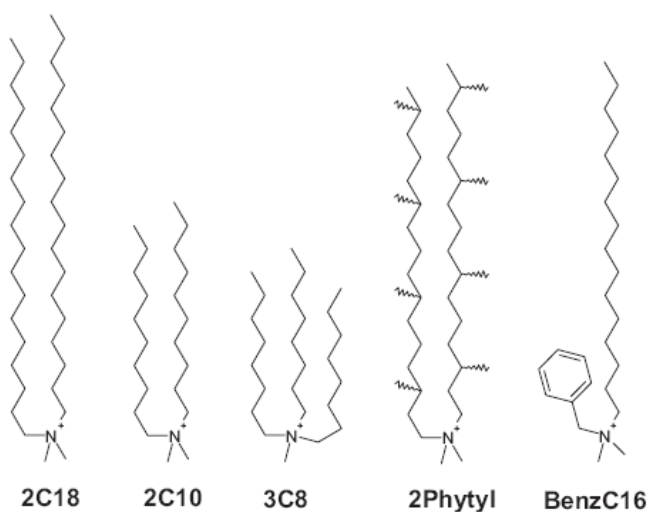


Figura 2.12. Ejemplos de sales cuaternarias utilizadas para la modificación de arcillas.

En la Tabla 2.9 se muestran algunos ejemplos de diferentes modificaciones de montmorillonitas sódicas y cálcicas que han sido utilizadas anteriormente por otros autores. En dicha tabla se detalla el nombre del modificante principal utilizado y el espaciado basal obtenido en cada caso, aunque algunas arcillas están modificadas por mezclas de sales [47, 77, 81, 104, 106, 107]. Algunas de las modificaciones son comercializadas por empresas para la fabricación de nanocompuestos.

Tabla 2.9. Ejemplos de arcillas montmorillonitas modificadas.

<i>Tipo de arcilla</i>	<i>Modificante</i>	<i>Espaciado basal (nm)</i>
Na-MMT (comercial)	Ninguno (Cloisite®Na ⁺)	1.21
Ca-MMT	Ninguno	1.56
MMT (comercial)	Dellite 72T	3.04
Na-MMT (comercial)	Ión de amonio cuaternario (Cloisite®30B)	1.84
Na-MMT (comercial)	Ión de amonio cuaternario (Cloisite®20A, Cloisite®15A)	2.42
MMT (comercial)	Octadecil amina (Nanomer® I30P)	2.2
Na-MMT	Distearyl dimetil amina (Nanofil®15)	2.8
Ca-MMT	Cloruro de hexadecildimetilbenzil amonio	1.90
Ca-MMT	Cloruro de octadeciltrimetil amonio	4.09
Na-MMT	Cloruro de octadeciltrimetil amonio	1.85
Na-MMT	Bromuro de dioctadecildimetil amonio	2.66
Na-MMT	Bromuro de trioctadecilmetil amonio	3.58
Na-MMT	Bromuro de tetraoctadecil amonio	3.94
Na-MMT	Bromuro de hexadecil quinolinio	1.8
Na-MMT	Bromuro de hexadecil piridinio	2.0

La intercalación de sustancias dentro de la región interlamina puede incrementar el espaciado basal hasta aproximadamente 5nm y transforma la arcilla de hidrofílica a organofílica, es decir la hace más compatible con la

naturaleza hidrófoba de los polímeros. El proceso más utilizado para intercalar sustancias orgánicas en arcillas de tipo esmectítico se resume en los siguientes pasos [19]:

1. En una arcilla como la montmorillonita, en estado seco las interacciones que se producen entre lámina y lámina hacen que la distancia de la galería interlaminar sea muy pequeña, ya que tan solo está ocupada por una monocapa formada por moléculas de agua. La manera de reducir las interacciones sólido-sólido es dispersar la arcilla en agua o en una disolución acuosa de disolventes orgánicos solubles en agua como alcoholes o glycol. En una disolución acuosa las moléculas de agua pueden difundir a través del espaciado interlaminar y separar una lámina de arcilla de la otra. La exfoliación de la arcilla en agua es total para una concentración baja de arcilla en la disolución acuosa. Habitualmente se dispersa un porcentaje de arcilla en agua entre un 1% y un 15%.
2. Cuando la arcilla está disuelta en agua, se procede al intercambio de los cationes de la galería interlaminar (Na^+ , Ca^{2+}) por un catión orgánico. Los cationes utilizados suelen ser moléculas orgánicas con un carácter ambipolar (surfactantes). Así, la parte catiónica se anclaría a la superficie de la arcilla mediante fuerzas coulómbicas, mientras que la parte apolar quedaría en la parte exterior. Los cationes de este tipo más ampliamente utilizados son sales de amonio, formadas por un grupo amonio sustituido por uno o varios (hasta cuatro) radicales orgánicos. Dependiendo de la aplicación de los nanocompuestos y de la estructura química del polímero base con el que las arcillas van a ser mezcladas, la sal puede llevar diferentes grupos funcionales. Por ejemplo, para el caso de las poliolefinas, los radicales suelen ser colas alquílicas con una longitud de 10 a 18 carbonos. Generalmente se utilizan sales de amonio cuaternarias, aunque se prefieren sales primarias o secundarias cuando la organoarcilla se utiliza como componente reactivo, p.e. termoestables. La disolución arcilla+agua+sal se filtra, se lava, se seca y se tritura a polvo muy fino después de la reacción de intercambio catiónico.

En cuanto a los tipos de arcilla utilizados hasta ahora en la fabricación de nanocompuestos de polietileno, la arcilla montmorillonita ha sido la más utilizada. La organofilidad de la arcilla puede ser incrementada con el intercambio de cationes interlaminares por otros cationes orgánicos (iones alquilamonio) cuando son tratadas con sales de amonio (surfactantes). Pero la reacción de intercambio catiónico no produce arcillas comerciales absolutamente modificadas. Generalmente en una arcilla modificada superficialmente se obtienen diferentes fracciones de arcilla: arcilla no modificada con un espaciado interlaminar del orden de 1nm (espaciado natural de la arcilla) y arcilla modificada con iones alquilamonio con un espaciado interlaminar entre 1nm y 5nm, dependiendo del número de carbonos en las cadenas de los iones. Estas arcillas después de haber sido modificadas reciben el nombre de organoarcillas.

Aunque es posible dispersar la arcilla modificada en pequeños tactoides y obtener una exfoliación parcial, los trabajos reportados hasta el momento indican que el tratamiento superficial dado a la arcilla no es suficiente para alcanzar una estructura altamente exfoliada, y sólo es posible conseguir una estructura mixta donde predomina la intercalación y la agregación que sólo proporciona una pequeña mejora en las propiedades del material [98].

Se ha comprobado que el método ideal para la correcta exfoliación de arcillas en nanocompuestos de polietileno elaborados mediante mezclado en fundido, consiste en el uso de arcillas modificadas y de compatibilizadores. En la Figura 2.13 se muestra un dibujo representando los tres componentes y la forma ideal de dispersión total de las laminillas en el caso de que exista una buena interacción entre las cadenas de compatibilizador, la arcilla y las cadenas de polietileno.

Los grupos polares de los compatibilizadores interaccionan con los oxígenos de las capas de silicato laminar, y facilitan la intercalación de las cadenas poliméricas consiguiendo una mejor dispersión de la arcilla [46, 75]. La mayoría de los trabajos reportados hasta el momento en nanocompuestos con PE están basados en la utilización de un polietileno funcionalizado con anhídrido maleico

(PEMA) como agente compatibilizante [98, 106, 108-110]. Se ha demostrado que el peso molecular y el tipo de grupos polares en los oligómeros afecta a la interacción de dichos oligómeros y a las propiedades finales del nanocompuesto [75, 111].

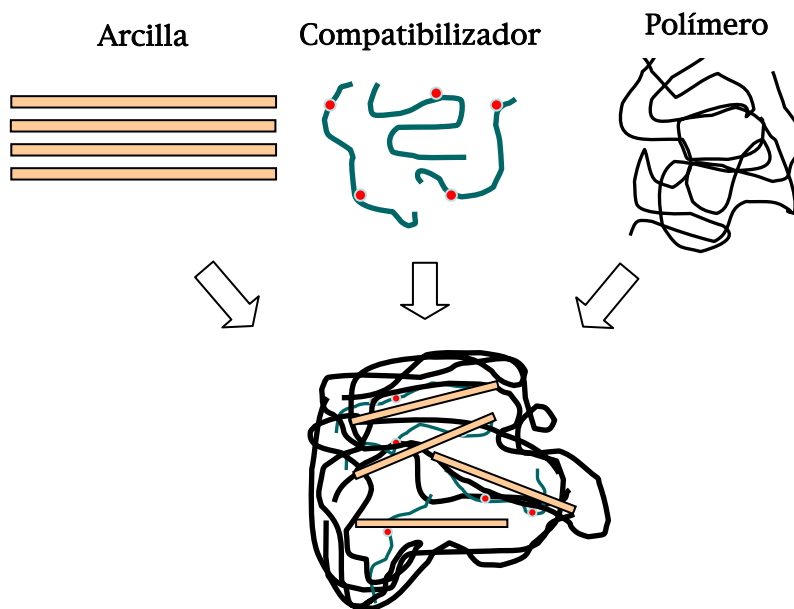
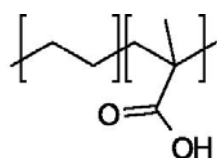
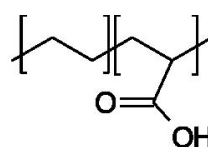


Figura 2.13. Esquema representativo de la mezcla de los componentes de un nanocompuesto de polietileno (arcilla+compatibilizador+polietileno).

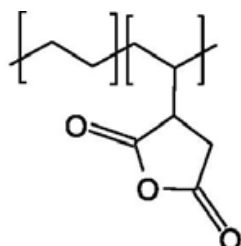
Aunque el polietileno funcionalizado con anhídrido maleico es el compatibilizador más utilizado para preparar nanocompuestos de polietileno, también se ha investigado el efecto de otros oligómeros con diferentes grupos polares como: copolímero de bloque de etileno y polietilenglicol [112], copolímeros de etileno-vinil alcohol [112], ionómero de carboxilato neutralizado con zinc [97], copolímeros de polietileno-ácido metacrílico neutralizados con sodio [112, 113], copolímeros de etileno y ácido acrílico [112], parafinas oxidadas [76], polietilenos oxidados que contienen ácidos carboxílicos, ésteres o cetonas [112, 114], polipropileno funcionalizado con glycidyl metacrilato, dietil maleado o ácido itacónico [115-117]. La estructura química de alguno de ellos se muestra en la Figura 2.14.



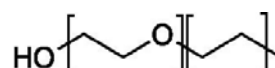
Copolímero de etileno y ácido metacrílico



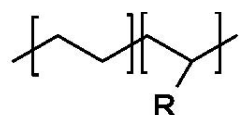
Copolímero de etileno y ácido acrílico



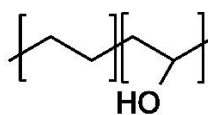
Polietileno funcionalizado con anhídrido maleico



Copolímero de bloque de etileno y polietilenglicol

R: -H, -OH, -CO₂H, -O

Polietileno oxidado



Copolímero de etileno y alcohol vinílico

Figura 2.14. Ejemplo de estructura química de algunos oligómeros utilizados como compatibilizadores en nanocompuestos de polietileno.

2.4.4. ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLIETILENO COMPATIBILIZADOS

Existen muchos trabajos sobre nanocompuestos de polietileno y sobre el efecto de compatibilizadores en la dispersión-exfoliación de la arcilla, aunque no todos ellos utilizan el mismo método para la preparación de los nanocompuestos por mezclado en fundido. En los últimos años se han utilizado tres rutas diferentes para la adición de compatibilizadores por mezclado en fundido:

a) La primera de ellas, y más utilizada, consiste en añadir una pequeña cantidad de compatibilizador (compatible con el polímero y la arcilla) al sistema en fundido, de manera que el sistema final esté formado por tres componentes. Las cadenas del compatibilizador son capaces de entrar en el espacio interlaminar de la arcilla incrementando el espaciado interlaminar [75, 109, 118]. Se ha demostrado que a mayor contenido en compatibilizador se incrementa el espaciado basal de la

arcilla, siendo solamente posible obtener una estructura exfoliada para contenidos elevados de compatibilizador [106]. La adición de compatibilizador reduce la intensidad del pico (001) de la arcilla observado por difracción de rayos-X e incluso lo desplaza hacia ángulos menores, indicando un mayor espaciado interlaminar. El espaciado basal que se obtiene depende de la modificación de arcilla, el porcentaje de ésta, así como del tipo de compatibilizador y de la cantidad que se utilice [47, 69, 75, 98, 106, 109, 118]. En el caso de nanocompuestos de HDPE con polietileno maleado como compatibilizador, se ha observado que un 21% en peso de éste con un 3% de montmorillonita modificada con sales de amonio da lugar a un espectro de difracción totalmente plano, con desaparición de la reflexión del plano 001 de la arcilla [106]. También se han conseguido nanocompuestos con elevado grado de intercalación a partir de matrices de polietileno o polipropileno totalmente maleadas [119]. Esta opción conlleva a una mejor dispersión de la arcilla y a mayores interacciones entre la matriz y la arcilla pero también supone un incremento sobre el coste del material y en ocasiones puede empeorar algunas propiedades físicas del polietileno.

b) Debido a que sólo son las cadenas poliméricas del compatibilizador las que interaccionan con la arcilla, algunos autores han utilizado la ruta consistente en preparar primero un masterbatch del compatibilizador con la arcilla para maximizar las interacciones entre ambos componentes y obtener morfologías exfoliadas o parcialmente exfoliadas (p.e. PEMA/arcilla, PPMA/arcilla, ionómero/arcilla). Posteriormente, parte de ese masterbatch con un alto contenido de arcilla (20-40% en peso de arcilla) pasa a ser diluido por mezclado en fundido o por extrusión en la matriz polimérica no polar (PE,PP) [97, 120]. Esta ruta está formada por dos etapas o procesados, con el consiguiente problema económico, energético y de tiempo, además de la degradación que se puede producir en las cadenas poliméricas y en la modificación de la arcilla debido a la historia térmica.

c) Por último, algunos estudios se han basado en la funcionalización del polímero base con grupos polares para incrementar la interacción con la arcilla. En esta ruta se realiza la funcionalización al mismo tiempo que se añade la arcilla. De esta manera, el método sólo requiere de un solo paso para la preparación de los nanocompuestos.

2.4.5. EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOCARGAS LAMINARES EN LAS PROPIEDADES DEL POLIETILENO

Los nanocompuestos basados en arcillas laminares suelen presentar mejoras en propiedades respecto al polímero puro. Estas mejoras pueden englobarse dentro de las propiedades mecánicas, térmicas, de resistencia al fuego, barrera a gases, entre otras. A continuación, se realiza una revisión bibliográfica sobre el efecto de la adición de arcilla en las principales propiedades de nanocompuestos con matriz de polietileno.

2.4.5.1. Propiedades mecánicas

En los últimos años han sido muchos los esfuerzos por mejorar las propiedades mecánicas del polietileno mediante la introducción de silicatos laminares y diferentes combinaciones arcilla-compatibilizador a través de un proceso de mezclado en fundido. En particular, el módulo elástico (módulo de Young) de un material polimérico ha sido mejorado notablemente con la incorporación de silicatos laminares.

Como se ha comentado anteriormente, los nanocompuestos de polietileno más conocidos se basan en la combinación de una arcilla de tipo montmorillonita modificada con sales de amonio y polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEMA) como agente compatibilizante. En algunos estudios publicados, a pesar de que los nanocompuestos resultantes presentan una morfología más favorable a la intercalación/exfoliación a medida que se incrementa la cantidad de PEMA [98, 106, 110], no se llegan a observar mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas, debido a la baja resistencia mecánica

que presenta el compatibilizador o debido a la escasa afinidad entre polímero y arcilla que en algunos casos se sigue teniendo.

A continuación se realiza una extensa revisión bibliográfica sobre resultados de propiedades mecánicas en nanocompuestos de polietileno.

Osman et al. [47] estudiaron el efecto de la adición de diferentes tipos de arcillas montmorilloníticas con diferentes capacidades de intercambio catiónico (CEC) y modificadas con diferentes sales de amonio con varias cadenas alquílicas de 18 átomos de carbono. En este estudio no se incorporaron compatibilizadores y el estudio morfológico reveló que tan sólo se consiguió una exfoliación parcial. El incremento en el módulo variaba entre el 6.9% y el 39% respecto a la matriz de HDPE sin carga. El mayor incremento se obtuvo para arcillas con una mayor CEC y con tres cadenas alquílicas de 18 carbonos colgadas del átomo de nitrógeno de la sal cuaternaria de amonio, resultado que se explica por el mayor espaciado basal de la arcilla obtenido en este caso. En los valores del esfuerzo de fluencia y del esfuerzo de rotura también se observaron pequeñas variaciones respecto al HDPE puro. La deformación a rotura disminuyó con la adición de arcilla lo cual fue atribuido a una dispersión incompleta de la arcilla, es decir a la presencia de agregados que actúan de concentradores de tensiones haciendo el nanocompuesto más frágil.

Mehrabzadeh et al. [88] estudiaron las propiedades de nanocompuestos de HDPE con montmorillonita preparados en una extrusora de doble husillo con dos configuraciones de husillos diferentes. Fueron evaluados el nivel de exfoliación final y las propiedades de tracción. Los nanocompuestos preparados incorporaban en su composición un 20% de HDPE-MA y un 5% en peso de montmorillonita modificada. Los resultados obtenidos indican que los nanocompuestos preparados en la extrusora con una configuración de husillos de mayor cizalla y con un mayor tiempo de residencia, incrementaban en mayor grado la rigidez respecto al HDPE (30%), en contrapartida con los nanocompuestos preparados con una configuración de husillo, de menor tiempo de residencia y mezclado menos agresivo (5.76%). El análisis de difracción de

rayos X mostraba que los nanocompuestos con un mayor módulo mostraban un mayor desplazamiento del pico basal hacia ángulos menores, es decir, un mayor incremento en el espaciado basal de la arcilla.

Gopakumar et al. [98] prepararon nanocompuestos HDPE/MMT con sólo un 9% de incremento en el módulo de Young para un porcentaje de arcilla del 5%. En cambio, una matriz totalmente maleada (HDPE-MA) con el mismo porcentaje de arcilla era capaz de incrementar el módulo en un 30% respecto a la matriz pura de HDPE-MA. Asimismo, un mayor porcentaje de arcilla, 10%, permitía incrementar la rigidez hasta un 53%. Las mejoras en el módulo de los nanocompuestos formados por polietileno injertado con grupos de anhídrido maleico, son debidas a una mayor exfoliación de la arcilla, lo cual incrementa el área superficial de la arcilla en contacto con el polímero.

Heinemann et al. [84] compararon las propiedades mecánicas de nanocompuestos basados en HDPE y LDPE preparados por mezclado en fundido y preparados por polimerización *in situ* a partir de una arcilla hectorita modificada con sales de amonio. Su estudio demostró que en el método de polimerización '*in situ*' se podían mejorar extraordinariamente las propiedades mecánicas. En particular, con sólo un 3.3% de arcilla se lograba aumentar el módulo en un 59% y la resistencia a la tracción en un 94%, incrementos que son asociados a un aumento en el espaciado basal de la arcilla hasta ángulos no detectados por el equipo de difracción de rayos X (WAXS).

Kato *et al.* [78] estudiaron las propiedades de mezclas híbridas formadas por un 70% de polietileno y un 30% de polietileno maleado (PEMA). Al adicionar un 5% en peso de arcilla modificada, el módulo elástico y el esfuerzo de fluencia resultaron ser 1.4 y 1.8 veces mayor que los valores de la matriz polietileno/polietileno maleado, respectivamente.

Morawiec et al. [81] prepararon nanocompuestos LDPE/MMT con contenidos del 3 y 6% en arcilla MMT y, 6 y 12% de compatibilizador LDPE-MA, respectivamente. Los nanocompuestos no compatibilizados resultaban más

frágiles, y los nanocompuestos con compatibilizador presentaban mayor elongación de rotura y menor módulo, debido a un efecto plastificante del compatibilizador.

Otros autores [75, 121, 122] han empleado matrices totalmente compatibilizadas para preparar los nanocompuestos mediante mezclado en fundido. En el caso particular de Wang et al. [122], quienes utilizaron una matriz de polietileno maleado para mejorar la interacción entre un polietileno (LLDPE) y una arcilla de tipo montmorillonita modificada orgánicamente, observaron que la rigidez del material se incrementaba con el contenido de arcilla hasta un valor máximo del 17% para un 1.5%vol de arcilla.

Algunos autores han utilizado una ruta de dos pasos por mezclado en fundido para preparar nanocompuestos de polietileno: un primer paso consistente en la preparación de un *masterbatch* de compatibilizador (matriz poliolefínica funcionalizada con grupos polares, normalmente el anhídrido maleico es el grupo polar injertado en las cadenas alquílicas) y arcilla modificada (normalmente montmorillonita modificada con sales de amonio); y un segundo paso consistente en dispersar parte de ese masterbatch de alto contenido en arcilla (normalmente 30-40% en peso) en la matriz polimérica pura de manera que se obtenga un nanocompuesto con bajo contenido de arcilla [81, 97, 109, 123, 124]. Sánchez-Valdés et al. [97] utilizaron una matriz de LLDPE totalmente maleada y un ionómero basado en un copolímero de etileno-ácido parcialmente neutralizado con iones de zinc, para preparar un masterbatch con arcilla montmorillonita comercial (Cloisite 20A). Posteriormente, el masterbatch fue diluido en la matriz de LLDPE. Con un nanocompuesto final de LLDPE que incorporaba un 18% de LLDPE-g-MA y un 6% de arcilla, consiguieron aumentar el módulo elástico un 73% respecto a la matriz de LLDPE. La resistencia de tracción también se vio mejorada respecto a la matriz pura y respecto a las mezclas con arcilla montmorillonita preparadas sin compatibilizador. En el estudio de Lee et al. [123] se reporta un 49% de aumento en el módulo de tracción para nanocompuestos de HDPE con un 7% de polipropileno maleado

(PP-MA) como compatibilizador, y un 7% de arcilla modificada, que han sido preparados mediante la ruta del masterbatch.

Recientemente, algunos autores han estudiado la influencia de otro tipo de agentes compatibilizadores en la morfología y propiedades mecánicas de los nanocompuestos [46, 123]. Osman utilizó diferentes compatibilizadores tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico (PE-r-VOH), etileno y polietilenglicol (PE-b-PEG), etileno y ácido metacrílico (PE-r-MAA) y polietileno injertado con anhídrido maleico (PE-g-MA), todos ellos en cantidades de 1.7% en peso, y con la adición de una arcilla de tipo montmorillonita (2.8% en volumen). En sus resultados se observó como todos los compatibilizadores, excepto el PE-b-PEG, reducían el módulo elástico debido a un efecto plastificante en la mezcla. Para el PE-b-PEG se apreció una mejora del 29% en el módulo elástico. Adiciones mayores de PE-b-PEG, 6.9% en peso, conseguían incrementar el módulo elástico hasta un 58% y reducir el coeficiente de permeabilidad al oxígeno hasta un 55%.

En el trabajo publicado por Ranade et al. [109] se han estudiado las propiedades mecánicas de nanocompuestos de polietileno con y sin compatibilizador (PE-MA). Con sólo un 1% y un 2.5% de una arcilla montmorillonita comercial (Cloisite 15A), y con un 1% y 5% de PE-MA respectivamente, se ha conseguido incrementar extraordinariamente el módulo de Young hasta casi tres veces el de la matriz de PE. El procesado de estas mezclas se realizó en una extrusora de doble husillo, y previamente al mezclado de los tres componentes se prepararon masterbatches PE-MA/montmorillonita. Posteriormente, los nanocompuestos se reprocesaron en una extrusora monohusillo para obtener películas de aproximadamente 1mm de espesor, que se utilizaron para los ensayos de tracción.

El polietileno funcionalizado con ácido acrílico ha sido poco utilizado hasta ahora para preparar nanocompuestos de polietileno. Se ha reportado que la mejora conseguida en el módulo elástico sólo fue de un 14% para un 4% de arcilla bentonítica en una matriz de HDPE injertada con ácido acrílico [118].

La Tabla 2.10 recoge un resumen de algunos resultados obtenidos del módulo elástico para nanocompuestos de polietileno elaborados con diferentes matrices y diferentes equipos de procesado (mezcladora o extrusora de doble husillo, TSE). Las arcillas utilizadas organomontmorillonita, organobentonita, organohectorita (arcillas modificadas), son abreviadas como oMMT, oBT y oHT, respectivamente. Como se puede comprobar en los diferentes trabajos referenciados se han utilizado diferentes métodos para preparar los nanocompuestos, diferentes condiciones de procesado, distintas organoarcillas y/o compatibilizadores. También se ha observado que el método utilizado para transformar el material mezclado en probetas para realizar los diferentes ensayos de caracterización del material, es decir, planchas por prensado, películas extruidas o probetas inyectadas, influye en el grado de orientación de las nanoláminas o tactoides y en el grado de mejora de las propiedades mecánicas.

Tabla 2.10. Resumen de valores de módulo elástico en nanocompuestos de polietileno.

<i>Referencia</i>	<i>Matriz</i>	<i>Método preparación</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Arcilla</i>	<i>Compatibilizador</i>	<i>Módulo (MPa)</i>	<i>Incremento (%)</i>	<i>Probetas tracción</i>
Gopakumar [98]	HDPE	Mezcladora	190°C, 7min, 60rpm	5% Nanomer I.44PA (sal cuaternaria de dos cadenas largas)	----	200	9%	Prensadas
Osman [47]	HDPE	Mezcladora	-----	2.8%vol. oMMT (sal cuaternaria de tres cadenas largas)	-----	1420	39%	Prensadas
Osman [46]	HDPE	Mezcladora	160°C, 20min	2.8%vol. oMMT (sal cuaternaria dos cadenas largas)	6.9% PE-b-PEG	---	58%	Prensadas
Xu [118]	HDPE	Mezcladora	160°C, 20min, 60rpm	4% oBT (sal de cadena larga)	-----	329	Reduce	Prensadas
Lee [123]	HDPE	Mezcladora 1) masterbatch 2) PE+masterbatch	1)180°C, 10min, 50rpm 2)180°C, 10min, 50rpm	7% oMMT (octadecilamina)	7% PPMA	---	49%	Inyectadas
Araujo [125]	HDPE	Mezcladora	190°C, 7min, 60rpm	5% oMMT (sal cuaternaria de cadena larga)	----	1100	57.14%	----
Ranade [109]	HDPE	TSE 1) masterbatch 2) PE+masterbatch	200-210°C	2.5% Cloisite 15A (sal cuaternaria dos cadenas largas)	5% PEMA	1300	141%	Películas Extruidas 1mm espesor
Mehrabzadeh [88]	HDPE	TSE corotante, husillos gran cizalla	190-220°C, < 3min	5% Cloisite 15A	20% HDPE-MA	---	30%	Prensadas

Zhong [126]	HDPE	TSE	150-190°C, 200rpm	5% Cloisite 20A	5% HDPE-MA	511.98	12.05%	Películas extruidas
Heinemann [84]	HDPE	Polimerización ' <i>in situ</i> '	----	3.3% oHT	----	---	59%	----
Morawiec [81]	LDPE	Mezcladora 1) masterbatch 2) PE+masterbatch	1) 160°C,60rpm 2) 190°C, 20min, 60rpm	6% oMMT	12% LDPE-MA	101.8	3.14%	----
Malucelli [107]	LDPE	Mezcladora	160°C, 4min, 100rpm	3% Cloisite30B (hidroxietil grupos en sal cuaternaria)	----	134	38.14%	Prensadas
La Mantia [124]	LDPE	Mezcladora+extrusora monohusillo L/D=25 1)PE+masterbatch comercial	120-160°C, 80rpm	8% oMMT	12% LDPE-MA	----	64.6%	Películas Extruidas
Kato [78]	PE	TSE corotante L/D=45.5, 4 zonas mezclado	200-220°C, 12min, 300rpm	7.7% Nanocor (octadecilamina)	30% LLDPE-MA (0.9%wt.)	180	76%	Inyectadas
Zhong [126]	LDPE	TSE corotante L/D=25, 3 zonas mezclado	150-190°C, 200rpm	5% Cloisite20A (sal cuaternaria dos cadenas largas)	5% LLDPE-MA	100.26	32.81%	Películas Extruidas
Shah	LDPE	TSE L/D=48	190°C	7.5% Cloisite 6A	----	194	70.17%	Películas Sopladas
La Mantia [124]	LLDPE	Mezcladora+extrusora monohusillo	120-160°C, 80rpm	8% oMMT	12% LLDPE-MA	----	75.2%	Películas Extruidas
Sánchez-Valdes [97]	LLDPE	TSE corotante L/D=29 1) masterbatch 2) PE+masterbatch 3) homogeneizar	1/master:180- 190°C, 50rpm 2/dilución 190- 200°C, 100rpm 3/homogeneizar	6% oMMT	18% LLDPE-MA	295	73%	Inyectadas
Sánchez-	LLDPE	TSE Idem	Idem	6% oMMT	18% Ionómero	285	67%	Inyectadas

Valdes								
Durmus [114]	LLDPE	Mini-mezcladora+extrusora doble husillo	180°C, 15min, 100rpm, en nitrógeno	5% Cloisite 20A	15% OxPE	193	200%	Prensadas. No normalizadas
Gopakumar [98]	PE-g-MA (1% MA)	Mezcladora	190°C, 7min, 60rpm	5% Nanomer I.44PA	95%	220	30%	Prensadas
Gopakumar [98]	Idem	Idem	Idem	10% Nanomer I.44PA	90%	258	53%	Prensadas
Xu [118]	HDPE-g-AA	Mezcladora	160°C, 20min, 60rpm	4% oBT (sal una cadena larga)	100%	485	14%	Prensadas
Wang [122]	LLDPE-g-MA	TSE L/D=25	150-200°C, 30rpm	1.5%vol. Cloisite20A (sal cuaternaria dos cadenas largas)	100% LLDPE-MA	305	17%	Películas Sopladas

Respecto a los valores de esfuerzo de fluencia de nanocompuestos de polietileno se observa que no existe una tendencia clara en los valores. El valor final depende del tipo de arcilla, de la modificación y del tipo de compatibilizador utilizado, y por ende del grado de dispersión de la arcilla. El efecto de la adición de arcillas y compatibilizadores sobre el esfuerzo de fluencia del polietileno ha sido analizado en varios estudios [47, 81]. Osman et al. [47] observaron disminuciones en el esfuerzo de fluencia con la adición de arcilla, sin embargo, Hotta et al. [69] vieron que aumentaba.

2.4.5.2. Propiedades térmicas

2.4.5.2.1. Transiciones térmicas

En el caso de los nanocompuestos de polietileno, no se observan cambios apreciables en la temperatura de transición vítrea del polietileno (alrededor de -120°C) cuando la interacción entre la arcilla y el polietileno es débil (como es el caso de la montmorillonita natural sin modificar). Una mejora en la afinidad entre ambos componentes (como es el caso de la montmorillonita modificada), puede dar lugar a un ligero incremento en la T_g [127].

2.4.5.2.2. Cristalinidad

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ayuda a caracterizar la respuesta térmica de un nanocompuesto, permitiendo obtener una medida precisa del grado de cristalinidad. Con esta técnica se pueden obtener parámetros como la temperatura de transición vítrea, la temperatura y entalpía de fusión, así como la temperatura y entalpía de cristalización.

Generalmente, en nanocompuestos de poliolefinas, la temperatura de fusión no se ve alterada [109], a diferencia del comportamiento en la entalpía de fusión. Algunos autores reportan un descenso en la cristalinidad (que está directamente relacionada con la entalpía de fusión) probablemente porque las laminillas y los grupos polares del compatibilizador impiden la movilidad de las cadenas en el fundido y dificultan el plegamiento de las cadenas poliméricas [118, 128, 129]. Hay estudios que observan claramente que la disminución en la cristalinidad se

produce por la adición del compatibilizador [81]. Otros autores, aunque no observan incrementos en la cristalinidad, atribuyen pequeñas variaciones en la temperatura de cristalización a un efecto nucleante de la arcilla [128, 130, 131]. En otros estudios, apenas se han observado variaciones en las entalpías ni en las temperaturas de fusión o cristalización indicando que la arcilla no influye en la cristalinidad del material puro [81, 132]. A diferencia de lo anteriormente expuesto, otros autores reportan un gran incremento en la temperatura de cristalización y en la cristalinidad del material, pero ciertamente dichos incrementos son debidos a la introducción de un polietileno oxidado como compatibilizador [114].

2.4.5.2.3. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de polímeros puede ser estudiada mediante ensayos termogravimétricos (TGA). La pérdida de masa debido a la formación de productos volátiles en el proceso de degradación se puede monitorizar en función de la temperatura. Por lo general, cuando el calentamiento de la muestra se produce en una atmósfera inerte (p.e. nitrógeno, argón...), tiene lugar una degradación no-oxidativa, mientras que cuando la atmósfera en la cual se realiza el ensayo es aire u oxígeno, se da una degradación oxidativa de las muestras. En estos ensayos se determina también la velocidad de pérdida de masa de la muestra por efecto de la temperatura, y se puede calcular la temperatura a la cual la velocidad de pérdida de masa es máxima (mínimo de la curva DTG). Habitualmente, los ensayos de TGA son interpretados a partir del cálculo de dos temperaturas: $T_{0.1}$ que representa la temperatura a la que se ha perdido el 10% de la masa inicial, y que normalmente es escogida como el inicio de la degradación térmica, y $T_{0.5}$ que representa la temperatura a la que se ha perdido el 50% de la masa, considerada como temperatura de degradación. En términos generales, se ha determinado una mayor estabilidad térmica en los nanocompuestos polímero-arcilla, en comparación con la matriz de polímero sin carga, a través de los aumentos en las temperaturas $T_{0.1}$ y $T_{0.5}$.

Generalmente, la incorporación de arcilla en la matriz polimérica, mejora la estabilidad térmica, ya que las laminillas de arcilla actúan como barrera al transporte de calor (aislantes) y al transporte de masa de los productos volátiles generados durante la descomposición del material. En algunos casos los ensayos realizados en aire muestran un retraso en la pérdida de masa del nanocompuesto, debido también al efecto barrera al transporte del oxígeno del gas causado por las laminillas de arcilla. Gilman et al. reportaron que el efecto barrera causado por las laminillas incrementaba durante la volatilización debido a una reorganización de la arcilla en la superficie [45]. Este mismo efecto es explicado por Zanetti et al. quienes estudian con detalle el mecanismo de degradación y formación de una capa aislante en la superficie de nanocompuestos de polietileno [12]. La Figura 2.15 representa un esquema de la reorganización de la arcilla en la superficie de la muestra durante la degradación del nanocompuesto.

La estabilidad térmica en nanocompuestos de polietileno también se ha visto mejorada. Se ha reportado que con solo un 3% de arcilla, la temperatura de inicio de la degradación de la muestra se incrementó en 10°C [80], aunque en algunos casos prácticamente no se ha mejorado o incluso se ha empeorado [133]. En el caso de ensayos realizados en atmósfera inerte se ha observado que la descomposición del polietileno tiene lugar en una sola etapa mientras que en el caso de ensayos realizados en aire la degradación ocurre principalmente en dos pasos.

Se ha observado que la adición de arcillas presenta un claro efecto en el comportamiento termo-oxidativo de los nanocompuestos [97, 114]. Durante la degradación oxidativa se forma una capa de carbonilla que ejerce un efecto barrera al oxígeno del aire pero que acaba rompiéndose a medida que avanza la degradación. Por ejemplo, Durmus et al. [114] reportaron mejoras de 20°C en la temperatura inicial de degradación termooxidativa ($T_{0.1}$) añadiendo a una matriz de LLDPE un 15% en peso de un polietileno oxidado de bajo peso molecular (OxPE) y un 5% de montmorillonita modificada (Cloisite 20A). Los mismos autores no mejoraron la estabilidad termo-oxidativa del polímero base

añadiendo solamente esta arcilla sin compatibilizador, la $T_{0.1}$ disminuyó 27°C la del LLDPE. Sánchez-Valdés et al. incrementaron la temperatura de degradación en 30°C para nanocompuestos de LLDPE con un 12% de ionómero y un 4% de Cloisite 20A, que fueron preparados mediante dispersión de un masterbatch (concentrado) de ionómero y arcilla en la matriz de polietileno puro [97].

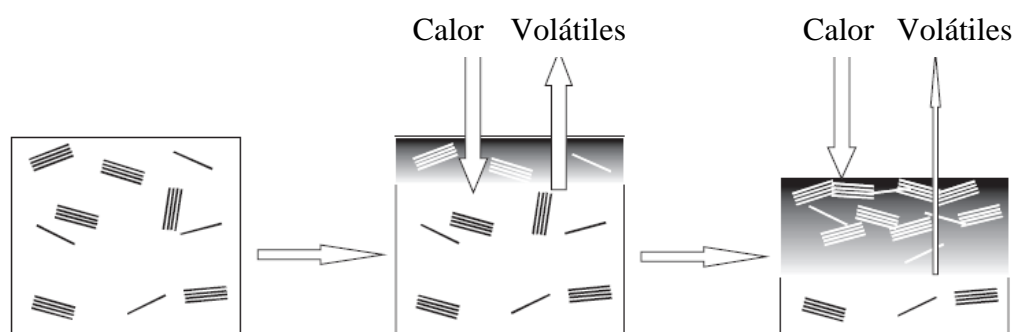


Figura 2.15. Representación esquemática del mecanismo de reorganización de la arcilla durante la degradación del nanocompuesto [12].

El coeficiente de expansión térmica (CTE) es otro de los parámetros que ha sido estudiado para evaluar las propiedades térmicas en nanocompuestos. Generalmente, la adición de arcilla disminuye el CTE en comparación a la matriz sin carga [129].

2.4.5.3. Propiedades de resistencia al fuego

Otra de las propiedades de gran interés en nanocompuestos es el retardo de llama. Una técnica empleada recientemente en la evaluación de propiedades de resistencia al fuego es la calorimetría de cono. Esta técnica permite determinar parámetros importantes tales como: la velocidad de liberación de calor (HRR), el pico HRR, la pérdida de masa, la producción de humo, la producción de CO_2 , etc. La evidencia más clara de un incremento en el retardo de llama es una reducción en el pico HRR [80]. En general el mecanismo de retardo de llama está relacionado con una capa de carbonilla protectora formada por laminillas de arcilla que se genera sobre la superficie de la muestra durante la combustión. Esto hace posible el aislamiento del material, disminuyendo la velocidad de pérdida de masa de los productos de descomposición.

Gilman et al. [134] analizaron extensamente varios sistemas de nanocompuestos polímero-arcilla, y algunos de los resultados publicados se muestran en la siguiente Tabla 2.11. En la tabla se observa que en todos los ejemplos de nanocompuestos indicados existe una disminución del PHRR y de HRR lo cual es indicativo de una mejora en el retardo de llama. Parámetros como H_c y la cantidad de CO emitido no varían con la presencia de silicatos laminares. Esto indica que el mecanismo químico de descomposición de los polímeros no se ve influenciado por la adición de silicatos. Sin embargo si que aumenta la cantidad de humo emitido (SEA). Cabe destacar que el tipo de morfología influye en las mejoras obtenidas, alcanzándose mayor retardo de llama conforme se incrementa el grado de dispersión y exfoliación de las nanoláminas.

Tabla 2.11. Resultados de calorimetría de cono para varios nanocompuestos.

<i>Muestra</i>	<i>Residuo</i> (%)	<i>PHRR^a</i> (kW/m ²)	<i>HRR^b</i> (kW/m ²)	<i>H_c^c</i> (MJ/kg)	<i>SEA^d</i> (m ² /kg)	<i>CO</i> (Kg/kg)
Nylon-6 (N6)	1	1010	603	27	197	0.01
N6/2%silicato (exfoliado)	3	686	390	27	271	0.01
N6/5%silicato (exfoliado)	6	378	304	27	296	0.02
Nylon-12 (N12)	0	1710	846	40	387	0.02
N12/2%silicato (exfoliado)	2	1060	719	40	435	0.02
Poliestireno (PS)	0	1120	703	29	1460	0.09
PS/3%silicato (inmiscible)	3	1080	715	29	1840	0.09
PS/3%silicato (intercalado)	4	567	444	27	1730	0.08
Polipropileno (PP)	0	1525	536	39	704	0.02
PP/2%silicato (intercalado)	5	450	322	44	1028	0.02

^a Pico de velocidad de liberación de calor, es el máximo de la curva de liberación de calor

^b Velocidad de liberación de calor

^c Calor de combustión

^d Área de extinción específica, es una medida del humo liberado

El efecto de las nanoarcillas en el retardo de llama del polietileno también ha sido estudiado, observándose mejoras en el parámetro PHRR [135]. Se han conseguido reducciones del 30-40% en el PHRR [74, 135] con bajos contenidos de arcilla. A pesar de la reducción del pico de liberación de calor determinada mediante calorimetría de cono, se ha observado que mediante otros ensayos de resistencia al fuego no se producen mejoras cuando se añaden arcillas [136]. Las investigaciones realizadas hasta ahora han demostrado que la sola adición de arcillas no es eficiente para conseguir un retardo de llama hasta tal punto que se consiga una extinción de la llama. El efecto sinérgico que se puede producir con la combinación de arcillas y retardantes de llama convencionales tales como los hidróxidos de metales (p.e. MgOH, Al₂(OH)₃) está siendo un tema de interés en la investigación actual. Se han conseguido grandes reducciones en el PHRR (70%) al añadir un alto contenido de sulfato de hidróxido de magnesio a un nanocompuesto de polietileno/montmorillonita [137].

Otro método ampliamente utilizado en la industria para evaluar el retardo de llama es el ensayo de LOI (Índice de Límite de Oxígeno) que consiste en determinar la concentración mínima de oxígeno (en una mezcla de nitrógeno y oxígeno) necesaria para mantener la llama en el proceso de combustión de un material. Un aumento en el valor del LOI es indicativo de la mejora en el retardo de llama de la muestra. El método para la correcta realización de este tipo de ensayos se describe en la norma ASTM D 2863-97.

Haurie et al. midieron el retardo de llama mediante calorímetro de cono y mediante ensayos de LOI en mezclas de LDPE/EVA con montmorillonita y porcentajes de hidróxidos del 30%, siendo la reducción del 84% en el PHRR y observándose un gran aumento del LOI [138].

Los ensayos de combustión UL-94 también son ensayos muy útiles para determinar cualitativamente el comportamiento a la llama de los materiales. Hay tres formas diferentes de ensayar un material según el método UL-94 que son: UL-94 V, UL-94 HB, y UL-94 5V. Esta clasificación se basa en la posición en la que se colocan las muestras para realizar el ensayo (horizontal o vertical) y en

tiempo de aplicación de la llama. Algunos estudios sobre propiedades de llama de nanocompuestos, han reportado datos sobre el comportamiento de muestras en este tipo de ensayos. Araujo et al. realizaron ensayos de combustión de probetas en posición horizontal, calculando la velocidad a la que se produce el quemado de la muestra. Comparando los resultados obtenidos en los nanocompuestos de polietileno y el material puro, se observó que para el material puro había un continuo goteo durante el ensayo, una mayor emisión de humo y una mayor altura de la llama. Se comprobó que la velocidad de quemado (mm/min) se reducía con la adición de un pequeño porcentaje de arcilla montmorillonítica modificada con sales de amonio cuaternarias [139]. Aunque esta reducción no es demasiado grande, solo alrededor de un 17% para el mejor caso, si se observaron diferencias según el tipo de modificante de la arcilla.

2.4.5.4. Propiedades barrera

Debido a la estructura química totalmente apolar del polietileno, los envases o recipientes fabricados a partir de cualquier grado de polietileno, presentan una gran barrera al agua, pero por el contrario presentan una baja barrera a los gases y aromas que los hacen poco idóneos para algunas aplicaciones en envasado de alimentos. Uno de los principales gases que ejercen un efecto negativo sobre los alimentos y hacen que estos perezcan con relativa facilidad es el oxígeno. En los últimos años ha ido creciendo el interés por mejorar las propiedades barrera del polietileno, principalmente a oxígeno, siendo la introducción de cargas del tipo laminar, con una gran relación de aspecto, una de las rutas más prometedoras.

El fundamento físico de la mejora en las propiedades barrera con la adición de nanocargas laminares se basa en un incremento del llamado factor de tortuosidad como consecuencia de la incorporación de nanoláminas anisométricas impermeables a la matriz polimérica [140]. Es decir, la presencia de estas laminillas fuerza a la molécula permeante a realizar una trayectoria mucho más larga para atravesar la muestra de nanocompuesto, lo que se refleja en un

aumento en el tiempo necesario para tal recorrido. Este hecho revierte en un claro descenso del coeficiente de difusión efectivo y, consecuentemente en la permeabilidad del material. El proceso de permeación de sustancias químicas de bajo peso molecular se da por la combinación de dos procesos diferentes: sorción y difusión. Las moléculas se disuelven primero en la cara superficial del polímero, y posteriormente difunden hacia la otra cara de polímero hasta que se evaporan hacia el exterior. Por lo tanto el coeficiente de permeabilidad (P) puede ser expresado formalmente mediante el producto del coeficiente de solubilidad (S) y el de difusión (D).

$$P=D \cdot S \quad \text{ec. (2.1)}$$

El grado de mejora en las propiedades barrera de un nanocompuesto depende de muchos factores: la estructura final del nanocompuesto, la relación de aspecto y el grado de exfoliación de las laminillas en el seno de la matriz polimérica, la orientación de las laminillas, la cantidad de carga, etc. No obstante, existen otro tipo de propiedades físicas de la matriz polimérica, como la cristalinidad, las interacciones entre el polímero y la carga, la interfase, la degradación o la presencia de estructuras agregadas que también influyen sobre las propiedades barrera.

La forma laminar de las partículas de arcilla, es particularmente eficiente, comparado con otras cargas, porque maximiza el camino tortuoso que las moléculas de gases deben recorrer para atravesar el polímero. Esto es debido a la gran relación de aspecto (longitud/espesor) que poseen las arcillas en comparación con otras cargas como por ejemplo las esféricas. En el caso ideal de tener un nanocompuesto totalmente exfoliado y donde las laminillas están homogéneamente dispersas en la matriz polimérica con una misma orientación $\theta=0^\circ$, el factor de tortuosidad τ es definido como la relación entre la distancia real d' a recorrer y la distancia más corta d a recorrer en el caso de que no hubiera láminas barrera (ver Figura 2.16). Este factor es expresado en términos de la longitud L, la anchura W, y la fracción volumétrica ϕ_s de las láminas de arcilla,

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_s \quad \text{ec. (2.2)}$$

El efecto de la tortuosidad en la permeabilidad viene expresado por la siguiente ecuación,

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{\tau} \quad \text{ec. (2.3)}$$

donde P_s y P_p representan las permeabilidades del nanocompuesto y del polímero puro, respectivamente. Dicho modelo fue desarrollado por Nielsen [141] y pese haber sido deducido para un microcompuesto, en algunos casos se ajusta bien para un nanocompuesto laminar. Sin embargo, el modelo tiene como limitación el presuponer que las laminillas de arcilla están organizadas en dirección perpendicular a la difusión de los gases, y por lo tanto, cualquier alteración en la orientación conlleva a invalidar dicho modelo en nanocompuestos.

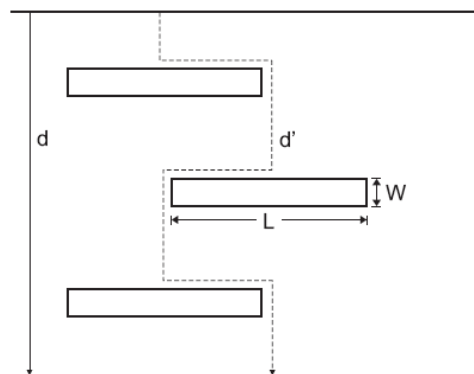


Figura 2.16. Factor de tortuosidad (Modelo de Nielsen) [141].

La permeabilidad relativa (P_s/P_p) decrece a medida que aumenta la relación de aspecto L/W (o el grado de exfoliación) y la concentración ϕ_s de carga. Sin embargo, se ha visto que dicha disminución se da hasta un límite máximo de carga, ya que a medida que aumenta el contenido en carga se incrementa el tamaño y la agregación de las partículas [142].

Bharadwaj [143] desarrolló un nuevo modelo para estimar las propiedades barrera en nanocompuestos en el que introdujo un nuevo parámetro de orden (S) para tener en cuenta la orientación de las laminillas.

$$S = \frac{1}{3}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{ec. (2.4)}$$

Donde θ es el ángulo entre la preferencial (n) y la normal (p) al transporte, como se demuestra en la Figura 2.17. El factor de tortuosidad queda por lo tanto modificado, resultando la siguiente expresión (9):

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_{\text{arcilla}}}{1 + \frac{L}{2W} \phi_{\text{arcilla}} \left(\frac{2}{3}\right) \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad \text{ec. (2.5)}$$

La ecuación 2.5 queda reducida a la expresión 2.3, modelo de Nielsen, cuando $S=1$ y converge aproximadamente a 1 cuando $S=-1/2$.

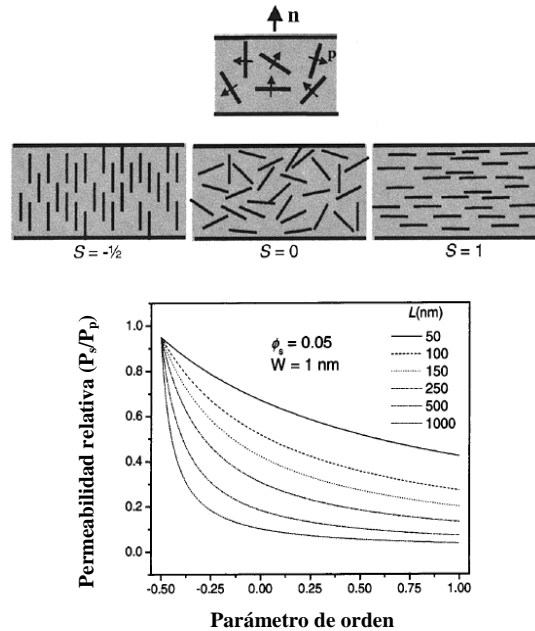


Figura 2.17. Efecto de la orientación de las laminillas sobre la permeabilidad relativa para nanocompuestos completamente exfoliados con un 5% de carga y un 1nm espaciado interlaminar. Las ilustraciones muestran la definición de la dirección preferente de orientación de las laminillas (n) respecto de la dirección de la película polimérica [143].

Beall [144] desarrolló un modelo conceptual basado en diferenciar en un nanocompuesto cuatro fases o zonas diferentes (Figura 2.18):

1. **Nanocarga laminar:** es una zona bien delimitada y que comprende únicamente las laminillas presentes en la matriz polimérica. Se trata de una fase totalmente impermeable al transporte de materia.
2. **Región de modificación superficial:** esta región comprende la parte superficial de las nanocargas, donde se encuentran las moléculas utilizadas para la modificación química de la superficie de las mismas. Es una región claramente delimitada y su espesor oscila entre 1 y 3 nanómetros.
3. **Región del polímero restringido:** esta región comprende la zona de la matriz polimérica que se ve afectada por la presencia de las laminillas y sus modificadores. El espesor de esta zona varía mucho en función de la afinidad química de los modificadores hacia la matriz polimérica, la naturaleza química del polímero, el tipo de interacciones que se dan entre sus cadenas, un posible efecto de nucleación, etc. Normalmente el espesor de esta zona oscila de 50 a 100nm.
4. **Región de polímero no restringido:** es la fracción de polímero que no se ve afectada por la presencia de nanocargas.

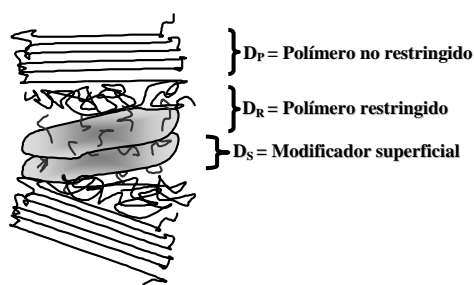


Figura 2.18. Fases presentes en un nanocompuesto según el modelo de Beall.

En los últimos años se han reportado varios estudios sobre el efecto de arcillas del tipo montmorillonita sobre matrices poliolefinicas (LDPE, HDPE, PP, EVA, etc). Como se puede observar de la comparación de los datos de la Tabla

2.12, la mejora de las propiedades barrera a oxígeno en nanocompuestos de polietileno-arcilla depende del tipo de polietileno utilizado, el tipo y el contenido del compatibilizador utilizado, la naturaleza de la arcilla y la modificación de ésta, el método y las condiciones empleadas para la preparación del nanocompuesto, etc.

Algunos autores han conseguido reducir la permeabilidad a oxígeno entre un 9% y un 24% para nanocompuestos de LDPE con contenidos de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico [120, 126, 145]. A pesar de que en todos los casos se ha observado una buena exfoliación de la arcilla gracias al contenido en compatibilizador (5% o 21%) y al método utilizado para la preparación de los nanocompuestos, se ha comprobado que la presencia de compatibilizador por sí solo aumenta la permeabilidad de la matriz, posiblemente debido a una disminución de la cristalinidad causada por las cadenas de compatibilizador [126]. De Abreu et al. [120] aplicaron sucesivos procesados (preparación de masterbatch, dilución) para favorecer la exfoliación de la arcilla, y aunque se observa un 12% de reducción en la permeabilidad a oxígeno para un nanocompuestos con 5% de arcilla y 5% de PEMA, este resultado puede verse afectado por la degradación parcial de las cadenas poliméricas o de la modificación de la arcilla causada por los sucesivos procesados.

Osman et al. [101] analizaron el efecto de arcillas montmorillonitas con diferentes modificaciones en la permeabilidad de nanocompuestos de HDPE, así como la influencia de varios compatibilizadores sobre las propiedades barrera. La máxima reducción en permeabilidad al oxígeno en nanocompuestos con un 2.8% en volumen de arcilla montmorillonítica (modificada con 3 cadenas alquílicas) y sin compatibilizador fue del 40%. En las muestras preparadas con compatibilizadores como el PE-b-PEG se han conseguido reducciones de permeabilidad de hasta un 57% [46], ya que dicho compatibilizador en cuestión presenta mejores propiedades barrera que otros como el PEMA o el PEAA. Zhong et al. observaron empeoramientos en la permeabilidad cuando el compatibilizador era PEMA [126]. Esto se atribuyó al mayor tamaño de los grupos de anhídrido maleico (MA) que incrementan el espaciado entre las cadenas

poliméricas dejando más huecos y caminos preferenciales para el transporte de gases, y por otra parte, a un cambio en la estructura de las unidades cristalinas de polietileno.

Jacquelot et al. [76] publicaron varios resultados acerca del efecto de organomontmorillonitas en un polietileno metalocénico como polímero base y en un polietileno de baja densidad maleado. Con ambas matrices se consiguieron mejoras en la barrera al oxígeno, pero con adiciones de un 20% de compatibilizador consistente en un polietileno de alta densidad maleado (HDPE-MA) o una cera oxidada de baja viscosidad (PEoLV). En la Tabla 2.12 se muestran algunos de esos resultados donde se aprecia que las ceras parafínicas son más efectivas que el polietileno maleado para reducir la permeabilidad al oxígeno. De este modo se demuestra que la permeabilidad a gases no es una propiedad que dependa solamente de la dispersión de la arcilla sino del tipo de compatibilizador utilizado y las interacciones polímero-compatibilizador. Se observó que la adición de HDPE-MA causa un ligero incremento en la cristalinidad de la matriz y una reducción del 20% de la permeabilidad a oxígeno.

Durmus et al. [114] reportaron el efecto positivo en la barrera al oxígeno del uso de polietilenos oxidados (oxPE) como agentes compatibilizantes. Con la adición de un 15% de un polietileno oxidado a una matriz de LLDPE, se consiguió reducir la permeabilidad un 44%, incrementándose esta reducción hasta el 54% con la adición de un 5% de arcilla. En este estudio se observó que el uso de polietilenos oxidados es más efectivo que el de los polietilenos maleados, a pesar de no obtenerse una estructura exfoliada. Si se tiene en cuenta el efecto que el compatibilizador causa a la matriz, la arcilla consigue reducir la permeabilidad en tan solo un 10%.

Del mismo modo, la incorporación de filosilicatos laminares en una matriz de polietileno permite reducir la permeabilidad de otros gases u aromas. Se ha encontrado que la adición de un 7% de arcilla modificada al polietileno de alta densidad mejora en un 23% la permeabilidad al nitrógeno y un 28% al dióxido

de carbono en nanocompuestos con PP-MA como compatibilizador [123]. Kato et al. publicaron una disminución del 30% en la permeabilidad al nitrógeno con un 5.4% en peso de arcilla y un 30% de polietileno injertado con anhídrido maleico [78].

Tabla 2.12. Resumen de permeabilidad a oxígeno en nanocompuestos de polietileno.

<i>Referencia</i>	<i>Matriz</i>	<i>Método de preparación</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Arcilla</i>	<i>Compatibilizador</i>	<i>Reducción P(O₂)-%</i>	<i>Muestra</i>
Osman [101]	HDPE	Mezcladora	160°C, 20min	2.8%vol. oMMT (sal cuaternaria de dos cadenas largas)	----	40	Prensadas
Osman [46]	HDPE	Mezcladora	160°C, 20min	2.8%vol. oMMT (sal de amonio de dos cadenas largas)	6.9% PE-b-PEG	57	Prensadas
Zhong [126]	HDPE	TSE L/D=25	150-190°C, 200rpm	5% Cloisite20A	5% HDPE-MA	-72.38	Extruidas
Arunvisut [145]	LDPE	TSE L/D=25	160°C	7% oMMT (sal cuaternaria dos cadenas largas)	21% HDPE-MA	24	Películas sopladas
De Abreu [120]	LDPE	TSE L/D=36 1) masterbatch 2) dilución	1)130°C 2)130°C, 150rpm	5% Cloisite 15A	5% LLDPE-MA	12.5	Películas extruidas
Zhong [126]	LDPE	TSE L/D=25	150-190°C, 200rpm	5% Cloisite 20A	5% LLDPE-MA	9.07	Películas extruidas
Durmus [114]	LLDPE	Minimezcladora+TSE	180°C, 15min, 100rpm	----	15% oxPE	44	Prensadas
Idem	LLDPE	Minimezcladora+TSE	Idem	5% Cloisite 20A	15% oxPE	54.85	Prensadas

Idem	LLDPE	Minimezcladora+TSE	Idem	5% Cloisite 20A	----	15	Prensadas
Jacquelot [76]	PEmet	TSE L/D=36	180°C	5.69% oMMT (sal cuaternaria con una cadena larga y un bencilo)	20%HDPE-MA	27.84	Prensadas
Idem	PEmet	TSE L/D=36	180°C	5% oMMT (Idem)	20% PEoLV	41.13	Prensadas
Idem	LDPE-MA	TSE L/D=36	180°C	5.81% oMMT (Idem)	20% HDPE-MA	9.37	Prensadas
Idem	LDPE-MA	Idem	Idem	5% oMMT (Idem)	20% PEoLV	33.59	Prensadas

2.4.5.5. Propiedades reológicas

Existen estudios recientes en los que se ha demostrado que las medidas reológicas son una herramienta útil para caracterizar el estado de dispersión en nanocompuestos [89, 146, 147]. Las interacciones polímero-arcilla, la dispersión y la orientación de la carga son factores que influyen sobre las propiedades viscoelásticas de la matriz polimérica (viscosidad aparente, viscosidad compleja, módulo de almacenamiento). Generalmente, la adición de arcilla conlleva un aumento de la viscosidad del polímero a bajas velocidades debido al confinamiento de cadenas poliméricas en la galería interlaminar, mientras que a altas velocidades de cizalla, la viscosidad es comparable a la de un polímero puro. La disminución de la viscosidad del nanocompuesto hasta valores comparables a la de la matriz pura se debe a la habilidad de las láminas de arcilla de orientarse durante el flujo en fundido a altas velocidades [148, 149]. Se ha comprobado que en sistemas con un alto grado de exfoliación se produce un mayor incremento en la viscosidad o en el módulo de almacenamiento en comparación al polímero puro.

En general en las curvas de flujo de nanocompuestos se pueden apreciar dos etapas diferentes:

- a) A velocidades de deformación bajas: el comportamiento del nanocompuesto es igual al de una estructura sólida 3D.
- b) A velocidades de deformación altas: las laminillas de arcilla se orientan en la dirección del flujo, lo cual provoca que la viscosidad de fricción disminuya hasta aproximadamente la misma de la matriz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Català, R. Gavara, *Curso de doctorado Selección y Diseño de Envases*, Programa Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia 2005)
2. G. W. Ehrenstein, *Polymeric Materials: Structure-Properties-Applications*. Hanser Publishers, Munich (2001).
3. www.textoscientificos.com
4. *Polymer Data Handbook*: Oxford University Press (1999).
5. J.J. Sanchez Mora, *Tesis Doctoral: Relación estructura-propiedades de mezclas de PEAD y nuevos polietilenos ramificados*, 1997)
6. R. Popli, L. Mandelkern, *Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical-Properties of the Polyethylenes*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **25** (1987) 441
7. P.I. Vincent, *The Necking and Cold-Drawing of Rigid Plastics*, Polymer, **1** (1960) 7
8. R. Séguéla, F. Rietsch, *Double Yield-Point in Polyethylene Under Tensile Loading*, Journal of Materials Science Letters, **9** (1990) 46
9. J.C. Lucas, M.D. Failla, F.L. Smith, L. Mandelkern, A.J. Peacock, *The double yield in tensile deformation on the polyethylenes*, Polymer Engineering and Science, **35** (1995) 1117
10. R. Séguéla, O. Darras, *Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading*, Journal of Materials Science, **29** (1994) 5342
11. R.O. Sirotkin, N.W. Brooks, *The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution*, Polymer, **42** (2001) 9801
12. M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa, *Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **85** (2004) 657
13. S.M. Lomakin, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, A.N. Shchegolikhin, *Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization*, Journal of Materials Science, **43** (2008) 1340
14. www.plasticseurope.org
15. www.cep-inform.es
16. P. Laszlo, Mundo Científico **102** (1990) 552
17. A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. García, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Castellón 1997)

18. F. Bergaya, G. Lagaly, *Surface modification of caly minerals*, Applied clay science, **19 (1-6)** (2001) 1
19. L. A. Utracki, *Clay-containing polymeric nanocomposites*: Rapra Technology (2004).
20. *Tecnología Cerámica Aplicada. Volumen I*: Asociación Española de Técnicos Cerámicos y SACMI (2008).
21. L. Cabedo, *Tesis Doctoral: Desarrollo de nanocompuestos basados en copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y filosilicatos laminares para su aplicación en envases de alta barrera*, 2007)
22. R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, *Modification of kaolinite surfaces through intercalation with potassium acetate, II*, Journal of Colloid and Interface Science, **214** (1999) 109
23. R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Klopogge, *Intercalation of kaolinite with acetamide*, Physics and Chemistry of Minerals, **26** (1999) 257
24. R.L. Frost, J. Kristof, J.T. Klopogge, E. Horvath, *Modification of the hydroxyl surface in cesium acetate intercalated kaolinite*, Langmuir, **17** (2001) 4067
25. J.E. Gardolinski, P. Peralta-Zamora, F. Wypych, *Preparation and characterization of a kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone intercalation compound*, Journal of Colloid and Interface Science, **211** (1999) 137
26. J.E. Gardolinski, L.P. Ramos, G.P. de Souza, F. Wypych, *Intercalation of benzamide into kaolinite*, Journal of Colloid and Interface Science, **221** (2000) 284
27. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method*, Chemistry of Materials, **11** (1999) 3
28. J.J. Tunney, C. Detellier, *Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite*, Chemistry of Materials, **5** (1993) 747
29. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite*, Journal of Materials Research, **13** (1998) 930
30. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate*, Applied Clay Science, **15** (1999) 241
31. J.J. Tunney, C. Detellier, *Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite*, Journal of Materials Chemistry, **6** (1996) 1679
32. J.J. Tunney, C. Detellier, *Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)-kaolinite intercalates*, Chemistry of Materials, **8** (1996) 927
33. A. Matsumura, Y. Komori, T. Itagaki, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Preparation of a kaolinite-nylon 6 intercalation compound*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **74** (2001) 1153

34. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite*, Journal of Materials Research, **13** (1998) 930
35. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate*, Applied Clay Science, **15** (1999) 241
36. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, **201** (1991) 16
37. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid*, Journal of Materials Research, **8** (1993) 1179
38. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid*, Journal of Materials Research, **8** (1993) 1185
39. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Synthesis of Nylon-6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with Epsilon-Caprolactam*, Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, **31** (1993) 983
40. N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, *Silicate layer dispersion in copolymer/clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, **98** (2005) 1554
41. N. Hasegawa, A. Usuki, *Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay*, Journal of Applied Polymer Science, **93** (2004) 464
42. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay*, Journal of Applied Polymer Science, **78** (2000) 1918
43. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, *Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids*, Journal of Applied Polymer Science, **74** (1999) 3359
44. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*, Journal of Applied Polymer Science, **67** (1998) 87
45. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, *Flammability properties of polymer - Layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites*, Chemistry of Materials, **12** (2000) 1866
46. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 8202

47. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, *Polymer*, **46** (2005) 1653
48. M.A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, U.W. Suter, *Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier*, *Macromolecules*, **36** (2003) 9851
49. P. Dubois, M. Alexandre, *Performant clay/carbon nanotube polymer nanocomposites*, *Advanced Engineering Materials*, **8** (2006) 147
50. M. Pluta, M.A. Paul, M. Alexandre, P. Dubois, *Plasticized polylactide/clay nanocomposites. I. The role of filler content and its surface organo-modification on the physico-chemical properties*, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **44** (2006) 299
51. S. Peeterbroeck, M. Alexandre, J.B. Nagy, N. Moreau, A. Destree, F. Monteverde, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois, *Polymer layered silicate/carbon nanotube nanocomposites: Morphological and rheological properties*, *Macromolecular Symposia*, **221** (2005) 115
52. M.A. Paul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, *New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study*, *Polymer*, **44** (2003) 443
53. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois, *Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers*, *Macromolecular Rapid Communications*, **22** (2001) 643
54. M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Materials Science & Engineering R-Reports*, **28** (2000) 1
55. B.K.G. Theng, *The chemistry of clay-organic reactions*, Wiley, New York 1974)
56. Y. Komori, K. Kuroda, *Layered silicate-polymer intercalation compounds en: Polymer-clay nanocomposites*, Pinnavaia Thomas J.and Beall GW,3-18, Wiley, Chichester, England 2000)
57. S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Progress in Polymer Science*, **28** (2003) 1539
58. C. Oriakhi, *Nano sandwiches*, *Chemistry in Britain*, **34** (1998) 59
59. C.O. Oriakhi, I.V. Farr, M.M. Lerner, *Thermal characterization of poly(styrene sulfonate) layered double hydroxide nanocomposites*, *Clays and Clay Minerals*, **45** (1997) 194
60. K.A. Carrado, L.Q. Xu, *In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels*, *Chemistry of Materials*, **10** (1998) 1440
61. N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent*, *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (1997) 573

62. R. Levy, C.W. Francis, *Interlayer Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Montmorillonite*, Journal of Colloid and Interface Science, **50** (1975) 442
63. H.G. Jeon, H.T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson, *Morphology of polymer/silicate nanocomposites - High density polyethylene and a nitrile copolymer*, Polymer Bulletin, **41** (1998) 107
64. M. Okamoto, S. Morita, T. Kotaka, *Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites*, Polymer, **42** (2001) 2685
65. O. Becker, R. Varley, G. Simon, *Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins*, Polymer, **43** (2002) 4365
66. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Synthesis and Properties of 2-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates*, Chemistry of Materials, **5** (1993) 1694
67. L. Song, Y. Hu, S.F. Wang, Z.Y. Chen, W.C. Fan, *Study on the solvothermal preparation of polyethylene/organophilic montmorillonite nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, **12** (2002) 3152
68. K.H. Wang, M. Xu, Y.S. Choi, I.J. Chung, *Effect of aspect ratio of clay on melt extensional process of maleated polyethylene/clay nanocomposites*, Polymer Bulletin, **46** (2001) 499
69. S. Hotta, D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, Polymer, **45** (2004) 7639
70. S.F. Wang, Y. Hu, Y. Tang, Z.Z. Wang, Z.Y. Chen, W.C. Fan, *Preparation of polyethylene-clay nanocomposites directly from Na⁺ montmorillonite by a melt intercalation method*, Journal of Applied Polymer Science, **89** (2003) 2583
71. S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **41** (2003) 1476
72. Y.C. Kim, S.J. Lee, J.C. Kim, H. Cho, *Effect of maleated polyethylene on the rheological properties of LLDPE/clay nanocomposites*, Polymer Journal, **37** (2005) 206
73. R.W. Truss, A.C. Lee, *Yield behaviour of a melt-compounded polyethylene-intercalated montmorillonite nanocomposite*, Polymer International, **52** (2003) 1790
74. C.G. Zhao, H.L. Qin, F.L. Gong, M. Feng, S.M. Zhang, M.S. Yang, *Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **87** (2005) 183
75. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, I.J. Chung, *Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites*, Polymer, **42** (2001) 9819

76. E. Jacquelot, E. Espuche, J.F. Gerard, J. Duchet, P. Mazabraud, *Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **44** (2006) 431
77. K. Chrissopoulou, I. Altintzi, S.H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, N. Theophilou, *Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions*, Polymer, **46** (2005) 12440
78. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, *Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids*, Polymer Engineering and Science, **43** (2003) 1312
79. H.B. Zhai, W.B. Xu, H.Y. Guo, Z.F. Zhou, S.J. Shen, Q.S. Song, *Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites*, European Polymer Journal, **40** (2004) 2539
80. J.G. Zhang, C.A. Wilkie, *Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **80** (2003) 163
81. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, *Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites*, European Polymer Journal, **41** (2005) 1115
82. J.S. Bergman, H. Chen, E.P. Giannelis, M.G. Thomas, G.W. Coates, *Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach*, Chemical Communications, (1999) 2179
83. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J.M. Garces, R. Jerome, *Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties*, Polymer, **43** (2002) 2123
84. J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates*, Macromolecular Rapid Communications, **20** (1999) 423
85. T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*, Polymer, **42** (2001) 9929
86. H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*, Polymer, **42** (2001) 9513
87. F. Chavarria, R.K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, **47** (2007) 1847
88. M. Mehrabzadeh, M.R. Kamal, *Melt processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, **44** (2004) 1152
89. W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder*, Polymer Engineering and Science, **46** (2006) 314

90. F. Chavarria, D.R. Paul, *Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66*, *Polymer*, **45** (2004) 8501
91. R.K. Shah, D.R. Paul, *Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites*, *Polymer*, **47** (2006) 4075
92. J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodriguez, H. Vazquez-Torres, L.F. Garfias-Mesias, D.R. Paul, *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*, *Thermochimica Acta*, **457** (2007) 92
93. K. Stoeffler, P.G. Lafleur, J. Denault, *Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties*, *Polymer Degradation and Stability*, **93** (2008) 1332
94. P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties*, *Polymer*, **44** (2003) 5323
95. J.E. Paul Rupp, *Polyethylene- Layered Silicate Nanocomposites*, (2004)
96. J.H. Bae, S.H. Ryu, Y.W. Chang, *Characterization of LLDPE/montmorillonite nanocomposite*, *ANTEC 2004* 2196
97. S. Sanchez-Valdes, M.L. Lopez-Quintanilla, E. Ramirez-Vargas, F.J. Medellin-Rodriguez, J.M. Gutierrez-Rodriguez, *Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites*, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291** (2006) 128
98. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, *Polymer*, **43** (2002) 5483
99. J. Xu, R.K.Y. Li, Y.Z. Meng, Y.W. Mai, *Biodegradable poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites prepared by direct melt intercalation*, *Materials Research Bulletin*, **41** (2006) 244
100. J.C. Huang, Z.K. Zhu, J. Yin, X.F. Qian, Y.Y. Sun, *Poly(etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties*, *Polymer*, **42** (2001) 873
101. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 1298
102. H. Fischer, *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, **23** (2003) 763
103. W.H. Awad, J.W. Gilman, M. Nyden, R.H. Harris, T.E. Sutto, J. Callahan, P.C. Trulove, H.C. Delong, D.M. Fox, *Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites*, *Thermochimica Acta*, **409** (2004) 3
104. G. Chigwada, D.Y. Wang, C.A. Wilkie, *Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants*, *Polymer Degradation and Stability*, **91** (2006) 848

105. W. Xie, R.C. Xie, W.P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L.S. Tan, R. Vaia, *Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites*, Chemistry of Materials, **14** (2002) 4837
106. G.D. Liang, J.T. Xu, S.P. Bao, W.B. Xu, *Polyethylene maleic anhydride grafted polyethylene organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties*, Journal of Applied Polymer Science, **91** (2004) 3974
107. G. Malucelli, S. Ronchetti, N. Lak, A. Priola, N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, *Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites*, European Polymer Journal, **43** (2007) 328
108. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, *Influence of compatibilizer type, polypropylene molecular weight and blending sequence on montmorillonite exfoliation in nanocomposites*, Polimery, **49** (2004) 52
109. A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, N.A. D'Souza, *Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity*, Polymer, **46** (2005) 7323
110. Y.H. Lee, W.G. Zheng, C.B. Park, M. Kontopoulou, *Effects of Clay Dispersion on the Mechanical Properties and Flammability of Polyethylene Clay Nanocomposites*, ANTEC 2005 1428
111. Y. Wang, K.C. Wu, Wang J.Z., *Effect of compatibilizer molecular weight on the rheology of polypropylene nanocomposites*, ANTEC 2005 1179
112. J.E.P. Rupp, *Thesis: Polyethylene-layered silicate nanocomposites*, (2004)
113. R.K. Shah, R.K. Krishnaswamy, S. Takahashi, D.R. Paul, *Blown films of nanocomposites prepared from low density polyethylene and a sodium ionomer of poly(ethylene-co-methacrylic acid)*, Polymer, **47** (2006) 6187
114. A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C.W. Macosko, M. Tsapatsis, *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties*, European Polymer Journal, **43** (2007) 3737
115. D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor, *Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion*, European Polymer Journal, **39** (2003) 945
116. E. Passaglia, R. Sulcis, F. Ciardelli, M. Malvaldi, P. Narducci, *Effect of functional groups of modified polyolefins on the structure and properties of their composites with lamellar silicates*, Polymer International, **54** (2005) 1549
117. J. Kotek, I. Kelnar, M. Studenovskiy, J. Baldrian, *Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 4876
118. Y.Z. Xu, Z.P. Fang, L.F. Tong, *On promoting intercalation and exfoliation of bentonite in high-density polyethylene by grafting acrylic acid*, Journal of Applied Polymer Science, **96** (2005) 2429

119. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, A. Usuki, *Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay*, *Macromolecular Materials and Engineering*, **280** (2000) 76
120. D.A.P. de Abreu, P.P. Losada, I. Angulo, J.M. Cruz, *Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging*, *European Polymer Journal*, **43** (2007) 2229
121. J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites*, *Polymer*, **45** (2004) 6595
122. K.H. Wang, C.M. Koo, I.J. Chung, *Physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite blown films*, *Journal of Applied Polymer Science*, **89** (2003) 2131
123. J.H. Lee, D. Jung, C.E. Hong, K.Y. Rhee, S.G. Advani, *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*, *Composites Science and Technology*, **65** (2005) 1996
124. F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, G. Filippone, D. Acierno, *Structure and dynamics of polyethylene/clay films*, *Journal of Applied Polymer Science*, **102** (2006) 4749
125. E.M. Araujo, R. Barbosa, A.D. Oliveira, C.R.S. Morais, T.J.A. de Melo, A.G. Souza, *Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87** (2007) 811
126. Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, *Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films*, *Polymer Engineering and Science*, **47** (2007) 1101
127. C.G. Zhao, M. Feng, F.L. Gong, H.L. Qin, M.S. Yang, *Preparation and characterization of polyethylene-clay nanocomposites by using chlorosilane-modified clay*, *Journal of Applied Polymer Science*, **93** (2004) 676
128. Lee YH, Park CB, Wang KH, *HDPE-clay nanocomposites foams blown supercritical CO₂*, *Journal of Cellular Plastics* **41** (2005) 487
129. S.H. Lee, J.E. Kim, H.H. Song, S.W. Kim, *Thermal properties of maleated polyethylene/layered silicate nanocomposites*, *International Journal of Thermophysics*, **25** (2004) 1585
130. X.H. Liu, Q.J. Wu, *PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*, *Polymer*, **42** (2001) 10013
131. N. Tortorella, A. Bhaskar, K. Shah, CL. Beatty, *Dynamic mechanical analysis of polypropylene-clay nanocomposites*, ANTEC 2005 1681
132. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, *Interfacial interactions and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, *Macromolecular Rapid Communications*, **26** (2005) 880
133. R. Peila, S. Lengvinaite, G. Malucelli, A. Priola, S. Ronchetti, *Modified organophilic Montmorillonites/LDPE nanocomposites - Preparation and thermal characterization*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91** (2008) 107

134. J.W. Gilman, *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*, Applied Clay Science, **15** (1999) 31
135. J. Zhu, C.A. Wilkie, *Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites*, Polymer International, **49** (2000) 1158
136. M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie, *Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites*, Chemistry of Materials, **14** (2002) 189
137. H.D. Lu, Y. Hu, J.F. Xiao, Z.Z. Wang, Z.Y. Chen, W.C. Fan, *Magnesium hydroxide sulfate hydrate whisker flame retardant polyethylene/montmorillonite nanocomposites*, Journal of Materials Science, **41** (2006) 363
138. L. Haurie, A.I. Fernandez, J.I. Velasco, J.M. Chimenos, J.M. Cuesta, F. Espiell, *Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures*, Polymer Degradation and Stability, **92** (2007) 1082
139. E.M. Araujo, R. Barbosa, A.W.B. Rodrigues, T.J.A. Melo, E.N. Ito, *Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites*, Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **445** (2007) 141
140. J.M. Lagaron, R. Catala, R. Gavara, *Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials*, Materials Science and Technology, **20** (2004) 1
141. L.E. Nielsen, *Models for the Pemeability of Filled Polymer Systems*, Journal of Macromolecular Science, A1, **5** (1967) 929
142. S.S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto, *Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, **36** (2003) 2355
143. R.K. Bharadwaj, *Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, **34** (2001) 9189
144. G.W. Beall, *A new model for interpreting nanocomposite behavior*, ANTEC 2004, 2004)
145. S. Arunvisut, S. Phummanee, A. Somwangthanaroj, *Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/Clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, **106** (2007) 2210
146. W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, **47** (2007) 2100
147. R. Wagener, T.J.G. Reisinger, *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*, Polymer, **44** (2003) 7513
148. G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *A rheologic study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites*, Macromolecules **34** (2001) 852

149. R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, *Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites*, *Macromolecules*, **30** (1997) 4097

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

3.1.1. MATRICES POLIMÉRICAS

En esta tesis se ha utilizado un polietileno de baja densidad como matriz polimérica para el desarrollo de nanocompuestos. En el caso de matrices apolares se puede incrementar la interacción polímero-arcilla y favorecer la exfoliación mediante la utilización de compatibilizadores. Con el objetivo de elegir un compatibilizador para los nanocompuestos de polietileno, se han utilizado cuatro matrices poliolefínicas con diferentes grupos polares en su cadena principal, a partir de las cuales se ha realizado un estudio de las interacciones que se producen en un sistema binario formado por compatibilizador y arcilla. Estas matrices son: polietileno funcionalizado con anhídrido maleico, copolímero de etileno y ácido acrílico, ionómero basado en un polietileno con ácido metacrílico y copolímero de etileno-vinil-acetato.

3.1.1.1. Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad utilizado en este trabajo ha sido suministrado por la empresa Repsol YPF con el nombre comercial de *Alcudia® PE-015*. Es un grado de polietileno destinado a la fabricación de film por soplado o por casting. Presenta facilidad de procesado y un buen balance de propiedades mecánicas y ópticas. Es utilizado generalmente como película para el envasado, para sacos o como película contraíble. La Tabla 3.1 presenta algunas especificaciones de este material.

Tabla 3.1. Propiedades del LDPE *Alcudia®PE-015*

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Densidad	0.921 g/cm ³
Índice de fluidez (190°C/2.16Kg)	1.0 g/10min
Resistencia a la tracción (TD)	31.90 MPa
Elongación a rotura (TD)	550 %
T ^a procesado recomendada	170-190°C

3.1.1.2. Polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEMA)

Se ha utilizado un polietileno comercial químicamente modificado con anhídrido maleico (*Fusabond[®]E MB226DE*) suministrado por Dupont. Este polímero está basado en un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que ha sido funcionalizado con aproximadamente un 0.9% de grupos de anhídrido maleico (MA).

Este grado de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico, en adelante abreviado como PEMA, ha sido ampliamente estudiado como compatibilizador en nanocompuestos de poliolefinas y en mezclas de polímeros. En la Tabla 3.2 se muestran las principales características de este polímero.

Tabla 3.2. *Propiedades del Fusabond[®]E MB226DE.*

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Contenido MA	0.9%
Densidad	0.93 g/cm ³
Índice de fluidez (190°C/2.16Kg)	1.5 g/10min
T ^a fusión	120 °C
T ^a Vicat	95 °C
Máxima T ^a procesado	290°C

3.1.1.3. Copolímero de etileno y ácido acrílico (PEAA)

Se ha utilizado un copolímero basado en etileno y ácido acrílico (PEAA) comercializado por Dupont con el nombre *Elvaloy[®]3717 AC*. Se trata de un copolímero que contiene un 17% del monómero ácido acrílico y que puede ser procesado por extrusión o inyección. Asimismo, es muy utilizado en sistemas de coextrusión para mejorar el sellado. Algunas de las propiedades de interés se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Propiedades del Elvaloy® 3717 AC.

Propiedad	Valor
Contenido AA	17%
Densidad	0.924 g/cm ³
Índice de fluidez (190°C/2.16Kg)	7 g/10min
T ^a fusión	96 °C
T ^a Vicat	55 °C
Módulo de elasticidad (1mm/min)	40 MPa
Resistencia a la tracción (500mm/min)	10 MPa
Elongación a rotura (500mm/min)	850 %
T ^a procesado recomendada	150-290°C

3.1.1.4. Ionómero

El ionómero utilizado (*Surlyn*® AM 7928) es un producto desarrollado por Dupont. Es una resina termoplástica basada en un copolímero de etileno y ácido metacrílico parcialmente neutralizado con iones de zinc y con un bajo porcentaje de poliamida.

En general las resinas *Surlyn*® de Dupont son utilizadas para el envasado de alimentos debido a que son una familia de materiales altamente transparentes, con extraordinaria termosoldabilidad y excelente adhesión a metales. Se caracterizan por la presencia de grupos iónicos uniformemente dispersos en una matriz polimérica, siendo sus propiedades sensibles al peso molecular y la cantidad de agregados iónicos. A medida que aumenta la temperatura, las atracciones entre grupos iónicos desaparecen, permitiendo que las cadenas puedan moverse libremente. La neutralización parcial de los grupos ácidos se realiza con iones de zinc, de sodio, de litio o de magnesio. Los grupos ácidos proporcionan polaridad al polímero y reducen la cristalinidad. Las interacciones iónicas entre cadenas poliméricas son las responsables de la buena resistencia en fundido, de la ductilidad y de la claridad que poseen.

Las propiedades físicas suministradas con este grado de ionómero se detallan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. *Propiedades del Surllyn® AM 7928*

Propiedad	Valor
Densidad	0.98 g/cm ³
Índice de fluidez (230°C/2.16Kg)	10
Tª fusión	85 °C
Tª Vicat	58 °C

3.1.1.5. Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)

El copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) utilizado es un grado para producir películas por soplado de alta transparencia, buena resistencia mecánica y muy buena sellabilidad. El nombre comercial es *EVATANE® 1020 VN3*, con un contenido del 9% de VA y fue suministrado por AtoFina España (Elf Atochem). Algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. *Propiedades del EVATANE® 1020 VN3.*

Propiedad	Valor
Contenido VA	9
Densidad	0.929 g/cm ³
Índice de fluidez (190°C/2.16Kg)	3 g/10min
Tª fusión	98 °C
Tª Vicat	77 °C
Módulo de elasticidad	50 MPa
Resistencia de tracción	17 MPa
Elongación de rotura	750 %

3.1.2. ARCILLAS

En la Tabla 3.6 se resumen las distintas arcillas (montmorillonitas y caolinitas) que se han utilizado en el presente trabajo, cuyas principales características se detallarán en los próximos capítulos.

Tabla 3.6. Resumen de arcillas utilizadas en esta tesis.

<i>Naturaleza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Tipo</i>	<i>Suministrador</i>
MONTMORILLONITAS	<i>Nanobioter[®] AE0</i>	No organomodificada	NanoBioMatters, S.L
	<i>Nanobioter[®] AE21</i>	Organomodificada	NanoBioMatters, S.L
	<i>Cloisite[®] 20A</i>	Organomodificada	Southern Clay Products
CAOLINITAS	<i>Nanobioter[®] D0</i>	No organomodificada	NanoBioMatters, S.L
	<i>Nanobioter[®] D14</i>	Organomodificada	NanoBioMatters, S.L

3.1.3. MASTERBATCHES

Se han utilizado dos ‘*masterbatches*’ basados en un polietileno de baja densidad con aproximadamente un 20% en peso de contenido en arcilla (caolinita o montmorillonita). Los masterbatches han sido suministrados por NanoBioMatters, S.L. y preparados mediante un nuevo procedimiento desarrollado en colaboración con dicha empresa, del cual se ha elaborado una patente que lleva como título “*Materiales nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades mecánicas y barrera mejoradas y procedimiento para su obtención*” (Nº de solicitud de patente: 2008 02035).

Tabla 3.7. Resumen de masterbatches utilizados en esta tesis.

<i>Masterbatch</i>	<i>Arcilla</i>	<i>Suministrador</i>
<i>Nanobioter[®] AE435</i>	Montmorillonita	NanoBioMatters, S.L.
<i>Nanobioter[®] D240B</i>	Caolinita	NanoBioMatters, S.L.

3.2. OBTENCIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Todos los nanocompuestos han sido preparados mediante el procesado en fundido de todos los componentes de la mezcla (polímero, arcilla, compatibilizador, masterbatch) en un equipo de mezclado: mezclador interno o extrusora de doble husillo.

3.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE LOS MATERIALES

La granza de LDPE ha sido añadida al equipo de mezclado o a la extrusora sin previo secado. Las arcillas, los compatibilizadores y los masterbatches han sido secados a vacío entre 60 y 80°C durante 24 horas.

3.2.2. RUTAS DE OBTENCIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

3.2.2.1. Mezclado en fundido en mezclador

En general, los equipos de mezclado de polímeros se pueden clasificar en dos tipos: mezcladores internos y mezcladores en continuo. Los mezcladores internos de tipo Banbury son los equipos de mezclado más antiguos utilizados en el procesado de polímeros [1].

Los mezcladores internos (ver Figura 3.1) son equipos de mezclado de alta intensidad que generan flujos elongacionales y de cizalladura complejos y que son especialmente adecuados para la dispersión de aglomerados de partículas sólidas dentro de matrices poliméricas. La dispersión de los agregados depende directamente del tiempo de mezclado, de la velocidad del rotor (revoluciones por minuto, rpm), de la temperatura y de la geometría de las palas del rotor.

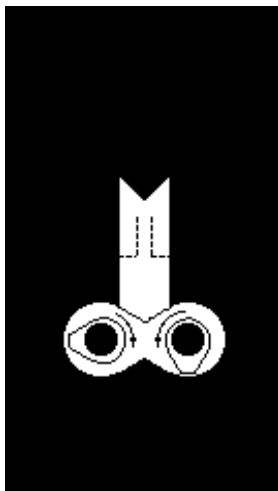


Figura 3.1. Mezclador de tipo Banbury.

En este tipo de mezcladores se pueden procesar nanocompuestos polímero-arcilla mediante la dispersión de la arcilla en la fase de polímero fundida. Generalmente, existen dos tipos de mezclado: mezclado distributivo y mezclado dispersivo.

El mezclado distributivo tiene lugar en mezclas miscibles o con elevada compatibilidad, y se caracteriza por la repartición de la carga (arcilla) o fase secundaria dentro de la matriz polimérica. Esta distribución se consigue mediante la aplicación sobre el sistema de grandes deformaciones, de manera que se logra incrementar el área interfacial entre las fases y disminuir las dimensiones locales de las fases secundarias. El mezclado dispersivo consiste en la rotura de los agregados de arcilla o de la fase secundaria y su dispersión a través de la matriz polimérica. En este caso, la deformación impuesta no es tan importante como el esfuerzo aplicado, ya que este último es el responsable de la rotura de los agregados.

En general, el mezclado del polímero y arcilla va a depender del equipo utilizado, de las condiciones de mezclado utilizadas, y por supuesto, de la afinidad entre ambos materiales y de las fuerzas cohesivas que mantienen unidas varias partículas de arcilla para formar un agregado.

3.2.2.1.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Las mezclas realizadas fueron preparadas en un mezclador interno Rheomix 3000p (Thermo Haake, Alemania) con una cámara de mezclado de 300cm³ de capacidad y equipado con dos rotores tipo “roller”. El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Foto del mezclador interno Rheomix 3000p (Thermo Haake).

Los nanocompuestos desarrollados en esta tesis mediante mezcladora han sido procesados a una temperatura inicial de 140°C y a una velocidad de rotación máxima de los husillos de 100rpm. La temperatura de la mezcla se ha incrementado durante el procesado, no sobrepasando la temperatura máxima de 160°C. El tiempo de mezclado en todos los casos ha sido de 3 minutos.

3.2.2.2. Mezclado en fundido en extrusora

Principalmente existen dos tipos de extrusoras: monohusillo y de doble husillo.

Las extrusoras monohusillo son los equipos de extrusión más utilizados en el procesado de materiales plásticos. Básicamente, una extrusora monohusillo consiste en un canal cilíndrico calefactado y un husillo en su interior. Este husillo está fileteado de tal forma que posibilita el avance longitudinal del material a través del cilindro. No obstante, este tipo de equipos no generan una alta cizalla, requerida en algunos sistemas. Para alcanzar un elevado grado de mezclado, se suelen emplear en su lugar las extrusoras de doble husillo.

Las extrusoras de doble husillo, como su propio nombre indica, constan de dos husillos independientes. En función del sentido de rotación de los husillos, este tipo de extrusoras se clasifican en: co-rotantes y contra-rotantes. En las extrusoras co-rotantes ambos husillos giran en el mismo sentido, mientras que en las contra-rotantes uno gira en el sentido opuesto al otro. Asimismo, los husillos pueden engranar entre sí (*intermeshing* o intercalamiento) o no engranar (*non-intermeshing* o sin intercalamiento). En los husillos que engranan entre sí el fileteado de uno acopla perfectamente en el del otro, mientras que en los *non-intermeshing* no existe interacción entre ellos. Estos equipos suelen emplearse en sistemas en los que se requiera de un elevado grado de mezclado y, al igual que en el caso de las extrusoras monohusillo, permiten infinidad de diseños y acoples para adaptarse a los requerimientos del sistema. En este tipo de equipos el diseño de los husillos es determinante, ya que de él va a depender en gran medida la eficiencia del mezclado y, por extensión, las propiedades del producto final.

En el caso de nanocompuestos, el perfil de temperaturas, la velocidad de extrusión y la velocidad de alimentación del polímero van a influir también en el grado de dispersión de la arcilla alcanzado en la matriz polimérica.

3.2.2.2.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Los nanocompuestos de LDPE procesados por extrusión han sido preparados en una extrusora de doble husillo co-rotante Thermo-Prism Eurolab caracterizada por tener un diámetro de 16mm y una relación longitud/diámetro (L/D) de 40:1 (IRC in Polymer Engineering, University of Bradford) (ver Figura 3.3).

Para la extrusión de los nanocompuestos, el polímero y la arcilla se han añadido por la zona de alimentación de la extrusora (zona 1) mediante dos alimentadores diferentes, de manera que ambos componentes se han mezclado en seco antes de que el polímero comience a fundir. La zona de alimentación se ha mantenido fría en todo momento gracias a un sistema de refrigeración con agua.

Para extruir los nanocompuestos de LDPE se ha utilizado un perfil de temperaturas de extrusión de 170-190°C entre la zona 2 y zona 10, y 190°C en la boquilla (perfil de temperaturas recomendado por el suministrador del polietileno). La velocidad de extrusión ha sido de 200rpm.

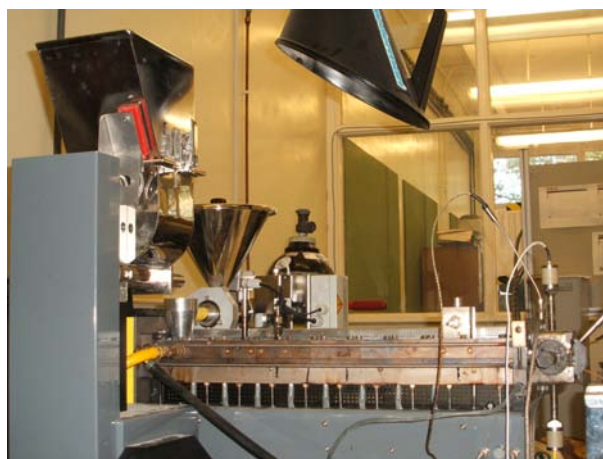


Figura 3.3. Foto de la extrusora co-rotante de doble husillo Thermo-Prism Eurolab.

3.2.3. CONFORMADO DE MUESTRAS MEDIANTE COMPRESIÓN DESDE EL FUNDIDO

Para la caracterización de los nanocompuestos tanto mezclados como extruidos se han conformado películas finas ($\sim 200\mu\text{m}$) y planchas ($\sim 0.8\text{mm}$) mediante una prensa de platos calientes (Figura 3.4) con el objetivo de obtener muestras lo más isotropas posible sin una orientación preferente de las láminas de arcilla. La granza de LDPE y de sus nanocompuestos se ha prensado a 150°C durante aproximadamente 2 minutos. El material una vez prensado ha sido enfriado rápidamente en agua a temperatura ambiente (“*quenching*”).

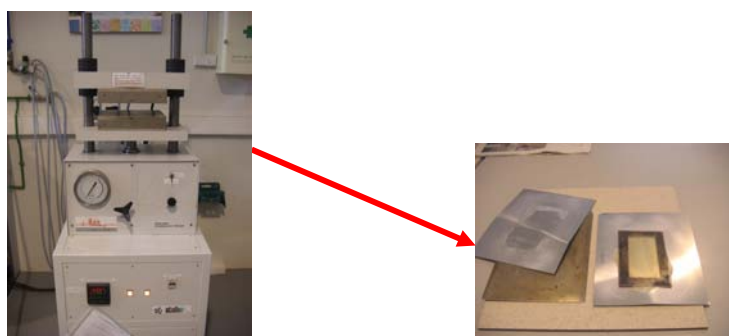


Figura 3.4. Foto de la prensa de platos calientes y de plancha obtenida a partir de granza de material.

3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas experimentales que se han empleado en esta tesis doctoral se resumen en la siguiente figura:

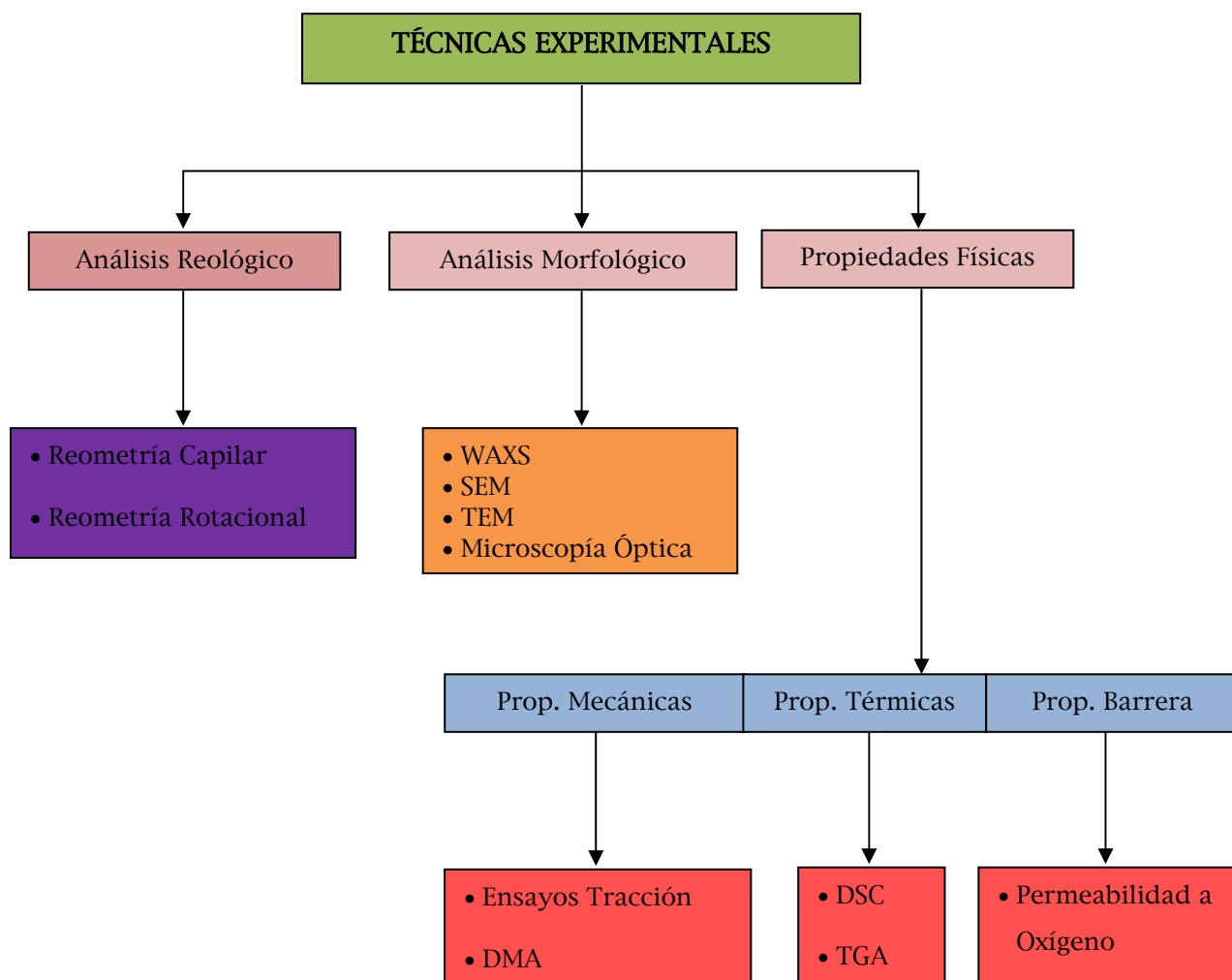


Figura 3.5. Esquema de las técnicas experimentales utilizadas

Además de las técnicas que se resumen en la Figura 3.5, se ha utilizado también la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y la colorimetría para analizar la degradación de los nanocompuestos, y la fluorescencia de rayos X (FRX) para conocer la composición mineralógica de las arcillas.

3.3.1. ANÁLISIS REOLÓGICO

La reología se define como la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de los materiales que son capaces de fluir [2]. Los reómetros son los equipos utilizados para la medición de la reología. Existen muchos diseños diferentes de reómetros y muchos tipos de ensayos de los cuales se puede interpretar diferentes variables reológicas.

Los polímeros en estado fundido presentan comportamientos pseudoplásticos (*shear thinning*), disminuyen la viscosidad a altas velocidades de deformación, y sus propiedades de flujo dependen de la temperatura. Este fenómeno ocurre debido a que a bajas velocidades de deformación las moléculas de polímero están enmarañadas, mientras que a altas velocidades de deformación, las moléculas tienden a estar estiradas y desenredadas. Las moléculas desenredadas pueden deslizar unas sobre otras mucho más fácilmente, disminuyendo por tanto, la viscosidad en fundido del polímero [1].

En la industria, hay varias formas de analizar cualitativa y cuantitativamente las propiedades del polímero en estado fundido. En particular, la viscosidad de cizalla (*shear viscosity*) se puede calcular a partir de la relación entre el esfuerzo de cizalla (*shear stress*) y la velocidad de deformación bajo cizalla (*shear rate*), mientras que la viscosidad elongacional (*extensional viscosity*) puede medirse directamente a través del estiramiento uniaxial del material fundido [3].

El análisis de la reología de los nanocompuestos es de fundamental importancia para comprender la procesabilidad de estos materiales y poder analizar a su vez la relación estructura-propiedades. La adición de arcillas, y en general cualquier carga, tiende a incrementar la viscosidad del material polimérico (para bajas velocidades de cizalla), siendo este incremento mayor a medida que aumenta el porcentaje de carga. La forma, el tamaño y la dispersión de las cargas van a influir en las propiedades de flujo, y por lo tanto, el análisis de la reología de los nanocompuestos permitirá obtener información valiosa sobre el comportamiento de los nanocompuestos en fundido así como de las propiedades finales obtenidas.

En esta tesis se analizarán las propiedades reológicas de nanocompuestos mediante reometría capilar y mediante reometría rotacional.

3.3.1.1. Reometría Capilar

El reómetro capilar es uno de los más utilizados hoy en día en la industria para determinar las propiedades reológicas en polímeros. El reómetro capilar está formado por una camisa o cilindro en el cual hay ubicado un capilar y una boquilla. La camisa es rellena por el polímero que se va calentando y fundiendo durante un cierto tiempo a la temperatura de ensayo. Un pistón va empujando el material fundido gracias a un motor eléctrico que lo hace ir bajando a una determinada velocidad. El transductor de presión colocado justo antes de la salida del material por la boquilla mide la caída de presión que se produce cuando el material fluye a través del capilar. Dicha caída de presiones puede calcularse para diferentes velocidades de los pistones. En la Figura 3.6 se muestra un esquema de las partes más importantes de un reómetro capilar formado por un doble taladro o dos capilares.

3.3.1.1.1. Viscosidad de cizalla

Cuando se realiza un ensayo en un reómetro capilar, los datos experimentales de la caída de presión y la velocidad del pistón, que se tabulan mediante el software correspondiente, permiten calcular el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla mediante las ecuaciones que se derivan de la ley de flujo capilar de Poiseuille [4].

$$\tau_w = \frac{R\Delta P}{2L} \quad \text{ec. (3.1)}$$

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{ec. (3.2)}$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\gamma} \quad \text{ec. (3.3)}$$

Donde,

τ_w = esfuerzo de cizalla (Pa)

γ = velocidad de cizalla (s^{-1})

η = viscosidad de cizalla (Pa.s)

R= radio del capilar (m)

ΔP = caída de presión (Pa)

L= longitud del capilar (m)

Q= flujo volumétrico (m^3/s)

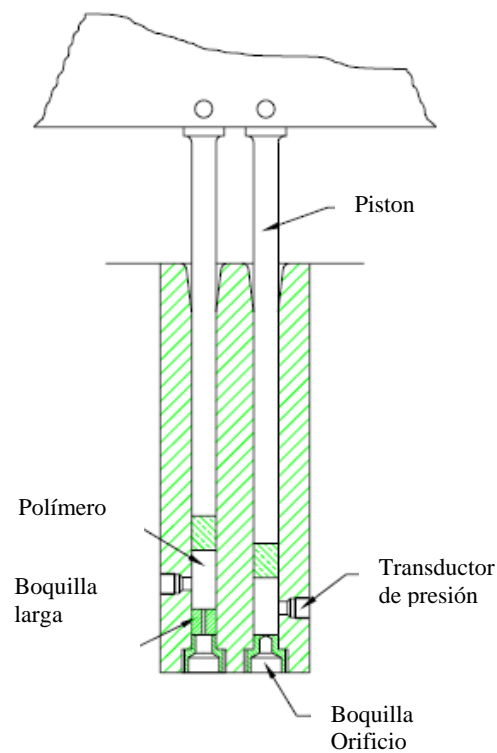


Figura 3.6. Esquema de un reómetro capilar de doble taladro/boquilla [5].

El rango de esfuerzos de cizalla y de velocidades alcanzables depende del tipo de reómetro utilizado. En la mayoría de reómetros capilares se pueden alcanzar velocidades entre 0.1 y $100000 s^{-1}$, aunque normalmente se utilizan en el rango de velocidades de cizalla elevadas dado que simulan las altas velocidades empleadas en los procesos de extrusión.

A medida que el polímero fundido va fluyendo en el interior de la boquilla se produce una caída de presión. Posteriormente, cuando el material sale de la boquilla al exterior, vuelve a sufrir otra caída de presiones (en este caso menor), al producirse un hinchamiento del material. En el siguiente dibujo se muestra dicho efecto (ver Figura 3.7).

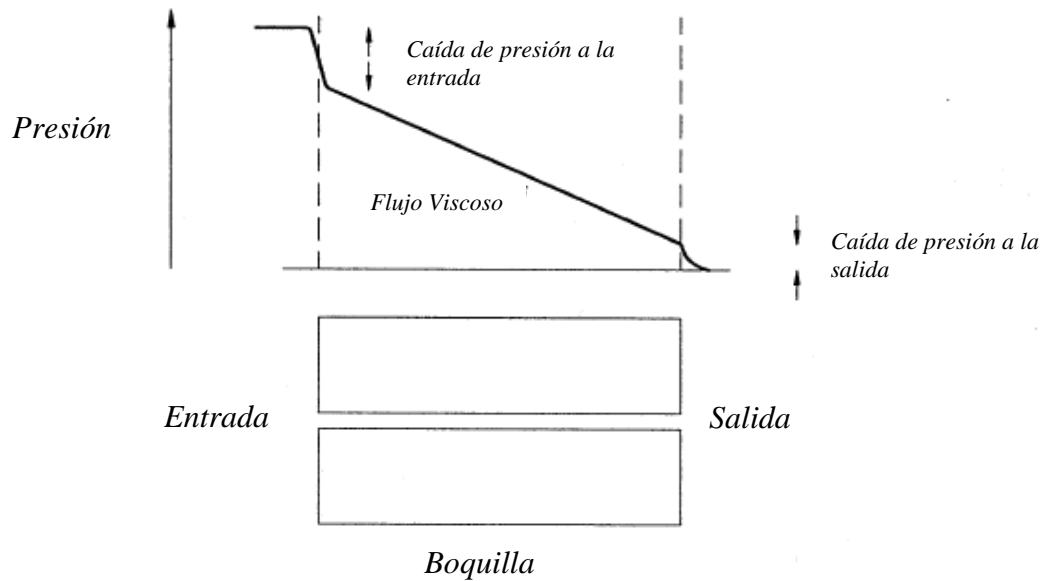


Figura 3.7. Caída de presión en la boquilla.

La caída de presiones a la entrada de la boquilla se produce como consecuencia de la pérdida de energía necesaria para que el material converja desde el cilindro a la boquilla. Esto puede solucionarse restando la caída de presión que se produce a través de una boquilla-orificio con el mismo diámetro y longitud cero respecto a la que se produce como consecuencia del flujo convergente en una boquilla de cierta longitud.

Con dicha corrección conocida como corrección de Bagley la ecuación del esfuerzo de cizalla quedaría:

$$\tau_w = \frac{(\Delta P_L - \Delta P_0)R}{2L} \quad \text{ec. (3.4)}$$

Donde,

ΔP_L = caída de presión en una boquilla larga

ΔP_0 = caída de presión en una boquilla corta (longitud aproximada cero)

Bagley representó la caída de presión a diferentes relaciones de longitud/diámetro (L/D) de boquilla para velocidades constantes. Observó que la relación era lineal y que la presión aumentaba con la relación L/D. Esto implica que con varios valores obtenidos para boquillas de diferentes longitudes se podía extrapolar la recta para el caso de una boquilla de longitud cero. Este método resultaría válido para predecir la caída de presión a la entrada, no obstante el método más exacto sería con una boquilla-orificio.

A la hora de trabajar con reómetros capilares, de forma práctica el método más habitual es utilizar dos boquillas, una larga (L/D=16) y otra que sea un orificio (L/D~0). Muchos de los reómetros comerciales van equipados con dos camisas o cilindros los cuales permiten medir simultáneamente la caída de presión con una boquilla larga y con un orificio. Aunque en muchas ocasiones se trabaja en reómetros capilares de un solo cilindro y con una boquilla larga.

3.3.1.1.2. Viscosidad elongacional o extensional

La reometría capilar puede ser también utilizada para estudiar el comportamiento del flujo extensional. El flujo extensional tiene gran importancia en el procesado de polímeros en equipos en los que el polímero en fundido es forzado a pasar a través de una boquilla o es estirado axialmente como en soplado de film, el moldeado por soplado o el proceso de hilado (“*spinning*”). Cuando el polímero que se encuentra fundido dentro del cilindro converge dentro de la boquilla se produce un flujo extensional (Figura 3.8). La viscosidad extensional proporciona información de cómo se comportará el polímero en procesos como los anteriormente citados.

El modelo simplificado desarrollado por Cogswell [6] para un semi-ángulo de entrada de 90° permite calcular la viscosidad elongacional según la ecuación 3.5.

$$\eta_E = \frac{9}{32} \frac{(n+1)^2}{\eta} \left(\frac{P_0}{\gamma} \right)^2 \quad \text{ec. (3.5)}$$

$$\sigma_E = \frac{3}{8} (n+1) P_0 \quad \text{ec. (3.6)}$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma_E}{\eta_E} \quad \text{ec. (3.7)}$$

Donde,

η_E = viscosidad elongacional (Pa.s)

σ_E = esfuerzo elongacional (Pa),

ε = velocidad de deformación elongacional (s^{-1}),

η = viscosidad de cizalla (Pa.s)

ΔP_0 = presión a la entrada (Pa)

γ = velocidad de cizalla (s^{-1})

n = índice de pseudoplasticidad (*shear thinning index*)

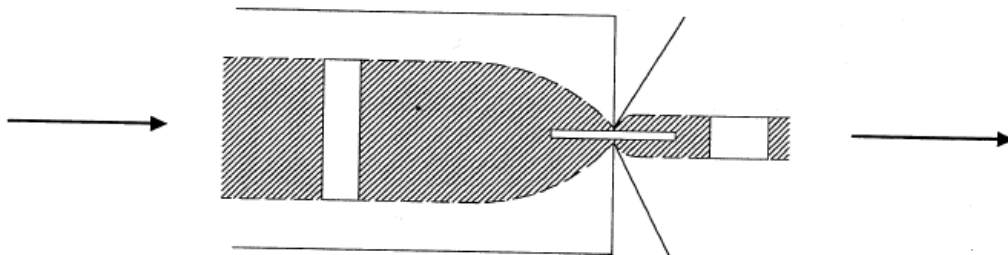


Figura 3.8. Flujo convergente en la boquilla-orificio

3.3.1.1.3. Resistencia en fundido

Un reómetro capilar puede llevar un accesorio (*haul-off*) formado por una rueda lateral que permite evaluar la elongación de polímero fundido mediante el estirado y enrollado de una fibra vertical de polímero a una velocidad constante o acelerada exponencialmente. Antes de que la fibra sea enrollada en la rueda giratoria, pasa a través de un sistema de poleas montado encima de una balanza que puede medir la fuerza que ejerce en cada momento la fibra (ver Figura 3.9). Mediante estos ensayos se puede determinar la máxima fuerza que el material es

capaz de soportar (resistencia en fundido) y el alargamiento o velocidad de enrollamiento antes de que la fibra rompa.

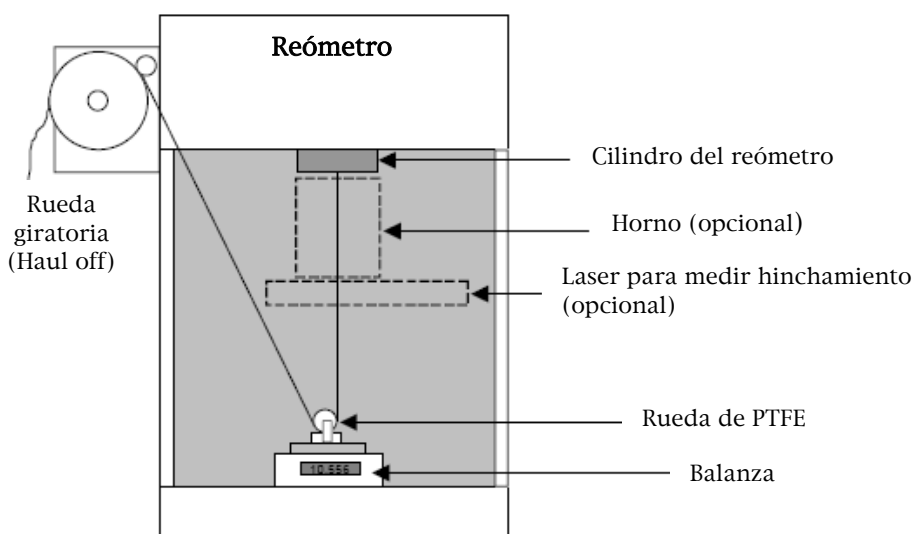


Figura 3.9. Esquema del sistema para la medición de la resistencia en fundido [7].

El sistema anteriormente descrito puede incorporar un horno adicional, situado después de la boquilla, para mantener a una cierta temperatura el polímero fundido que sale por la boquilla, así como un láser para medir el grosor de la fibra en cada momento y ver como varía el hinchamiento con la velocidad de estirado.

3.3.1.1.4. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Los ensayos de reometría capilar se han realizado en un reómetro capilar Rosand RH7 (Figura 3.10) empleando para ello granza de los nanocompuestos extruidos. Se ha utilizado una boquilla de longitud 16mm y diámetro 1mm, y un orificio del mismo diámetro y longitud 0.2mm. Las caídas de presión fueron registradas a través de transductores de presión conectados por encima de las boquillas (Dynisco PT422A). El material se sometió a un tiempo de precalentamiento total de 4 minutos antes del comienzo del ensayo reológico. Las propiedades de flujo fueron medidas para nanocompuestos de LDPE en un rango de velocidades de fricción elevadas entre 100s^{-1} y 5000s^{-1} y a una

temperatura de 190°C. En estas condiciones se midieron la viscosidad de cizalla y la viscosidad elongacional.

La resistencia en fundido fue medida en un reómetro capilar RH10 (Figura 3.11) usando para ello una boquilla de longitud 20mm y de diámetro 2mm. La velocidad del pistón antes y durante el ensayo fue de 20mm/min. Para determinar la fuerza mantenida por la fibra y la velocidad de estiramiento a la cual la fibra se rompía, el material fue enrollado en la rueda según una rampa de aceleración constante de 2-50 m/min en 5 minutos. Los ensayos se realizaron también a 190°C y el material permaneció 4 minutos a esa temperatura antes de empezar el ensayo.



Figura 3.10. Foto de reómetro capilar Rosand RH7.

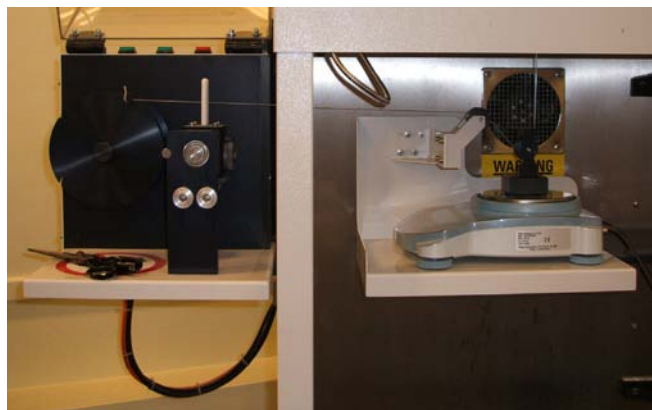


Figura 3.11. Foto de reómetro capilar Rosand RH10: accesorio para la medición de resistencia en fundido.

3.3.1.2. Reometría Rotacional

El reómetro rotacional es ampliamente utilizado para estudiar la reología de los polímeros. Un disco de polímero es comprimido entre dos platos paralelos o entre un plato y un cono tal y como se muestra en la Figura 3.12. Uno de los platos gira, mientras que el otro plato o cono se mantiene en estado estacionario, induciendo una fricción al material fundido. Se mide el torque ejercido en el plato superior y de este valor se obtiene el esfuerzo de fricción.

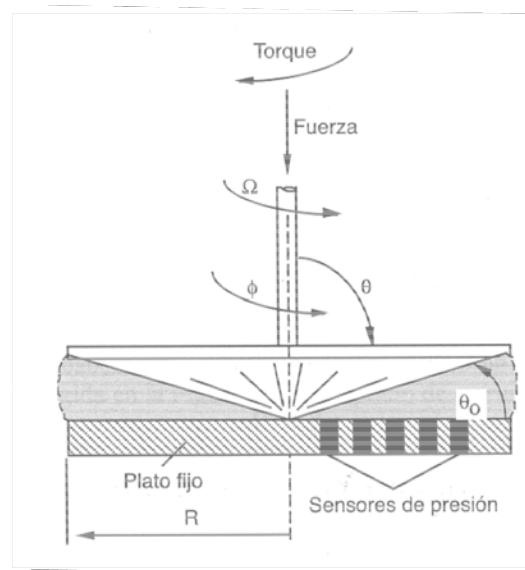


Figura 3.12. Esquema de un reómetro de cono-plato.

3.3.1.2.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Se ha utilizado un reómetro rotacional de la marca Anton Paar (modelo MCR301). Los ensayos de medida de la viscosidad fueron realizados a una temperatura de 190°C con dos platos paralelos de diámetro 25mm y con un espacio entre platos de 1mm. Las muestras fueron caracterizadas en el rango de frecuencias angulares entre 0.1 y 100rad/s, con una amplitud de deformación del 5%. En la Figura 3.13 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 3.13. Foto de reómetro rotacional Anton Paar MCR301.

3.3.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO

La morfología de los sistemas de nanocompuestos obtenidos en esta tesis ha sido analizada mediante difracción de rayos-X (WAXS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía óptica (MO).

3.3.2.1. Difracción de Rayos-X a ángulos altos (WAXS)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; en concreto entre 10 y 0,1 nm, correspondiendo a frecuencias que abarcan desde $30 \cdot 10^{15}$ a $3.000 \cdot 10^{15}$ Hz. Esta longitud de onda se encuentra en el rango de las distancias interatómicas, lo que permite estudiar los materiales a escala atómico/molecular.

El fenómeno de la difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, que son capaces de dispersar la onda, y cuyos espacios son comparables en magnitud a la longitud de onda. Aplicado al caso de la difracción de rayos X, ésta se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado de un cristal, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

La ley de Bragg determina que si se tienen dos planos de átomos A-A' y B-B', como se muestra en la siguiente figura (Figura 3.14), que poseen los mismos índices de Miller (h,k,l) y que están separados por la distancia interplanar 'd', cuando un haz de rayos X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1 y 2) son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo θ de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (es decir, $\overline{SQ} + \overline{QT}$) es igual a un número n de longitudes de onda. Ésta es, por tanto, la condición de difracción:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad \text{ec. (3.8)}$$

Y sabiendo que,

$$d\text{sen}(\theta) = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad \text{ec. (3.9)}$$

Se tiene que,

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad \text{ec. (3.10)}$$

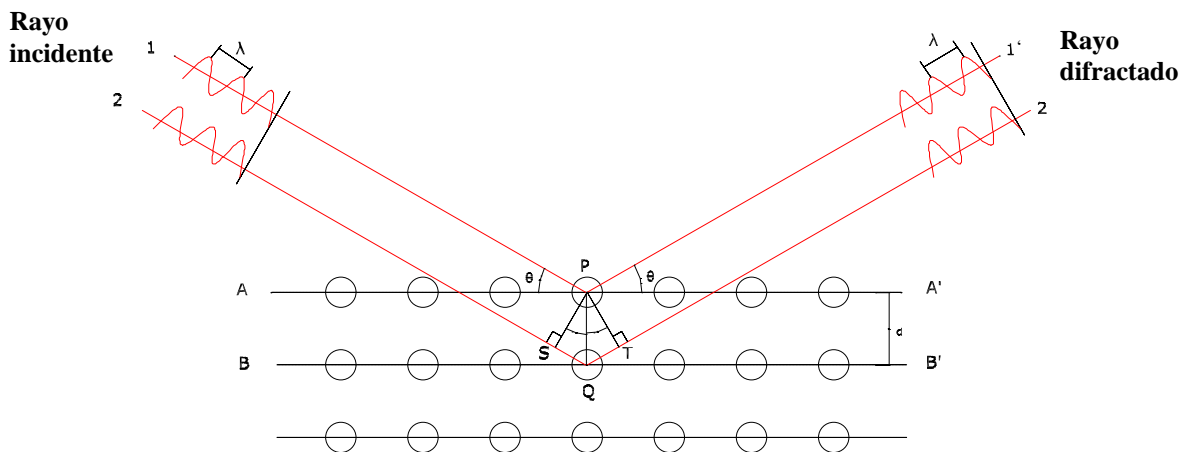


Figura 3.14. Ley de Bragg.

Conociendo el patrón de difracción de un material es posible obtener gran cantidad de información sobre su estructura cristalina. Los patrones de

difracción o difractogramas son simplemente gráficos que relacionan la intensidad de la radiación captada por el detector en función del ángulo de difracción. Estos patrones pueden ser lineales o en dos dimensiones en función del tipo de detector que tenga el equipo. El detector más comúnmente utilizado (y el que se ha utilizado en el presente trabajo) es un detector puntual, que da como resultado del experimento una gráfica que relaciona la intensidad de radiación recibida en función del ángulo de difracción en una sola dirección. La posición de cada uno de los picos, intensidad relativa, forma y anchura proporciona una gran cantidad de información sobre el sistema.

En el caso de la difracción de rayos X de arcillas, a partir de la posición del pico asociado a la reflexión basal (plano 001), y mediante la aplicación de la ley de Bragg, es posible calcular el espaciado basal (*d-espaciado*) de la arcilla, así como su posible variación durante la aplicación de un tratamiento de modificación.

En nanocompuestos polímero-arcilla se puede calcular el espaciado basal de la arcilla después de haber sido mezclada con el polímero. En este caso, la observación del patrón de difracción puede aportar información sobre la existencia de estructuras agregadas (cuando no existe variación en el pico de la arcilla), intercaladas (cuando hay un desplazamiento del pico de la arcilla hacia ángulos más bajos) o exfoliadas (cuando la reflexión de la arcilla ha desaparecido por completo debido a una gran interacción de las cadenas poliméricas con la arcilla, y a una dispersión total de la arcilla en laminillas individuales). La separación de laminillas de arcilla puede disminuir la periodicidad y dar lugar a una reducción en la intensidad del pico de la arcilla.

Generalmente, aunque suele darse la ausencia de pico de difracción cuando hay exfoliación, la ausencia del pico puede deberse a otras causas como una muestra inmiscible o desordenada, o simplemente a una baja concentración de arcilla en la región donde el haz de rayos-X está incidiendo para tomar la medida del patrón de difracción.

Generalmente, los ensayos de difracción de rayos X suelen ser únicamente cualitativos. La intensidad relativa de los picos de difracción depende de infinidad de variables, la mayoría de las cuales son desconocidas y de difícil determinación. Aun así, existen métodos que permiten una cuantificación de las fases presentes a partir de la utilización de modelos matemáticos complejos; el más utilizado quizás sea el método de Rietveld. No obstante, el error asociado a este tipo de análisis es muy elevado y se requiere de un gran conocimiento del sistema.

3.3.2.1.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

En este trabajo se ha empleado un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavour del tipo Bragg-Brentano $\theta:2\theta$ con un módulo de cambio de muestra automático. La radiación utilizada es $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$), monocromada con un monocromador secundario y con un sistema de rendijas de 1, 1, 0.1 y 0.6mm. El portamuestras permite la rotación de la muestra en el plano de medida, evitándose así posibles efectos de orientación de la muestra. El rango de ángulos registrado es de $2^\circ(2\theta)$ a $30^\circ(2\theta)$, con una amplitud de paso de $0.02^\circ(2\theta)$ y un tiempo por paso de 8s. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron un voltaje de 40kV y una corriente del filamento de 40mA. En la Figura 3.15 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 3.15. Foto de difractómetro Bruker AXS D4 Endeavour.

3.3.2.2. Microscopía Óptica (MO)

El microscopio óptico se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto a observar. Está formado por varias lentes y el número de aumentos que se puede alcanzar depende del tipo de microscopio. El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto. Las lentes están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Los aumentos totales del microscopio dependen de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes.

Para la observación por microscopía óptica de muestras de nanocompuestos polímero-arcilla se requiere que la muestra sea bastante fina y transparente. No todos los polímeros son transparentes, y en el caso de los nanocompuestos la incorporación de arcilla da cierta coloración y puede proporcionar opacidad a la muestra que dificulta su observación en el microscopio óptico. A través de MO solamente se podrán observar los agregados de arcilla de mayor tamaño (orden de las micras) debido a la baja resolución de los microscopios ópticos que viene dada por la longitud de onda de la luz visible. En ningún caso se va a poder observar estructuras intercaladas o exfoliadas y tampoco las interacciones polímero-arcilla.

3.2.2.2.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

En nuestro estudio se ha utilizado un microscopio óptico Leica (Wetzlar, Alemania), modelo DM-RME (Figura 3.16). Las observaciones se han realizado en modo campo claro a transmisión sobre películas de nanocompuesto obtenidas mediante compresión desde el fundido. El espesor de las muestras analizadas oscila en torno a las 100 μ m. Las muestras fueron aplanadas entre dos superficies de vidrio para su observación. Las imágenes fueron obtenidas con el objetivo de 100x y 200x aumentos.

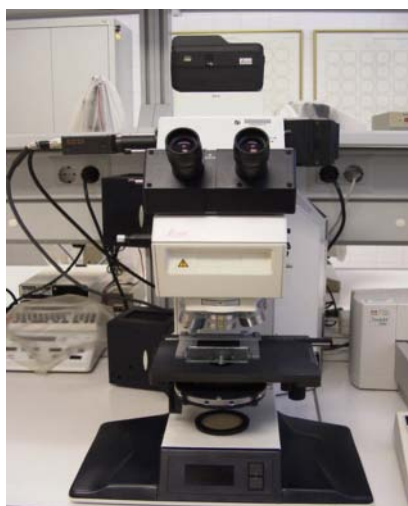


Figura 3.16. Foto de microscopio óptico Leica.

3.3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio SEM se basa en aplicar un haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra de tal forma que la interacción de la muestra con el haz de electrones da como resultado una serie de señales que aportan información sobre su morfología y su naturaleza química.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más, siendo de gran utilidad dado que, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados* (ver Figura 3.17). Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más

cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. Con los electrones retrodispersados se revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

En los nanocompuestos polímero-arcilla la microscopía electrónica de barrido permitirá el análisis de la dispersión de la arcilla en el seno de la matriz polimérica, detectándose la presencia o no de agregados de pequeño tamaño. La obtención de imágenes de SEM de los nanocompuestos de polietileno, permitirán establecer diferencias en el estado de dispersión de diferentes arcillas utilizadas, el tamaño de agregado y el grado de adhesión en la interfase polímero-arcilla.

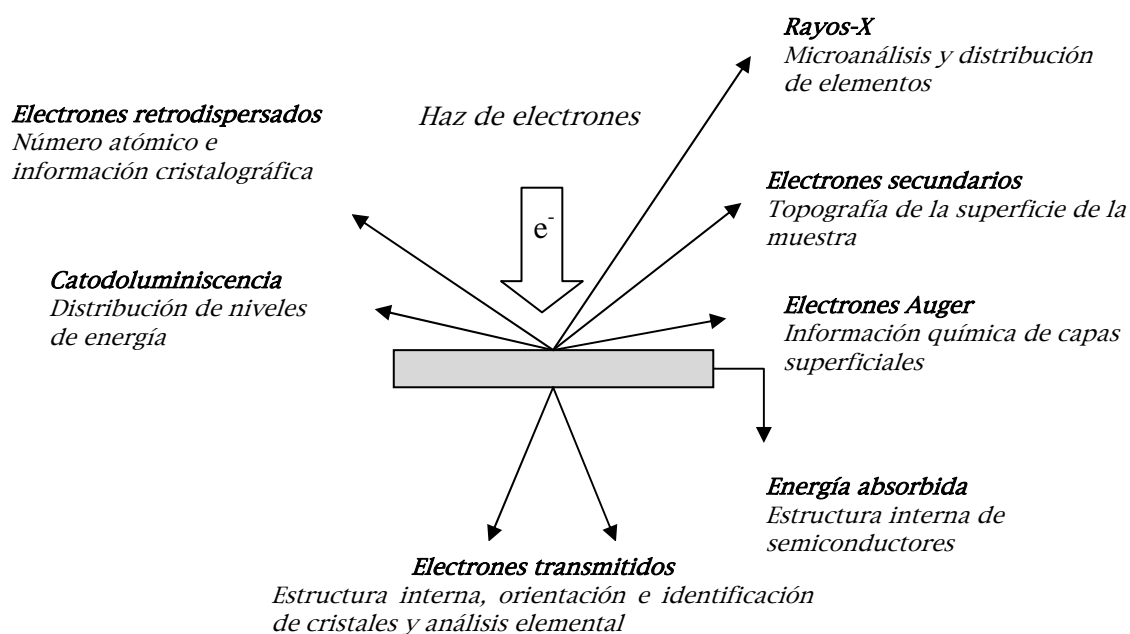


Figura 3.17. Interacción del haz de e^- con la muestra.

3.3.2.3.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha llevado a cabo en un equipo LEO modelo 440i dotado de un sistema digital de adquisición de imágenes (Figura 3.18). Las condiciones normales de operación del equipo fueron: 20kV y 100pA para el empleo de detector de electrones secundarios (SE) y de 20kV y 1000pA para la obtención de imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis (EDS).

Las muestras empleadas para el estudio micrográfico fueron obtenidas a partir de las planchas moldeadas por compresión desde el fundido y criofracturadas en nitrógeno líquido para obtener una buena superficie de fractura. Las muestras se fijaron al portamuestras por medio de una cinta adhesiva conductora de doble cara. Dada la baja conductividad de las muestras poliméricas, fue necesario recubrirlas con una capa conductora de oro/paladio (Au/Pd) y, en los casos de muestras de gran tamaño, fue necesario aplicar un hilo conductor de plata coloidal para mejorar el contacto con el portamuestras.



Figura 3.18. Foto de SEM LEO 440i.

3.3.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. La muestra a observar debe haber sido cortada en forma de cortes ultrafinos. Asimismo, se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión tienen mayor resolución que los de barrido y pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

3.3.2.4.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Para la observación de la dispersión de arcillas mediante TEM se obtuvieron cortes ultrafinos de aproximadamente 60nm de espesor a partir de un crioultramicrotomo para las muestras de nanocompuestos de compatibilizador+arcilla. Por otra parte, para los nanocompuestos basados en LDPE se utilizó un ultramicrotomo sin unidad criogénica, y las secciones fueron cortadas a un espesor de 90nm aproximadamente. Las imágenes obtenidas a partir de estas últimas muestras, presentan poca resolución debido al gran espesor de los cortes. La dificultad de cortar este tipo de muestras se debe a que las matrices basadas en un polietileno de baja densidad son demasiado blandas y se deforman muy fácilmente. Los cortes obtenidos fueron observados en un equipo Jeol 1011 de 100kV.

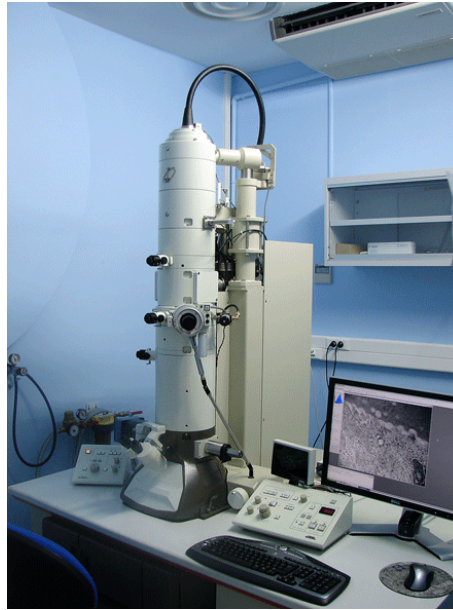


Figura 3.19. Foto del TEM Jeol 1011.

3.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS

3.3.3.1. Comportamiento Mecánico

Hay diversos tipos de ensayos mediante los cuales se pueden determinar parámetros mecánicos en materiales: ensayos de esfuerzo-deformación, ensayos dinamomecánicos, ensayos de fluencia, ensayos de relajación de esfuerzos, ensayos de microdurezas, ensayos de resistencia al impacto, etc. En esta tesis sólo se analizará el comportamiento mecánico de los nanocompuestos mediante ensayos de esfuerzo-deformación y ensayos dinamomecánicos (DMA).

3.3.3.1.1. Ensayos de esfuerzo-deformación

Los ensayos de esfuerzo-deformación son los ensayos más utilizados en la determinación del comportamiento mecánico de los materiales. Proporcionan información sobre varios parámetros mecánicos básicos tales como rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad.

Generalmente, los procesos de estirado uniaxial en polietilenos dan lugar a curvas de esfuerzo-deformación como la mostrada en la Figura 3.20, a partir de la cual se pueden obtener parámetros típicos como el módulo elástico o de Young (E), esfuerzo y deformación de fluencia (σ_f , ϵ_f), esfuerzo y deformación de rotura (σ_r , ϵ_r) [8].

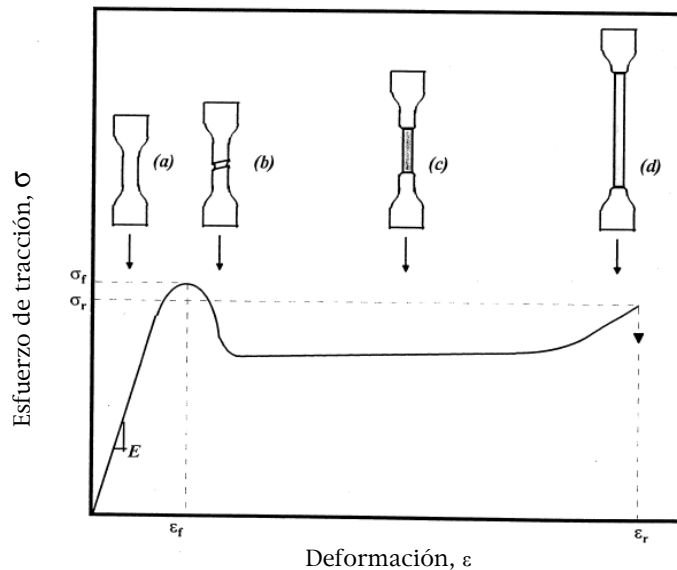


Figura 3.20. Curva esfuerzo-deformación para un polímero con comportamiento dúctil: a) región elástica, b) inicio formación de cuello, c) estiramiento del cuello, d) estiramiento del cuello y endurecimiento por deformación.

A bajas deformaciones, en el rango elástico, el esfuerzo aumenta linealmente con la deformación. Al superar el rango elástico lineal y a medida que aumenta la deformación, la pendiente de la curva tiende a disminuir hasta alcanzar un máximo que se corresponde con el punto de fluencia. En general, se asocia con el nivel de esfuerzo necesario para producir una deformación plástica macroscópica. Hay veces que es difícil definir este punto ya que hay polímeros que no presentan un máximo de fluencia, sino un crecimiento progresivo de σ con ϵ dando lugar a una región de fuerte curvatura con pendiente aproximándose a cero. La fluencia debe considerarse como una región de transición elástico-plástica, en donde la definición de un punto de fluencia es más bien una convención [8, 9]. Como se comentó en el capítulo de revisión

bibliográfica, en el caso de polietilenos ramificados y dependiendo de las condiciones empleadas, es posible observar dos puntos de fluencia.

En el rango elástico el área transversal de la probeta va disminuyendo, pero después del punto de fluencia esa disminución se produce más rápida debido a la formación de cuello, el cual se manifiesta por una reducción notable de la sección transversal de la probeta en un punto específico. A partir de la formación de cuello, el valor del esfuerzo cae hasta un valor que se mantiene prácticamente constante, proceso que es conocido como estiramiento en frío y es causado por el estiramiento por deformación experimentado por el material que forma el cuello. Cuando este estiramiento alcanza un límite se manifiesta un incremento del esfuerzo, debido al estiramiento del cuello hasta que se alcanza el punto de rotura (σ_r, ϵ_r).

3.3.3.1.1.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Para la realización de ensayos de esfuerzo-deformación se ha utilizado una máquina universal de ensayos Instron 4469 (Figura 3.21). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de 10mm/min según norma ASTM D638.



Figura 3.21. Máquina Universal de Ensayos Instron 4469.

Para los ensayos se prepararon probetas con forma de halterio mediante prensado en fundido y también se inyectaron muestras en una FANUC Roboshot S-2000 I 5A. Para inyectar las muestras de polietileno se ha utilizado una temperatura de 215°C con el molde a una temperatura constante de 30°C. Las muestras prensadas son de tipo I y las inyectadas de tipo IV, según norma ASTM D 638.

3.3.3.1.2. Ensayos dinamomecánicos (DMA)

Los materiales poliméricos presentan, por lo general, un comportamiento viscoelástico; esto es: combinan características propias de los sólidos (como la recuperación elástica tras la aplicación de un esfuerzo superior al de fluencia) y de los líquidos (como la de fluir cuando se mantiene con el tiempo una deformación dentro de su región elástica, siendo progresivamente menor el esfuerzo necesario para mantenerla). El estudio de las características viscoelásticas de los polímeros es de gran interés, tanto científico como aplicado, ya que van a determinar en gran medida su comportamiento en servicio.

Uno de los equipos más empleados para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros es el analizador dinamo-mecánico (DMA). Este equipo es capaz, entre otras aplicaciones, de generar esfuerzos o deformaciones cíclicas y registrar la respuesta del material a la misma en función del tiempo y de la temperatura. De entre los diferentes tipos de señales cíclicas que puede generar, la más comúnmente empleada para la caracterización viscoelástica de polímeros son las ondas sinusoidales; por las cuales, el equipo genera esfuerzos o deformaciones que varían su intensidad sinusoidalmente, registrando a su vez la onda de respuesta. El análisis de la relación entre la onda generada y su respuesta aporta mucha información sobre el comportamiento del material a nivel molecular. Una respuesta en fase supondría un comportamiento puramente sólido, mientras que una respuesta en completo desfase (90°) supondría un comportamiento estrictamente líquido.

Uno de los modos de operación más ampliamente empleados en ciencia de polímeros (y el que se empleará en este trabajo) es el modo de flexión en tres puntos, aplicando ondas sinusoidales. Este tipo de ensayos permiten la determinación del módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdidas (E'') y el factor de pérdida ($\tan\delta$), que representa el ratio entre ambos módulos. El primero de ellos se corresponde con la energía retenida por el material, es decir, con la respuesta que está en fase. El módulo de pérdida, por el contrario, se relaciona con la energía disipada en forma de calor, o lo que es lo mismo, la respuesta viscosa. La $\tan\delta$, o factor de pérdida, es el ratio entre E'' y E' , refleja la pérdida por fricción de las cadenas del polímero. El estudio combinado de los tres parámetros en función de la temperatura permite evaluar el comportamiento mecánico del material, pudiéndose estimar la rigidez del mismo en función de la temperatura. Asimismo, este tipo de ensayos permiten detectar las transiciones de fase y relajaciones mecánicas asociadas a las mismas, ya que el módulo E'' y, sobre todo, la $\tan\delta$ son muy sensibles a las mismas. Esto permite determinar las temperaturas a las que tienen lugar las relajaciones asociadas a movimientos de cadena del polímero.

3.3.3.1.2.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

El equipo empleado fue un Perkin-Elmer DMA-7e en modo flexión en tres puntos (Figura 3.22). Para ello se fijó una deformación dinámica del 0.1% y una frecuencia de 1Hz. La plataforma empleada tenía una separación entre los puntos de apoyo de 10mm. Se aplicó una carga estática con un valor del 110% de la carga dinámica correspondiente en cada momento (con la finalidad de mantener el contacto estable entre la muestra y el vástago).

Las muestras analizadas han sido de tipo rectangular con unas dimensiones típicas de 20x6x0.8mm. Con la finalidad de registrar la presencia de relajaciones en el material, el rango de temperaturas barrido abarcó desde -150°C hasta su colapso mecánico (cercano a 100°C), a una velocidad de 5°C/min. Todos los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera seca e inerte (argón).



Figura 3.22. Foto de DMA Perkin-Elmer.

3.3.3.2. Propiedades Térmicas

3.3.3.2.1. Ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es utilizada en polímeros para determinar las transiciones térmicas que ocurren cuando se calientan (p.e. fusiones, cristalizaciones, transición vítrea). En un ensayo de DSC la cápsula con la muestra a medir y una muestra de referencia (normalmente cápsula vacía) se colocan en recipientes separados calentados por resistencias diferentes que se encuentran dentro de un mismo horno. Ambos recipientes se someten a un mismo tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento constante. El DSC se basa en medir la energía necesaria para mantener la diferencia de temperaturas entre ambas cápsulas prácticamente cero. La cápsula que contiene la muestra (polímero) necesitará más energía para calentarse a la misma velocidad que la cápsula vacía, y poder mantener así en todo momento la misma temperatura.

Cuando se calienta una muestra polimérica, sufre transformaciones químicas como la fusión o la transición vítrea, por lo tanto la muestra requerirá de un mayor aporte de energía que la muestra de referencia (cambios endotérmicos). Si la muestra se está enfriando, se pueden producir cristalizaciones del polímero

que conllevan a una liberación de energía y por lo tanto la muestra necesita menor aporte energético para mantener la temperatura constante (cambios exotérmicos). El DSC permite por lo tanto medir las temperaturas a las cuales se producen dichos cambios y las entalpías asociadas a esos cambios. Si una muestra no registra ningún cambio en el tratamiento térmico aplicado, la curva de flujo de calor que representará el equipo será una línea recta.

3.3.3.2.1.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

En este trabajo se han realizado ensayos de DSC para determinar las temperaturas y las entalpías asociadas a los procesos de fusión y de cristalización. En nuestro caso se han podido determinar el efecto de las laminillas de arcilla en la cristalización final del polietileno y en el proceso de fusión.

Para realizar los ensayos se ha utilizado un DSC Perkin Elmer modelo DSC-7 (Figura 3.23). Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico entre 50°C y 160°C a una velocidad de 10°C/min.

La temperatura y entalpía de fusión fueron calculadas en el segundo calentamiento aplicado, y a partir de la entalpía de fusión (normalizada para el contenido en polímero) se calculó la cristalización del polímero según la ecuación 3.13:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad \text{ec. (3.13)}$$

Teniendo en cuenta que ΔH_m^0 es la entalpía de fusión de un polietileno 100% cristalino (293.6J/g) [10].

La calibración del equipo se llevó a cabo con una muestra de indio como patrón estándar ($T_m=156.6^\circ\text{C}$; $\Delta H_m=108.37 \text{ J/g}$). Los portamuestras empleados en

este trabajo fueron cápsulas de aluminio de 50 μ l. La masa de las muestras ensayadas fue aproximadamente de 10mg y la atmósfera empleada fue argón.



Figura 3.23. Foto de DSC Perkin Elmer.

3.3.3.2.2. Ensayos de degradación

En este trabajo, la degradación de los nanocompuestos se ha analizado mediante ensayos de termogravimetría (TGA), de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y de colorimetría.

3.3.3.2.2.1. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría es una técnica que permite medir la variación en la masa de una muestra para un ambiente conocido en función del tiempo y de la temperatura. Es una técnica de gran utilidad en ciencia de polímeros, ya que permite estudiar procesos como reacciones químicas, estabilidad térmica, miscibilidades o evaporación de disolventes.

Generalmente, el horno donde se calienta la muestra permite el uso de diferentes gases con la finalidad de poder estudiar el efecto del ambiente durante los ensayos. Así, este equipo permite evaluar la estabilidad térmica de los polímeros tanto en ambientes oxidantes como inertes o, si se desea, en gases corrosivos.

Esta técnica también permite llevar a cabo ensayos tanto isotermos como barridos de temperaturas. Los ensayos isotermos están especialmente indicados cuando se desea estudiar un proceso independientemente de los que ocurren a temperaturas más elevadas. Este tipo de ensayos, aplicados a la estabilidad térmica de los polímeros, suelen tener una duración excesivamente larga. Los ensayos más comunes (y también los que se llevarán a cabo en este trabajo) son ensayos dinámicos, donde se somete a la muestra a un barrido de temperatura, generalmente con una velocidad de calentamiento constante, registrando cómo varía su masa a lo largo de todo el ciclo.

Los ensayos termogravimétricos de los nanocompuestos permiten evaluar su estabilidad térmica, así como la influencia que tiene la adición de las nanocargas laminares en la misma si se compara con el polímero puro. Para la evaluación de la estabilidad térmica se tendrá en cuenta, no sólo la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de pérdida de masa (T_d), sino también la temperatura a la que la matriz polimérica comienza a descomponerse, tomada como la temperatura a la que se ha perdido el 10% de la masa inicial de la muestra ($T_{0.1}$), y la temperatura a la que se ha descompuesto el 50% de la muestra ($T_{0.5}$).

3.3.3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Las moléculas son flexibles, de forma que los átomos están continuamente oscilando en torno a su posición de equilibrio. Durante esta vibración tanto las distancias entre los átomos como los ángulos de los enlaces cambian constantemente respecto de su posición nominal debido a la agitación térmica. Cuando estas moléculas son expuestas a la radiación infrarroja absorben en determinadas longitudes de onda (o frecuencias). Este hecho se debe a que la molécula absorbe exclusivamente cuando la vibración de los átomos genera un campo eléctrico (cambio en su momento dipolar) con la misma frecuencia que la onda IR incidente. Por tanto, una molécula absorberá exclusivamente a unas determinadas frecuencias del espectro infrarrojo, que serán función de los enlaces y grupos funcionales propios de esta molécula. El conjunto de

frecuencias a las que absorbe una molécula (bandas de absorción) son específicas para esta molécula, lo que permitirá diferenciarla de cualquier otra.

Todos los movimientos vibracionales de los átomos se pueden describir en base a dos tipos de vibraciones: cambios en la distancia del enlace o cambios en el ángulo del enlace. Los cambios en la distancia del enlace, denominados extensión “*stretch*”, son movimientos rítmicos a lo largo de la línea entre los átomos, de forma que la distancia interatómica se ve incrementada y disminuida sucesivamente (ver Figura 3.24).

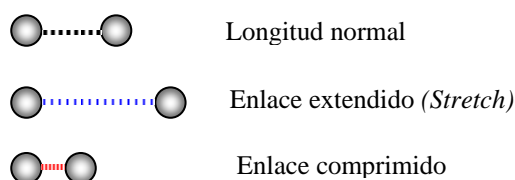


Figura 3.24. Cambios en la distancia del enlace.

El segundo tipo de movimiento vibracional produce cambios en el ángulo del enlace entre los átomos. Estos movimientos son denominados “*scissoring*”, “*rocking*”, “*waging*” y “*twisting*”.

En el caso de los grupos CH₂ presentes en las cadenas poliméricas, se pueden dar seis tipos de movimientos: tensión “*stretching*” simétrica y asimétrica, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (“*scissoring*” si los enlaces se mueven como las hojas de unas tijeras y “*rocking*” si los átomos se mueven en la misma dirección), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (“*wagging*” si se mueven los dos átomos en el mismo sentido y “*twisting*” si lo hacen alternativamente) (ver Figura 3.25).

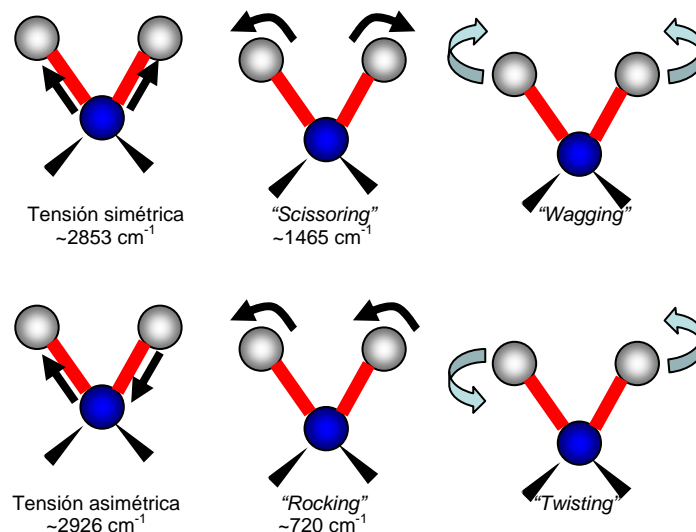


Figura 3.25. Movimientos vibracionales del grupo CH_2 .

Por tanto, en función de las distancias entre átomos y los movimientos que tienen lugar en cada uno de los enlaces entre los mismos, una molécula presentará una serie de bandas propias asociadas a sus enlaces, permitiendo la detección de los grupos funcionales presentes en la misma. Esto hace de la espectroscopía infrarroja una herramienta muy útil para el análisis cualitativo (identificación) de compuestos orgánicos.

En el caso de las arcillas modificadas, es posible observar las variaciones en las bandas de los hidróxilos como consecuencia de la intercalación de sustancias modificantes, y también la aparición de nuevas bandas debidas a enlaces de grupos que forman parte del modificador. Del mismo modo, en los nanocompuestos es posible detectar las alteraciones en las bandas de las arcillas al ser mezcladas con el polímero o la aparición de bandas asociadas a grupos originados como consecuencia de una degradación.

3.3.3.2.2.3. Colorimetría

Un colorímetro es un equipo capaz de medir el color de un material. Cuando el colorímetro emite una cierta luz sobre una muestra, ésta absorbe las frecuencias asociadas al color de la misma y refleja las demás. El equipo recoge

de modo espectral la luz reflejada y devuelve como resultado los parámetros propios del color de la muestra analizada.

El color de una muestra se puede conocer a partir de las coordenadas cromáticas L^* a^* b^* del sistema CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*, Comisión Internacional de la Luz). El sistema CIELAB permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional (Figura 3.26). El eje L^* es el de luminosidad y va desde 0 (negro) hasta 100 (blanco). El eje a^* representa la variación entre el rojizo-verdoso, y el eje b^* entre el amarillo-azulado. Aquellos casos en los que $a^*=b^*=0$ son acromáticos, por eso el eje L^* representa la escala acromática de grises que va del blanco al negro.

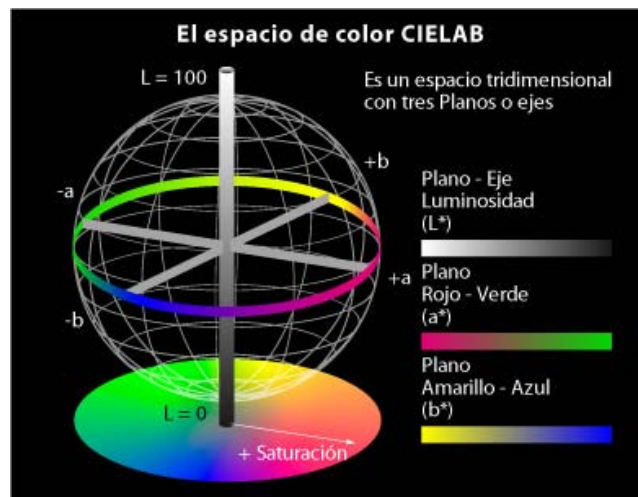


Figura 3.26. Representación esquemática del espacio cromático CIELAB representado por los parámetros L^* , a^* y b^* .

Los parámetros L^* , a^* y b^* se obtienen de los valores triestímulo de acuerdo con las siguientes transformaciones (según norma ASTM E308):

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad \text{ec. (3.14)}$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad \text{ec. (3.15)}$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad \text{ec. (3.16)}$$

Donde X_n , Y_n , and Z_n son los respectivos valores de X, Y y Z del iluminante que se utiliza para obtener los valores triestímulo de la muestra.

Mediantes los valores X, Y y Z es posible determinar el índice de amarilleamiento (YI) según la norma ASTM E313, el cual puede proporcionar una idea del grado de degradación de un cierto material.

$$YI = \frac{100(C_x X - C_z Z)}{Y} \quad \text{ec. (3.17)}$$

Donde $C_x=1.3013$ y $C_z=1.1498$ para el iluminante D65 y para un ángulo de 10° .

3.3.3.2.2.4. Equipos utilizados y condiciones experimentales

Los ensayos de TGA de esta tesis se realizaron en un TGA/SDTA 851e Mettler-Toledo (Figura 3.27) a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 25°C hasta 900°C . Los ensayos se realizaron en atmósfera de aire o de argón sobre muestras de alrededor de 20mg. En todas las muestras de nanocompuestos se ha calculado la $T_{0.1}$, la $T_{0.5}$ y el porcentaje final de residuo.



Figura 3.27. Foto del horno termogravimétrico TGA/SDTA 851e Mettler-Toledo.

Los ensayos de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se llevaron a cabo en un espectrómetro Jasco FT-IR 6200 en modo transmisión.

Los ensayos de medición del color se realizaron con un colorímetro espectrofotómetro CM-508i (Minolta, Japón) con un iluminante de tipo D65 y un ángulo de 10°.

3.3.3.3. Propiedades de transporte

Las propiedades barrera a oxígeno suelen medirse en un equipo comercial de medida de velocidad de transmisión de oxígeno (OTR), como los equipos Oxtran.

Estos equipos están formados por dos cámaras centrales independientes; en las paredes exteriores de ambas se pueden colocar dos películas de polímero (una en cada cámara), de forma que cada cámara queda dividida en dos partes: una interior y una exterior (ver Figura 3.28). Antes de comenzar el experimento se purga el aire de las cámaras hasta que no queda nada de oxígeno en las cámaras centrales. A continuación se introduce el oxígeno en la cámara lateral, de forma que las moléculas de O₂ permean a través de las muestras poliméricas hacia las cámaras centrales, donde son recogidas por un gas de arrastre inerte (nitrógeno) y llevadas al detector. El detector en este tipo de sistemas es una célula coulombimétrica que produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de oxígeno presente. Este tipo de equipos son capaces de determinar la velocidad de transmisión de oxígeno a diferentes temperaturas, concentraciones de oxígeno.

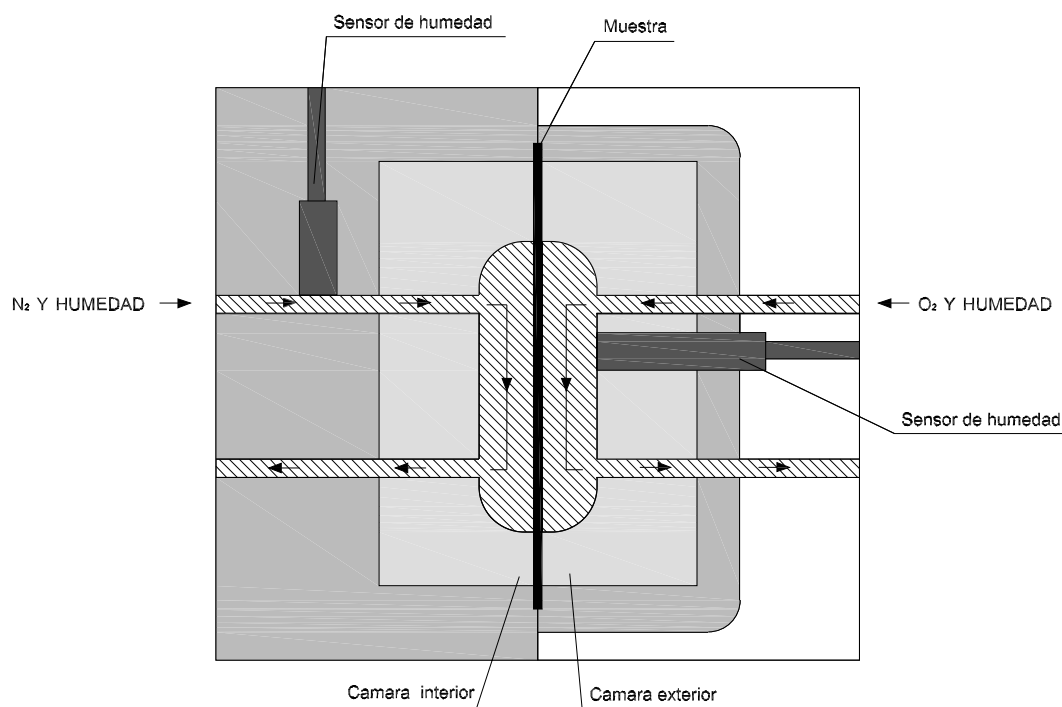


Figura 3.28. Diseño de la cámara de medida de un equipo OXTRAN.

3.3.3.3.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

Las medidas de permeabilidad a oxígeno se han realizado en un equipo OXTRAN 100A (equipado con un DL-200 Dta Logger, Mocon Inc., Minneapolis, MN) a 25°C y a una humedad relativa del 80%. Para medir la permeabilidad en las muestras de polietileno puras y en las de nanocompuesto se ha preparado planchas de cada material por prensado en fundido.

3.3.4. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ARCILLAS

Como se verá en el próximo capítulo las arcillas han sido caracterizadas mediante diferentes técnicas. La composición química de las arcillas utilizadas, se ha determinado mediante difracción de rayos X y mediante fluorescencia de rayos X.

3.3.4.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es un fenómeno que ocurre cuando un fotón con energía suficiente (en este caso una radiación X primaria) interactúa con un átomo, colisionando con un electrón de las capas internas y extrayéndolo de su orbital. El átomo recupera su estabilidad cubriendo la vacante creada por este electrón con otro electrón localizado en orbitales de mayor energía. Al caer a un nivel de energía inferior, el electrón emite una onda electromagnética fluorescente en el rango de los rayos X, de forma que la energía de esta onda (generalmente medida en electronvoltios, eV) es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales.

Debido a que la energía asociada a cada orbital es diferente en cada tipo de átomo, las energías de los rayos fluorescentes asociados a cada átomo también lo son. Así pues, cuando una muestra es irradiada por una fuente suficientemente energética, cada uno de los átomos de la muestra emite su particular espectro de fluorescencia de rayos X, que sería una especie de huella dactilar única.

Por tanto, registrando la radiación fluorescente emitida por una muestra y analizándola convenientemente se puede determinar la composición química elemental de la muestra, así como cuantificar la proporción en la que se encuentran combinados los átomos. Esto hace de esta técnica una herramienta muy valiosa para la caracterización de materiales arcillosos, así como un complemento perfecto a la difracción de rayos X para la determinación de las fases presentes en una muestra de arcilla y la proporción en la que se encuentran presentes.

La determinación cuantitativa de los componentes de un sistema arcilloso mediante la combinación de ambas técnicas se denomina análisis próximo o racional. Para poder determinar la composición mineralógica de una muestra se ha de tener un cierto conocimiento del material y se han de asumir una serie de simplificaciones, de forma que mediante la asignación de cada uno de los

elementos a las fases presentes se obtiene finalmente una cuantificación de las fases presentes [11]. Este método tiene asociado un elevado grado de error, pero es, con diferencia, el más sencillo y ampliamente utilizado para la determinación cuantitativa de la mineralogía en muestras arcillosas.

3.3.4.1.1. Equipo utilizado y condiciones experimentales

En este trabajo se ha empleado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda Bruker S4 Pioner. Donde la fuente de radiación es un tubo de rodio de 4kW. Para su medida, se obtuvieron perlas de boro de las arcillas analizadas.

En este caso, junto con los resultados propios del análisis por fluorescencia, se obtuvieron también los valores de pérdida de peso por calcinación (PPC). Este valor se obtiene calculando la diferencia en masa total de la muestra tras ser calentada hasta 1100°C durante 45 minutos.

Los resultados de los ensayos de fluorescencia de rayos X vienen expresados en porcentajes en peso de óxidos de los elementos, de los cuales se puede obtener la siguiente información (ver Tabla 3.7):

Tabla 3.8 Asignación de los óxidos y PPC a los minerales principales en muestras arcillosas.

Óxido	Asignación
SiO ₂	Su valor es indicativo del porcentaje de silicato en la muestra, así como sílice libre o cuarzo.
Al ₂ O ₃	Su valor es indicativo del porcentaje de aluminio presente en los filosilicatos y los feldespatos.
CaO	Se encuentra normalmente presente en forma de carbonatos alcalinotérreos (calcita y dolomita).
MgO	Este óxido se asocia generalmente a la presencia de dolomita y clorita.
K ₂ O	Indica la presencia de illita, mica o feldespato potásico.
Na ₂ O	Indica la presencia de feldespato sódico.
TiO ₂	Se suele asociar a las impurezas de titanio, generalmente rutilo.
MnO	Se suele encontrar en las impurezas de las arcillas naturales.
PPC	Se debe a la descomposición de los minerales arcillosos (deshidroxilización) y los carbonatos y, en menor medida, a la combustión de la materia orgánica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. Osswald and E. Giménez, *Procesado de Polímeros. Fundamentos*: Ed. Guadales (2008).
2. F. N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*: Godwin, London (1981).
3. K. Walters, *Rheometry, Chapman an Hall, London* (1975).
4. R. W. Whorlow, *Rheological Techniques, 2nd ed., E.Horwood, New York* (1992).
5. A.L. Kelly, M. Woodhead, P.D. Coates, D. Barnwell, K. Martin, *In-process rheometry studies of LDPE compounds - Part I: Unfilled resin*, International Polymer Processing, **15** (2000) 355
6. F.N. Cogswell, *Measuring Extensional Rheology of Polymer Melts*, Transactions of the Society of Rheology, **16** (1972) 383
7. www.malvern.co.uk (2008).
8. N. Brown, *Yield behavior of polymers en "Failure of Plastics"*, W.Brostow y R.D: Corneliussen (eds.), Hanser Publishers, Munich 1986) 99
9. Young.R.J., Lovell.P., *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, Londres, 2da.Ed., 1991) 241
10. K. Stoeffler, P.G. Lafleur, J. Denault, *Effect of intercalating agents on clay dispersion and thermal properties in polyethylene/montmorillonite nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, **48** (2008) 1449
11. I. Bernal, H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica, J. Quintero, *Análisis próximo de arcillas para cerámica*, Revista de la Academia Colombiana de las Ciencias, **27** (2003) 569

CAPÍTULO 4

NANOCOMPUESTOS LDPE/ARCILLAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE OBTENIDOS POR MEZCLADO EN FUNDIDO

4.1. INTRODUCCIÓN

Como se comentó en el capítulo de revisión bibliográfica, para la preparación de nanocompuestos de polietileno/arcilla mediante la ruta de mezclado en fundido se requiere habitualmente el uso de arcillas modificadas superficialmente con sustancias orgánicas (habitualmente sales de amonio) y de agentes compatibilizantes para adquirir una buena interacción polímero-arcilla, y por ende una estructura parcial o totalmente exfoliada. Este es uno de los requisitos más importantes para alcanzar una mejora significativa en las propiedades finales. En este capítulo se pretende estudiar el efecto de la adición de dos tipos de nanocargas laminares modificadas orgánicamente, en las propiedades de una matriz de polietileno de baja densidad (LDPE). Para ello, se analizará la morfología, el nivel de interacción y el grado de mejora de las propiedades en nanocompuestos de polietileno obtenidos por mezclado en fundido y sin el empleo de compatibilizadores.

Hasta la fecha, en la elaboración de nanocompuestos de polietileno se han utilizado básicamente arcillas modificadas de tipo montmorillonito [1-4]. Una de las novedades que aporta esta tesis es la utilización de una arcilla caolínica que aunque ha sido empleada anteriormente como nanocarga en otras matrices poliméricas (p.e. EVOH [5], nylon 6 [6], PHB [7], PLA [8], PEO [9], PVP [10], PEG [11]), todavía no se ha utilizado en la preparación de nanocompuestos de matriz poliolefínica.

Así pues, este capítulo se centra en el desarrollo y la caracterización de nanocompuestos basados en una matriz de polietileno de baja densidad (LDPE) y dos tipos de arcilla de distinta naturaleza, ambas modificadas orgánicamente: una montmorillonita y una caolinita. A partir de los nanocompuestos elaborados se realizará un estudio de la dispersión de las arcillas mediante diferentes técnicas (WAXS, SEM, TEM) y se caracterizarán las propiedades térmicas (TGA, DSC), mecánicas (ensayos de tracción) y de transporte (permeabilidad a oxígeno).

Los objetivos de este capítulo son:

- a) Estudiar el tipo de morfología obtenido al dispersar arcillas modificadas en una matriz de LDPE y analizar el grado de mejora en las propiedades finales del material con un bajo contenido en arcilla.
- b) Estudiar la influencia de la naturaleza de la arcilla en las propiedades básicas del polietileno y analizar la estabilidad térmica de las modificaciones de la arcilla en las condiciones de procesado utilizadas durante el mezclado en fundido.

4.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Para la preparación de los nanocompuestos se ha utilizado la ruta de mezclado en fundido de ambos componentes en un mezclador interno (Haake PolyLab). Los materiales utilizados en este capítulo son:

- Polietileno de baja densidad (*LDPE- Alcudia[®] PE-015*) suministrado por Repsol YPF.
- Caolinita modificada orgánicamente (grado experimental, *Nanobioter[®] D14*), suministrada por NanoBioMatters, S.L. Valencia (España); en adelante abreviada como oK.
- Montmorillonita modificada orgánicamente (grado comercial, *Cloisite[®] 20A*), suministrada por Southern Clay Products Incorporation (US); en adelante abreviada como oMMT.

La arcilla (en polvo) y el polímero (en granza) se han mezclado a una temperatura entre 140°C y 160°C (después de un secado previo de la arcilla a 80°C durante 24h). La velocidad máxima de rotación de los husillos durante el proceso de mezclado ha sido de 100rpm y el tiempo de mezclado de ambos componentes ha sido de 3min.

Para conseguir un alto grado de dispersión de las laminillas de arcilla se requiere de una elevada rotación de los husillos durante un breve periodo de tiempo, dado que la mayor dispersión se produce durante los segundos posteriores a la adición de las nanocargas [12]. Como consecuencia de la elevada cizalla generada durante el tiempo de rotación a 100rpm se produce un incremento de la temperatura de la mezcla, que induce a su vez un descenso en la viscosidad del material. Con el fin de conseguir una buena homogeneización/distribución de la arcilla y de evitar una posible degradación del material, la temperatura fue controlada para no sobrepasar los 160°C reduciendo la velocidad de rotación durante los instantes finales del proceso de mezclado.

En la Tabla 4.1 se detallan las muestras procesadas. Se han preparado dos nanocompuestos con un contenido de carga inicial aproximado de 7% en peso. También se ha procesado como muestra de referencia una de LDPE en las mismas condiciones que los nanocompuestos.

Tabla 4.1. Resumen de las mezclas procesadas.

<i>Muestra</i>	<i>Arcilla</i>
LDPE	----
LDPE/oMMT	7% Organomontmorillonita
LDPE/oK	7% Organocaolinita

En algunos estudios realizados por otros autores se ha reportado la influencia del contenido en arcilla sobre la morfología y las propiedades de nanocompuestos de polietileno [13-17]. Bajos contenidos de arcilla (0.8-3% en peso) conducen a mayores grados de exfoliación, sin embargo se ha demostrado que en matrices poliolefínicas se obtienen mayores incrementos en las propiedades finales para porcentajes de arcilla en torno al 5% o al 7%. Por ello, con el objetivo de obtener un marcado incremento en las propiedades mecánicas y barrera del polietileno se ha decidido utilizar un contenido del 7% en peso de nanocarga.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

Antes de proceder a la caracterización de los nanocompuestos desarrollados, se han medido algunas de las principales propiedades de las dos arcillas utilizadas en este capítulo. La caracterización realizada se basa en resultados obtenidos mediante ensayos de difracción de rayos X (WAXS), termogravimetría (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y granulometría (distribución de tamaño de partícula).

4.3.1. ARCILLA MONTMORILLONITA ORGANOMODIFICADA (CLOISITE® 20A)

La arcilla Cloisite® 20A es una arcilla de tipo montmorillonítico suministrada por Southern Clay Products Inc. Esta arcilla comercial ha sido modificada con sales de amonio cuaternarias. El principal mecanismo de modificación ha consistido en una reacción de intercambio catiónico, en la cual los cationes de la región interlaminar se intercambian con cationes como el que se muestra en la Figura 4.1.

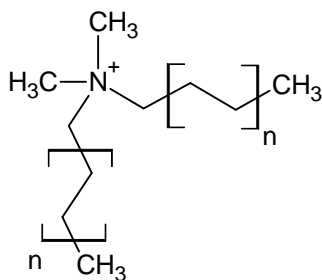


Figura 4.1. Fórmula química genérica de los modificadores usados en la Cloisite® 20A.

Mediante la introducción de cationes más voluminosos se incrementa el espaciado basal inicial de la montmorillonita hasta 2.45nm ($2\theta=3.6^\circ$). El difractograma de esta arcilla muestra en la zona basal (entre $2-15^\circ$), la posición de los picos correspondientes a las reflexiones (001) y (002) de la montmorillonita, picos de primer y segundo orden, los cuales se encuentran en las posiciones de 3.6° (2θ) y 7.2° (2θ), respectivamente (ver Figura 4.2).

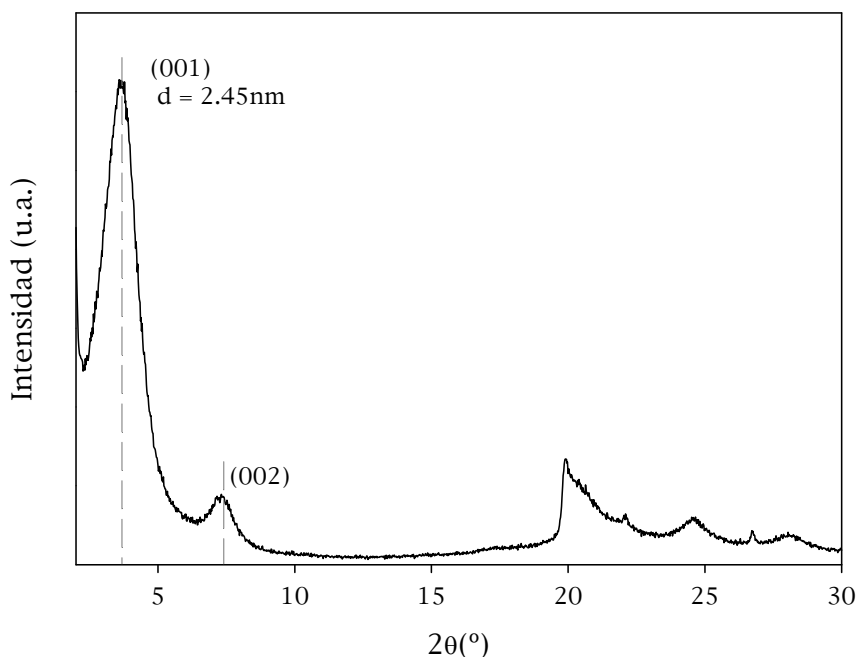


Figura 4.2. Patrón de WAXS de la arcilla Cloisite® 20A.

Según los datos proporcionados por la empresa suministradora, esta arcilla presenta una humedad residual menor del 2%, una pérdida por calcinación entorno al 38% y una concentración de modificante de 95 meq/100g arcilla. Esto significa que se ha utilizado un gran porcentaje de sal para modificar la arcilla. La cantidad de modificante utilizado se ha podido comprobar de forma aproximada mediante ensayo de TGA.

En la Figura 4.3 se muestra la pérdida de masa en porcentaje que sufre la arcilla Cloisite® 20A cuando es calentada en un horno termogravimétrico. A medida que aumenta la temperatura se va produciendo una pérdida de masa que es más pronunciada a partir de aproximadamente 250°C. El porcentaje de residuo final es de aproximadamente 60%, lo cual nos indica que se ha perdido alrededor de un 40% de la masa inicial de la arcilla. En el intervalo 250-450°C se va produciendo la degradación térmica de la modificación, y por último a temperaturas por encima de 450°C se produce la deshidroxilación de la arcilla. Antes de 200°C se produce una pequeña pérdida de masa que puede deberse a la eliminación de agua residual o a una pequeña fracción del modificante (2-3%).

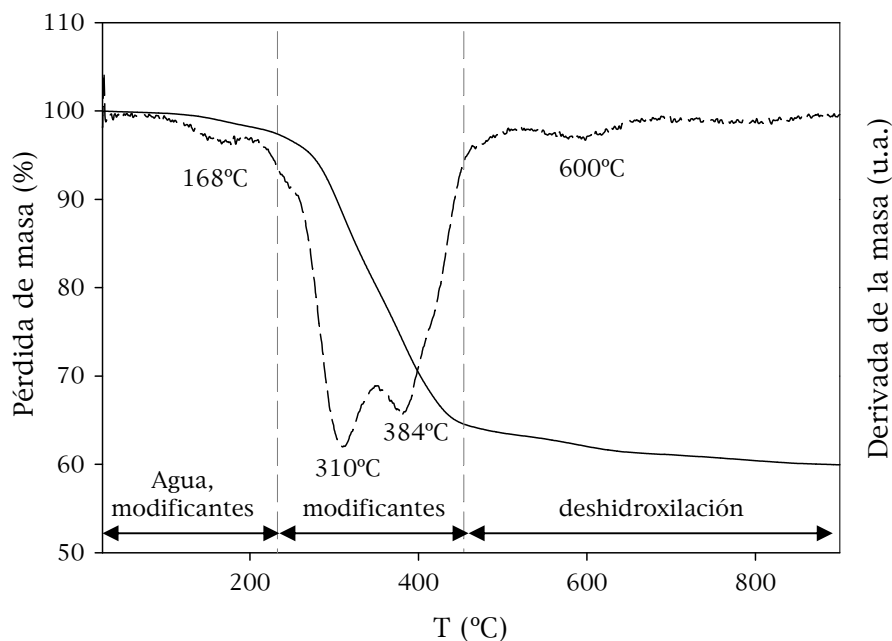


Figura 4.3. Curvas de TGA y DTG de la arcilla Cloisite® 20A.

Según las especificaciones suministradas con esta arcilla en cuanto a distribución del tamaño de partícula, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% de las partículas (d_{50}) es $6 \mu\text{m}$ y el d_{90} se encuentra en $13 \mu\text{m}$.

La morfología de esta arcilla se ha observado mediante SEM como se muestra en la Figura 4.4. En la micrografía se muestran agregados de gran tamaño, muy irregulares, formados por cientos de láminas de arcilla. La presencia de un elevado porcentaje de modificador en la superficie de la arcilla le proporciona una consistencia “grasa” que impide que se puedan resolver las laminillas individualmente mediante SEM.

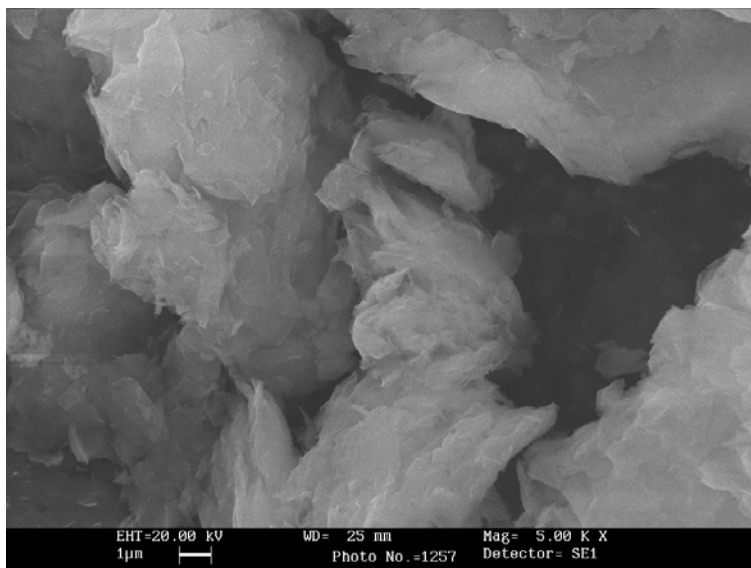


Figura 4.4. Micrografía de SEM de la arcilla Cloisite® 20A.

4.3.2. ARCILLA CAOLINITA ORGANOMODIFICADA (NANOBIOTER® D14)

La arcilla Nanobioter® D14 es un grado experimental de caolinita modificada suministrada por la empresa NanoBioMatters, S.L. El patrón de difracción de rayos X de la organocaolinita presenta dos picos basales (001), uno situado a 12.4° (2θ) correspondiente a caolinita en su estado natural (0.72nm) y el otro a 7.9° (2θ) que corresponde a una fracción de caolinita que ha sido modificada, teniendo un espaciado basal de 1.11nm (Figura 4.5). A partir del patrón de WAXS se puede deducir que no se produce una modificación completa de la caolinita ya que existe una fracción de caolinita que difracta en $12.4^\circ(2\theta)$. En la fracción de arcilla modificada se ha producido un incremento en el espaciado basal de 0.39nm debido a la intercalación de moléculas de modificantes en la galería interlamina. El pico situado a $8.9^\circ(2\theta)$ corresponde a la difracción de la illita, que es un mineral que forma parte de la arcilla caolinítica utilizada.

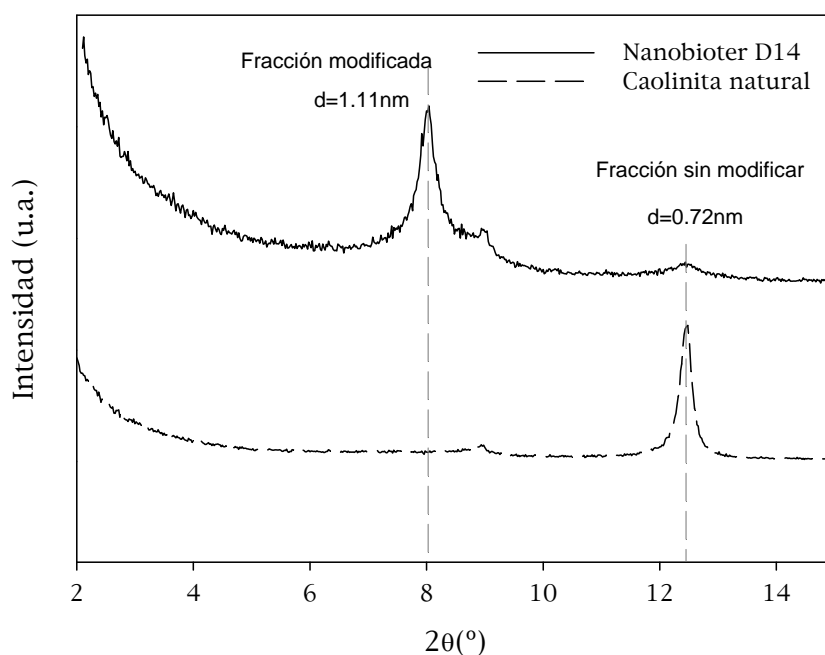


Figura 4.5. Patrón WAXS de la caolinita organomodificada Nanobioter[®] D14.

En la Figura 4.6 se muestra la pérdida de masa (TGA) y la derivada de la pérdida de masa (DTG) de la caolinita modificada. La primera y la segunda caída en la curva de pérdida de masa (o los dos primeros picos observados en la DTG, alrededor de 155°C y de 248°C) se asocian a la pérdida de modificantes. A partir de 400°C aproximadamente se produce otra pérdida de material que pertenece a la pérdida de materia orgánica y a la deshidroxilación de la arcilla. La curva de TGA indica que esta arcilla ha perdido aproximadamente un 18% de su masa inicial (pérdida por calcinación).

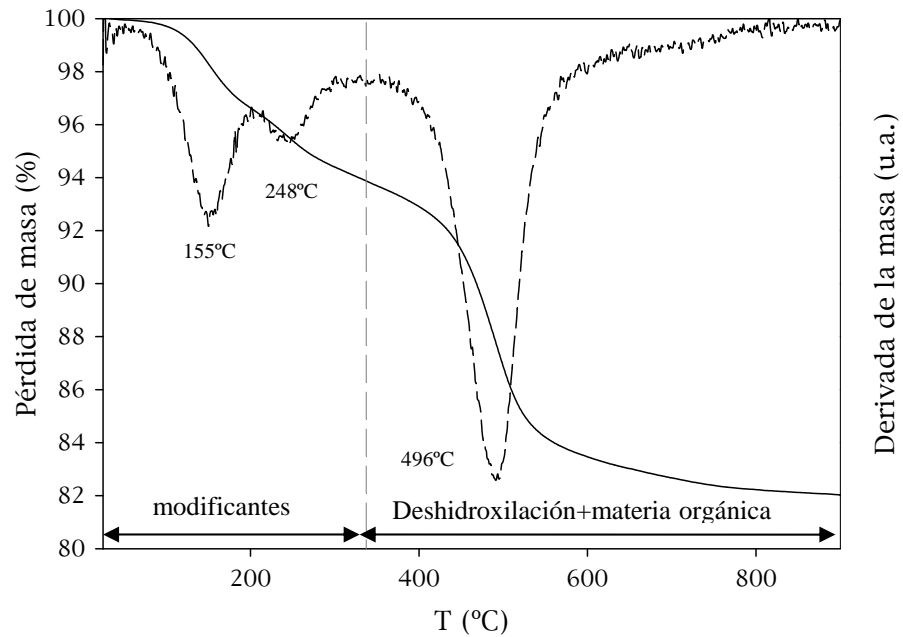


Figura 4.6. Curvas de TGA y DTG de la caolinita organomodificada Nanobioter® D14.

La distribución de tamaño de partícula realizada a este tipo de arcilla muestra un $d_{100}=7.39\mu\text{m}$, un $d_{50}=1.20\mu\text{m}$ y un $d_{10}=0.54\mu\text{m}$. La estructura laminar de esta arcilla y el pequeño tamaño de cada laminilla ($<1\mu\text{m}$) puede observarse mediante SEM (Figura 4.7)

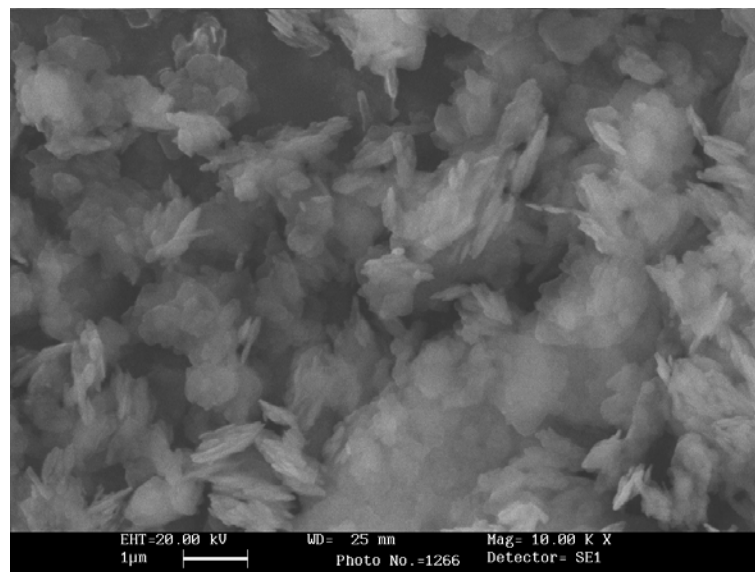


Figura 4.7. Micrografía de SEM de la arcilla Nanobioter® D14.

4.4. ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE ARCILLAS MONTMORILLONÍTCAS Y CAOLINÍTCAS ORGANOMODIFICADAS EN UN LDPE

La morfología de los nanocompuestos obtenidos en este estudio ha sido analizada mediante diferentes técnicas, en particular mediante difracción de rayos-X a ángulos altos (WAXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En este apartado se van a describir los resultados obtenidos mediante estas técnicas para los sistemas LDPE/oMMT y LDPE/oK.

4.4.1. ANÁLISIS DE LOS NANOCOMPUESTOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULOS ALTOS (WAXS)

La Figura 4.8 muestra los patrones de WAXS correspondientes a la arcilla montmorillonítica modificada y al nanocompuesto de LDPE preparado con esta arcilla. En el difractograma del nanocompuesto se observan en la región basal los mismos picos de difracción de la oMMT pero con un ligero desplazamiento hacia ángulos menores, lo cual puede indicar un cierto grado de intercalación en la estructura. En el nanocompuesto LDPE/oMMT, los picos (001) y (002) se han desplazado hasta ángulos de 3.2° y 6.9° , respectivamente, siendo el espaciado basal de la arcilla de 2.75nm. Estos resultados pueden indicar que el espaciado basal inicial de la montmorillonita modificada y la afinidad de las cadenas de polietileno hacia las cadenas alquílicas de las sales utilizadas para modificar la montmorillonita, favorecen la intercalación parcial de las cadenas poliméricas. Según los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X se puede saber que la modificación de la arcilla es estable a las temperaturas de procesado utilizadas durante la fase de mezclado en fundido (no se produce desplazamiento del pico basal hacia ángulos mayores).

En ninguno de los estudios reportados hasta ahora sobre nanocompuestos de polietileno preparados por mezclado en fundido, se han obtenido estructuras totalmente exfoliadas a partir del mezclado en fundido con montmorillonitas

modificadas y sin el empleo de agentes compatibilizadores. No obstante, se ha comprobado que la adición de compatibilizadores incrementa el espaciado basal de la arcilla modificada gracias a la intercalación de los oligómeros (p.e. polietileno funcionalizado con anhídrido maleico) en la región interlaminar de la arcilla, obteniéndose morfologías total o parcialmente exfoliadas para contenidos altos de estos compatibilizadores [17, 18]. En esta tesis, la capacidad de los compatibilizadores para exfoliar nanocargas arcillosas será estudiada en el próximo capítulo, donde se estudiarán las interacciones de diversos sistemas binarios formados por un compatibilizador como matriz polimérica y arcilla modificada como nanocarga.

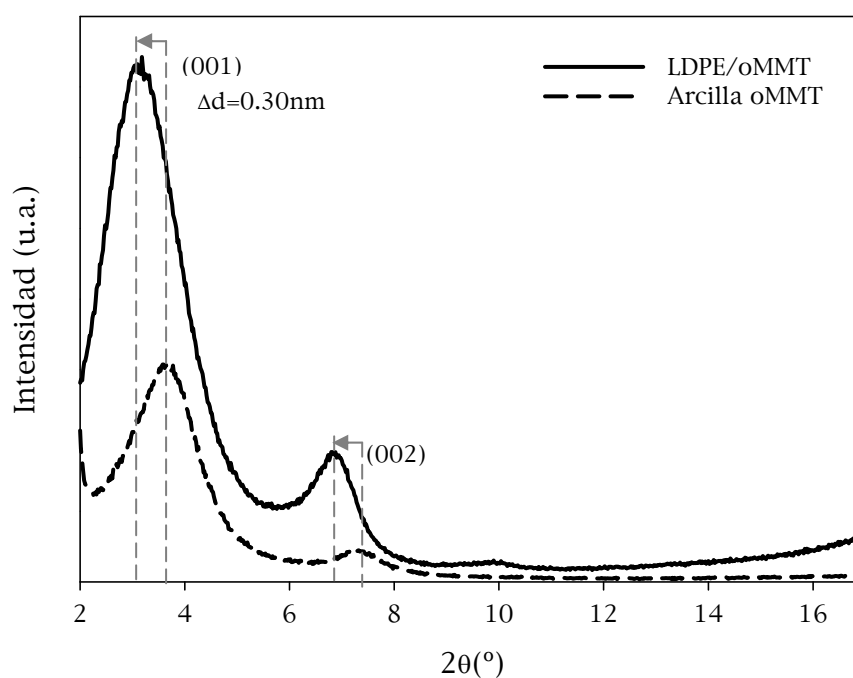


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos-X de la arcilla montmorillonita modificada (oMMT) y del nanocompuesto LDPE/oMMT.

Los patrones de difracción de la caolinita modificada (oK) y del nanocompuesto LDPE/oK se muestran en la Figura 4.9. En la región basal del patrón de difracción de la caolinita, la arcilla presenta un pico de modificación en torno a 7.9° (2θ) que corresponde a un espaciado basal de 1.11nm, aunque existe fracción de caolinita que no llega a modificarse y que difracta en su

posición natural de $12.4^\circ(2\theta)$ con un espaciado basal de 0.72nm. El patrón de la arcilla también presenta otro pico en torno a $8.9^\circ(2\theta)$ que corresponde al pico (003) de la illita, que es una impureza que forma parte de la caolinita utilizada y que debido a su estructura cristalina no sufre alteración durante el proceso de modificación y de mezclado. En el patrón del nanocompuesto LDPE/oK se observa que la intensidad del pico de caolinita modificada ha disminuido (7.9°). El hecho de observar un pico basal de caolinita más intenso que difracta a 12.4° puede deberse a que parte de la modificación presente en la región interlaminar se pierde como consecuencia del procesado térmico en la mezcladora y parte de las láminas de arcilla colapsan volviendo a su estado de agregación inicial, recuperando su espaciado inicial de 0.72nm. Anteriormente, se han visto resultados similares en la pérdida de modificación en nanocompuestos de caolinita en matrices de PHB [7] o de PCL [8].

En el patrón del nanocompuesto también se observa la aparición de dos nuevos picos (3.5° y 7°), los cuales pueden ser el resultado de la intercalación de las cadenas de polietileno en la región interlaminar de la arcilla modificada o bien pueden deberse a la asociación de varias moléculas de modificantes que se liberan de la superficie de la arcilla y al encontrarse en exceso en la matriz polimérica forman estructuras cristalinas (micelas). En el caso de que la presencia de esos nuevos picos pueda asociarse a la intercalación de cadenas poliméricas, el nanocompuesto presentaría fracciones de caolinita con un espaciado basal de 3.53nm (3.5°) y de 1.26nm (7°).

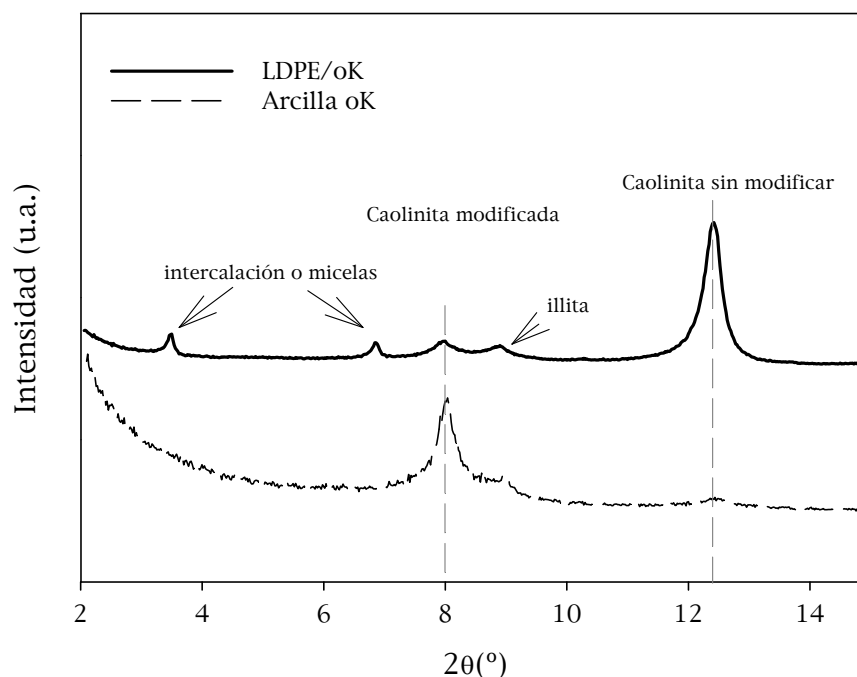


Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos-X de la caolinita modificada y del nanocompuesto LDPE/oK.

4.4.2. ANÁLISIS DE LOS NANOCOMPUESTOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las imágenes obtenidas mediante SEM nos indican que la montmorillonita utilizada, modificada con sales de amonio con dos cadenas alquílicas largas, se dispersa en la matriz de LDPE formando estructuras agregadas. La mayor parte de la oMMT incorporada se dispersa en pequeños agregados de menos de $1\mu\text{m}$ de espesor y $1\text{-}2\mu\text{m}$ de longitud (Fig. 4.10a), aunque mediante el detector de electrones retrodispersados (QBSD) se han observado algunas zonas con agregados más grandes ($>10\mu\text{m}$, ver flechas) que no han logrado romperse durante el mezclado, e incluso algunos huecos originados por la eliminación de agregados al realizar la fractura de las muestras en nitrógeno líquido para su preparación y observación en el microscopio (ver flechas en imagen de Fig. 4.10b).

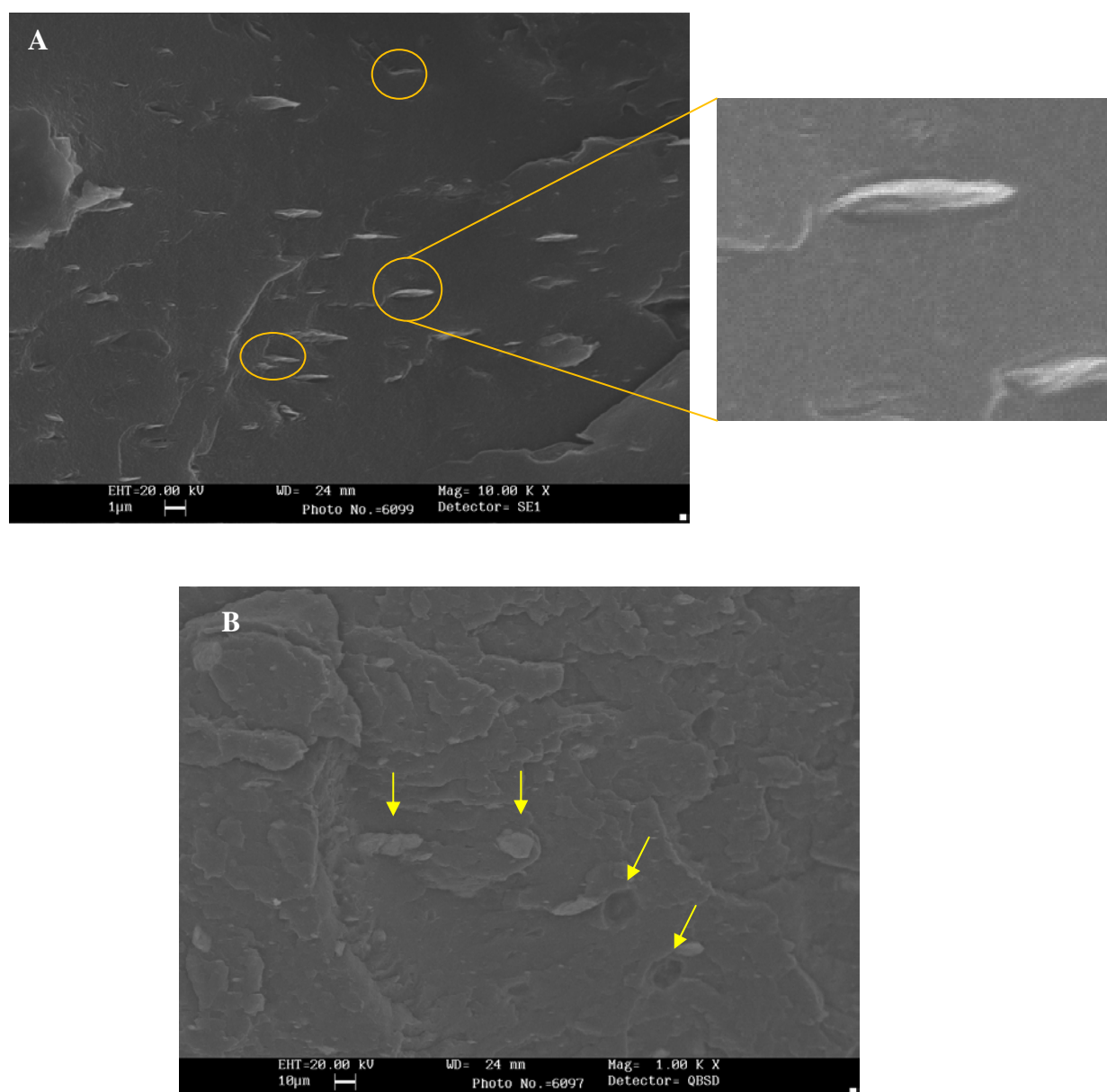
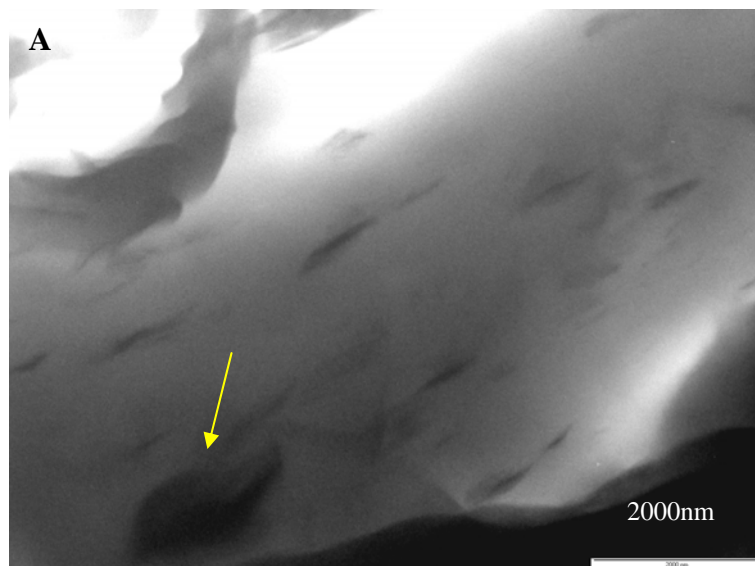


Figura 4.10. Imágenes de SEM del nanocompuesto LDPE/oMMT obtenidas mediante: a) detector de electrones secundarios; b) detector de electrones retrodispersados.

Generalmente, la incorporación de organoarcillas en una matriz de polietileno mejora la afinidad química entre polietileno y arcilla (en comparación a un sistema con arcilla no organomodificada) y como consecuencia esta arcilla consigue dispersarse en pequeños tactoides de espesor en el orden de los nanómetros. Sin embargo, mediante microscopía electrónica se ha observado que no existe una completa adherencia entre la arcilla y la

matriz polimérica. Esto puede observarse por los huecos originados alrededor de los agregados de arcilla (ver partículas señaladas con círculos y ampliación de agregado en Fig. 4.10a).

En la Figura 4.11 se representan dos imágenes del nanocompuesto LDPE/oMMT obtenidas mediante TEM. En la foto 4.11a se aprecia de manera general una morfología agregada donde los agregados, en el orden de los nanómetros, están formados por la agrupación de varias laminillas de arcilla (longitud~300-1000nm, espesor~60-150nm), aunque existen algunos agregados de mayor tamaño (ver flecha amarilla). También se ha podido observar mediante TEM alguna zona con intercalación/exfoliación parcial de la arcilla, donde la arcilla presenta una gran relación de aspecto (longitud~60-100nm, espesor~5-20nm) (Fig. 4.11b).



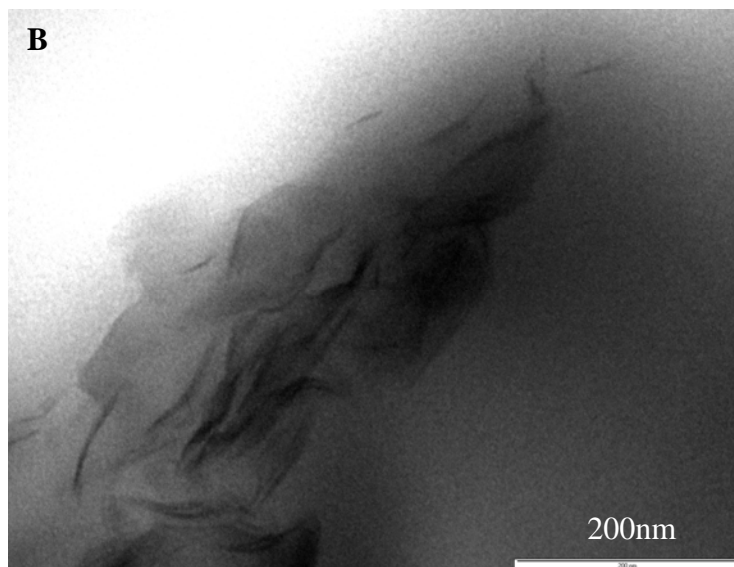


Figura 4.11. Imagen de TEM del nanocompuesto LDPE/oMMT: A) 15Kx, escala 2000nm, B) 200Kx, escala 200nm.

En la Figura 4.12 se muestra una imagen de SEM obtenida para la muestra LDPE/oK, donde se pueden observar que todos los agregados de arcilla están dispersados de manera homogénea en el seno de la matriz polimérica con un espesor en el orden de los nanómetros ($\ll 1\mu\text{m}$ de espesor). Este nanocompuesto presenta un mayor grado de dispersión de la arcilla, es decir, las partículas de caolinita dispersas son de menor tamaño y menor espesor que en el nanocompuesto con organomontmorillonita. En general, el nanocompuesto LDPE/oK también presenta una mayor adhesión polietileno-arcilla en comparación al sistema LDPE/oMMT.

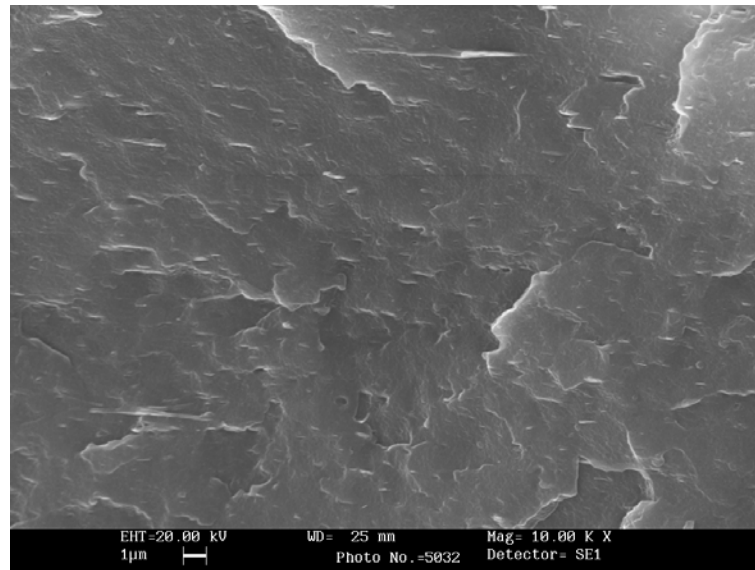


Figura 4.12. Imagen de SEM del nanocompuesto de LDPE/oK.

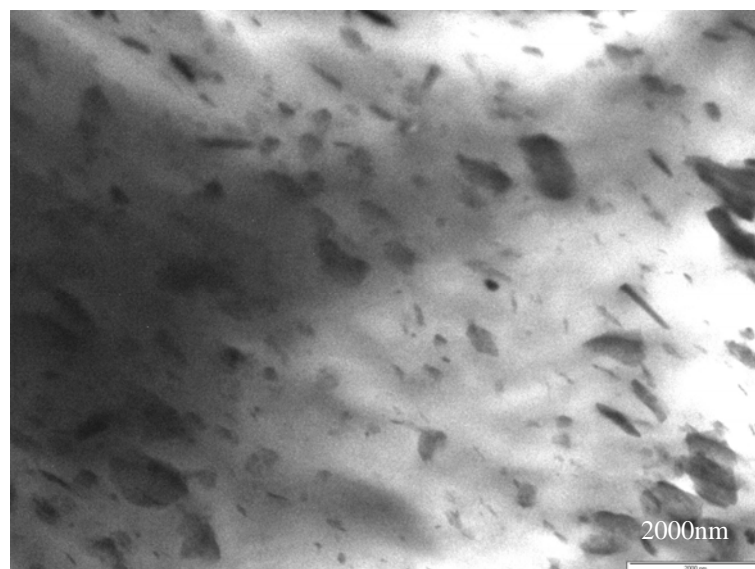


Figura 4.13. Imagen de TEM del nanocompuesto LDPE/oK (12Kx, escala 2000nm).

La Figura 4.13 muestra la dispersión de la organocaolinita en la matriz de LDPE observada mediante TEM. La arcilla se encuentra uniformemente distribuida en la matriz polimérica en forma de pequeños agregados (de tamaño muy variable) formados por un número reducido de laminillas, así como laminillas individuales repartidas homogéneamente a lo largo de toda la matriz.

Se puede asumir que la muestra presenta una estructura compuesta de agregación, intercalación y exfoliación.

A pesar de que según indican los patrones de WAXS la mayor parte de la caolinita presenta una estructura agregada y ordenada con espaciado basal de 0.72nm, mediante técnicas microscópicas se observa que el tamaño de agregado es muy pequeño e incluso es posible discernir exfoliación parcial.

Como se ha comentado, el hecho de que se incremente la intensidad del pico basal (12.4°) en la muestra del nanocompuesto LDPE/oK, puede deberse a una pérdida de la modificación de la arcilla. La pérdida de modificación puede causar degradación en el nanocompuesto. Para analizar con mayor detalle la degradación del nanocompuesto formado por la arcilla caolinita, se han realizado ensayos de FT-IR (en modo transmisión) sobre muestras de LDPE/oK procesadas a diferentes tiempos de mezclado. En la Figura 4.14 se han representado los espectros para tiempos de mezclado de 0.5, 1.5, 2.5, 4, 6 y 10 minutos, donde se puede ver la evolución de la banda a 1720 cm^{-1} que se corresponde con la presencia de grupos carbonilo C=O. A medida que aumenta el tiempo de procesado puede observarse que dicha banda es más intensa. Este pico puede ser asociado a los grupos carbonilos procedentes de los principales productos de oxidación del polietileno o de la descomposición de sustancias utilizadas en la modificación de la arcilla [19-21]. La presencia de esta banda, incluso a tiempos de procesado muy bajos, como consecuencia de la descomposición de los modificantes puede explicar la aparición de los picos de difracción a 3.5° y 7° que antes se asociaban a posible micelas, y del intenso pico a 12.4° como consecuencia de la pérdida de la modificación.

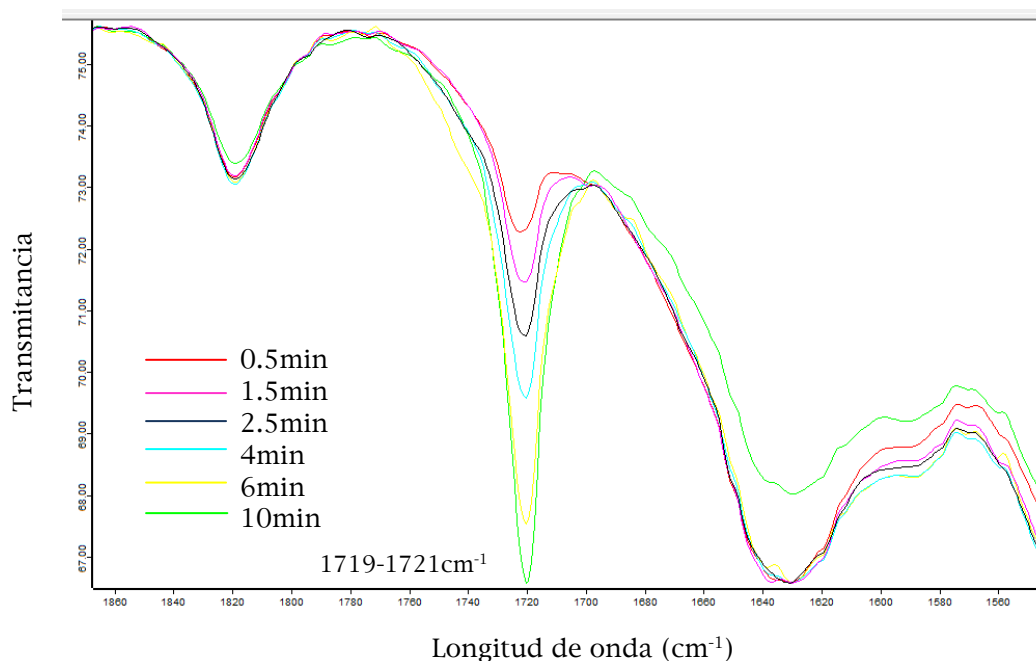


Figura 4.14. Espectros de FT-IR de la muestra LDPE/oK para diferentes tiempos de procesado.

4.5. EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA ARCILLA EN LAS PROPIEDADES DEL POLIETILENO

4.5.1. PROPIEDADES TÉRMICAS

Se ha llevado a cabo una caracterización térmica de las muestras obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

4.5.1.1. Estudio de la cristalinidad

Para estudiar el efecto de las arcillas utilizadas en la cristalinidad del polímero puro se realizaron ensayos en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) a partir de muestras extraídas de planchas realizadas en una prensa de platos calientes, y con un enfriamiento rápido en agua. En la Tabla 4.2 se muestran las temperaturas de los procesos de fusión y cristalización (T_f y T_c), y las entalpías correspondientes a esos mismos procesos (ΔH_f , ΔH_c).

Tabla 4.2. Parámetros de fusión y cristalización obtenidos a partir de DSC.

<i>Muestra</i>	<i>Enfriamiento</i>		<i>2° Calentamiento</i>		
	<i>T_c</i> (°C)	<i>ΔH_c</i> (J/g)	<i>T_f</i> (°C)	<i>ΔH_f</i> (J/g)	<i>Cristalinidad</i> (%)
LDPE	89.3	90.3	107.0	103.0	35.1
LDPE/oMMT	90.0	90.8	106.7	103.6	35.3
LDPE/oK	91.3	88.3	106.0	102.1	34.8

En general, no se producen variaciones sensibles en la temperatura de fusión del polietileno. La adición de caolinita incrementa la T_c en 2°C, y aunque no es una variación sensible podría indicar un ligero efecto nucleante de las laminillas de arcilla como se ha visto en estudios anteriores [7, 14]. La adición de ambos tipos de arcillas tampoco provoca cambios significativos en las entalpías de fusión o cristalización, es decir, no influye en la cristalinidad final del polietileno. Aunque existen trabajos anteriores en los que se ha reportado un descenso de la temperatura de cristalización y del porcentaje de cristalinidad con la adición de distintas arcillas organomodificadas, como consecuencia de la reducción en la movilidad de las cadenas poliméricas [22].

4.5.1.2. Estudio de la estabilidad térmica

La degradación de los nanocompuestos de LDPE ha sido analizada mediante ensayos de TGA realizados en una atmósfera inerte de argón y en un ambiente oxidativo formado por aire.

a) Atmósfera inerte

En la Figura 4.15 se han representado las curvas de la pérdida de masa y de la derivada de la masa para los ensayos realizados en atmósfera de argón. Como se puede apreciar, la estabilidad térmica del nanocompuesto con caolinita es similar a la del polietileno, sin embargo el nanocompuesto con montmorillonita presenta un comienzo anterior en la descomposición. En la Tabla 4.3 se representan las temperaturas de descomposición de los nanocompuestos, T_d

(calculadas en el punto para el cual la velocidad de pérdida de masa es máxima, es decir, en el mínimo de la curva de la derivada de la masa, DTG). A partir de estos datos se observa que la adición de la montmorillonita acelera la degradación del polietileno, y la adición de caolinita no varía prácticamente la temperatura de degradación del polietileno.

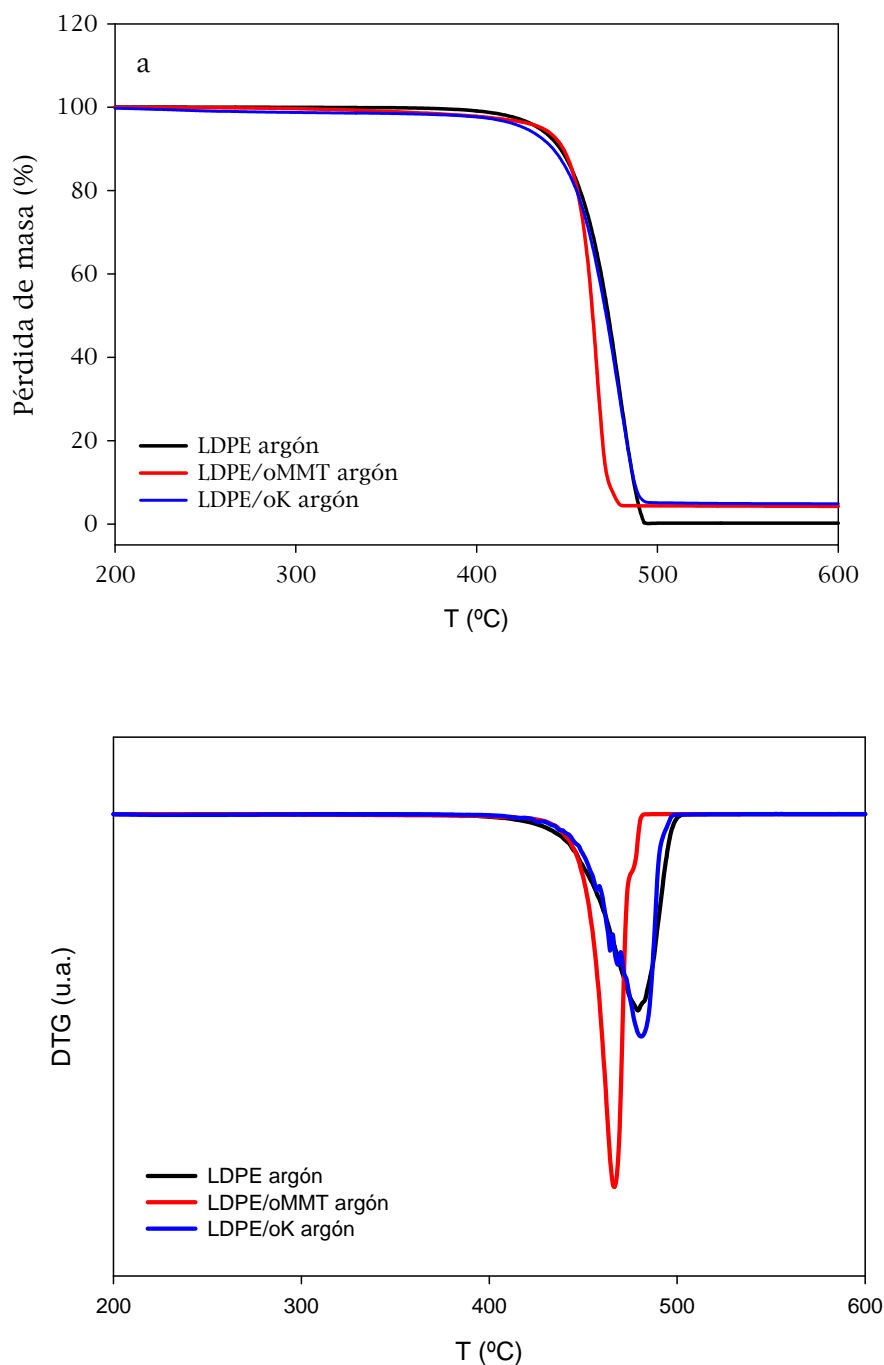


Figura 4.15. a) Curvas de TG en argón; b) curvas de DTG en argón.

Tabla 4.3. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de argón.

<i>Muestra</i>	<i>T_d</i> (°C)
LDPE	478.5
LDPE/oMMT	466.6
LDPE/oK	480.2

La menor estabilidad térmica del nanocompuesto con montmorillonita puede asociarse a un efecto catalítico de la arcilla, o a la degradación de los modificantes. En el caso de nanocompuestos formados por montmorillonitas modificadas con sales de amonio, como es nuestro caso, los productos generados en la degradación de las sales de amonio que descomponen a temperaturas más bajas que el polietileno pueden acelerar la degradación de las cadenas de polietileno [23-25].

A partir del análisis termogravimétrico realizado en las arcillas Cloisite 20A y Nanobioter D14 (Fig.4.3 y Fig.4.6), se observó que el porcentaje de modificante en la organomontmorillonita es mayor que en la organocaolinita. La diferencia en este porcentaje de modificante, así como la diferente naturaleza de la arcilla o del proceso de modificación, puede explicar también la mayor estabilidad térmica del nanocompuesto con caolinita.

Según las investigaciones realizadas anteriormente se ha visto que la degradación térmica de arcillas organomodificadas puede darse por la desorción de los iones orgánicos desde la superficie de la arcilla y/o por la fragmentación de la cadena de surfactante [26]. En el caso de montmorillonita modificadas con sales, las reacciones de descomposición de las sales alquílicas de amonio tienen lugar por medio de una reacción de eliminación de Hoffman o por una reacción de sustitución nucleofílica SN₂ (ver Figura 4.16) [27, 28].

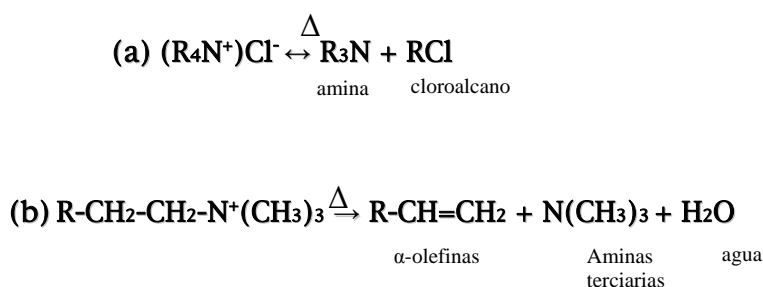


Figura 4.16. Reacción de descomposición de sales de amonio: a) reacción de sustitución nucleofílica SN_2 ; b) reacción de eliminación de Hoffman.

La reacción de Hoffman se da a temperaturas altas, a partir de 150-160°C aproximadamente (aunque depende del tipo de catión) y ocurre en presencia de un anión básico, como un hidróxido, el cual extrae un átomo de hidrógeno de un β -carbono de un amonio cuaternario originando como consecuencia una α -olefina, una amina terciaria y una molécula de agua. El ataque nucleofílico del grupo R_4N^+ por el cloruro Cl^- provoca la reacción reversible de síntesis del amonio cuaternario [24]. En el caso particular de la arcilla Cloisite[®] 20A, se produce principalmente la reacción de sustitución nucleofílica y entre los productos de degradación se obtienen aminas, cloroalcanos y alquenos [29]. La formación de alquenos puede explicarse por tres rutas diferentes de descomposición [24, 29, 30]:

- pirólisis de alcanos derivados de la parte orgánica (las colas alquílicas)
- pirólisis de ácidos grasos insaturados utilizados en la preparación de las sales de amonio
- descarboxilación de radicales $RCOO\cdot$ y $RCO\cdot$.

Los productos generados como resultado de la degradación de las sales de amonio que se puedan generar durante el mezclado en fundido de los nanocompuestos se disuelven en la matriz polimérica pero no se evaporan hasta temperaturas muy elevadas. Esos productos iniciales de degradación (α -olefinas, aminas, etc) pueden sufrir reacciones secundarias tales como la escisión de cadena, la condensación de radicales libres, la adición de grupos olefínicos, etc. La presencia de oxígeno y especies metálicas (o defectos) en la estructura de la

montmorillonita pueden actuar como sitios activos para reaccionar con el PE a temperaturas más bajas, acelerando de este modo la formación de hidroperóxidos o la oxidación de alquenos para producir aldehídos y ácidos carboxílicos a elevadas temperaturas (Figura 4.17) [19, 24, 29].

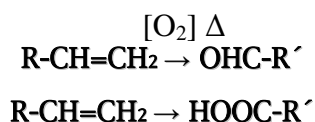


Figura 4.17. Reacciones de oxidación de alquenos.

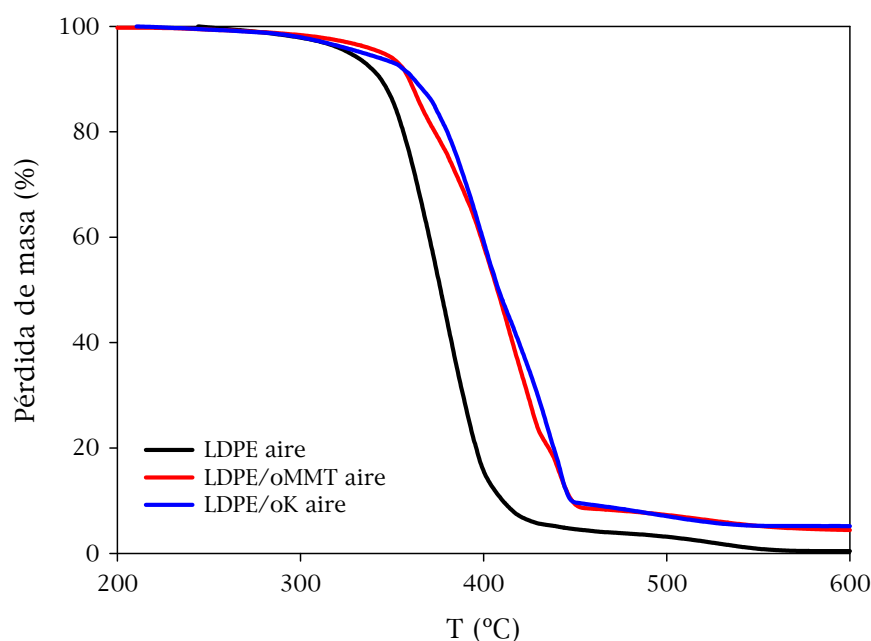
b) Atmósfera oxidativa

En la Figura 4.18 se muestran las curvas de pérdida de masa para los ensayos de TGA realizados en aire. La adición de ambas arcillas presenta un importante efecto en el comportamiento termo-oxidativo del polietileno. En la Tabla 4.4 se representan los valores de $T_{0.1}$, temperatura a la que se ha producido un 10% de pérdida de la masa inicial y que es tomada como la temperatura inicial (*onset*) de degradación del material, los valores de $T_{0.5}$, que representan la temperatura a la que se ha degradado el 50% de la muestra, y los valores del residuo obtenido al final del ensayo de TGA (900°C). El incremento que se produce en la temperatura de degradación termo-oxidativa es prácticamente el mismo para los dos tipos de arcillas. El aumento en la temperatura de degradación puede asociarse con el hecho de que las laminillas y/o agregados de arcilla que se van reorganizando en la superficie de la muestra (según modelo expuesto por Zanetti [31]) forman una capa de carbonilla al reaccionar con el oxígeno del aire. Dicha capa actúa de barrera térmica y ejerce una importante barrera al transporte de oxígeno del aire y a los vapores volátiles que se originan como consecuencia de la degradación de las cadenas de polietileno. El aumento en la $T_{0.5}$ es de 31°C en ambos nanocompuestos.

Tabla 4.4. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de aire.

<i>Muestra</i>	<i>T_{0.1}</i> (°C)	<i>T_{0.5}</i> (°C)	<i>Residuo a 900°C (%)</i>
LDPE	343.6	376.3	0
LDPE/oMMT	359.3	407.3	3.6
LDPE/oK	361.6	408.0	5.3

Los nanocompuestos procesados, aunque han sido preparados con un mismo porcentaje de carga inicial (arcilla organomodificada), presentan un contenido distinto de carga inorgánica debido a la diferencia en su porcentaje de modificante. La muestra LDPE/oMMT presenta un residuo de 3.6%, lo cual indica que el contenido en carga inorgánica es muy inferior al que se obtiene para el sistema LDPE/oK, 5.3%. En el caso de haber procesado en las mismas condiciones, un nanocompuesto de montmorillonita con un contenido aproximado de carga inorgánica del 5.3% cabría esperar una mayor estabilidad termo-oxidativa para el sistema LDPE/oMMT.

**Figura 4.18.** Curvas de TG en aire

En los estudios publicados por otros autores se han reportado mejoras en la estabilidad termo-oxidativa del polietileno, pero algo inferiores que en nuestros materiales y además con el uso de compatibilizadores para la preparación de nanocompuestos [17, 32]. Por ejemplo Durmus et al. obtuvieron 20°C de mejora en la temperatura inicial de degradación ($T_{0.1}$) añadiendo a una matriz de LLDPE un 15% en peso de un polietileno oxidado de bajo peso molecular, como agente compatibilizante y con un 5% de la arcilla montmorillonita (Cloisite® 20A). Estos mismos autores no mejoraron la estabilidad térmica del polímero base añadiendo sólo la arcilla sin compatibilizador, en tal caso la $T_{0.1}$ disminuyó 27°C por debajo del polímero base LLDPE [32]. Este comportamiento en la aceleración en la degradación en el nanocompuesto LLDPE/Cloisite 20A (que fue procesado a 180°C en una extrusora de doble husillo) fue explicado por la degradación de los cationes alquilamonio mediante el método de descomposición-eliminación de Hoffman, que origina productos de descomposición que catalizan la degradación de la matriz polimérica [23]. En nuestro caso, el hecho de haber procesado los nanocompuestos de LDPE a una menor temperatura puede haber afectado en menor medida a la degradación del modificante.

4.5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

El efecto de la adición de ambas arcillas en las propiedades mecánicas del polietileno ha sido estudiado realizando ensayos de esfuerzo-deformación en una máquina universal de ensayos a partir de probetas normalizadas troqueladas sobre películas de 200-300µm de espesor prensadas en fundido.

En la Tabla 4.5 se resumen los valores medios y las desviaciones correspondientes para el módulo elástico, el esfuerzo y elongación de rotura y la energía (calculada como el área bajo la curva de esfuerzo-deformación). En la Tabla 4.6 se muestran los valores de los dos puntos de fluencia observados en curvas como las representadas en la Figura 4.19a.

Tabla 4.5. Valores de módulo elástico (E), esfuerzo de rotura (σ_r), deformación de rotura (ϵ_r) y energía.

<i>Muestra</i>	<i>E (MPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>	<i>ϵ_r (%)</i>	<i>Energía (J)</i>
LDPE	110 (± 13)	8.6 (± 0.1)	353 (± 103)	29 (± 10)
LDPE/oK	138 (± 17)	9.1 (± 0.3)	319 (± 90)	28 (± 8)
LDPE/oMMT	179 (± 15)	9.4 (± 0.3)	310 (± 38)	26 (± 3)

Tabla 4.6. Esfuerzos (σ_y) y deformaciones (ϵ_y) para los dos puntos de fluencia.

<i>Muestra</i>	<i>1ª fluencia</i>		<i>2ª fluencia</i>	
	<i>σ_y (MPa)</i>	<i>ϵ_y (%)</i>	<i>σ_y (MPa)</i>	<i>ϵ_y (%)</i>
LDPE	6.1 (± 0.3)	12.5 (± 0.5)	7.9 (± 0.7)	77 (± 8)
LDPE/oK	6.5 (± 0.5)	11.5 (± 0.8)	8.5 (± 0.9)	75 (± 5)
LDPE/oMMT	6.5 (± 0.6)	10.5 (± 0.3)	8.2 (± 0.5)	63 (± 4)

La adición de un 7% de caolinita incrementa la rigidez del polietileno sólo un 26%, en cambio la mejora es del 63% cuando se añade un 7% de montmorillonita (el tramo de la región elástica se puede observar en la Figura 4.19b). En la literatura se ha reportado resultados similares en los incrementos del módulo de nanocompuestos de polietileno con arcillas montmorilloníticas [16, 23]. El menor incremento conseguido para el sistema LDPE/oK puede explicarse por una menor relación de aspecto de los tactoides de caolinita dispersos o también por la pérdida de modificación y formación de estructuras agregadas. En el patrón de difracción de rayos-X se observó que parte de la modificación de la caolinita se perdía en su procesado con el polietileno y en la curva de TGA de esta arcilla se observó que a una temperatura de 155°C se producía una degradación parcial de la modificación. La baja estabilidad térmica de la oK puede explicar que la rigidez alcanzada con esta arcilla no sea superior a la conseguida con la oMMT.

En los nanocompuestos formados por ambos tipos de arcillas se observa un ligero incremento en los esfuerzos de fluencia y en los esfuerzos de rotura, lo cual nos indica el efecto reforzante de la arcilla y una cierta interacción entre el

polímero y la arcilla en ambos sistemas. La adición de un 7% de contenido en arcilla no disminuye en gran medida la elongación a rotura (o valores de energía), medidas que indican que la ductilidad de los nanocompuestos no se ve afectada en comparación con el LDPE puro.

En la Figura 4.19a se han representado las curvas de esfuerzo-deformación para cada una de las muestras hasta el punto de rotura. En ellas es posible observar claramente la doble fluencia del polietileno puro y de los nanocompuestos. El primer punto de fluencia se encuentra en deformaciones alrededor del 12% mientras que la segunda fluencia se presenta a deformaciones mucho más altas.

La primera fluencia se manifiesta por una pérdida de la linealidad en la relación esfuerzo-deformación, en una zona donde existe un cambio de pendiente hacia valores aproximados a cero. La segunda fluencia es mucho más definida ya que se observa un máximo y un punto donde la tangente trazada presenta pendiente cero. Esta segunda fluencia se asocia con el inicio de la formación de cuello.

El fenómeno de la existencia de una doble fluencia depende del grado de polietileno utilizado, del nivel de ramificación de las cadenas, del método empleado para la obtención de probetas de tracción (prensado, extrusión, inyección), de la velocidad de enfriamiento utilizada, la velocidad de deformación utilizada en los ensayos de tracción, etc. Se suele presentar en muestras de polietileno ramificado que se han sometido a un enfriamiento brusco y a una velocidad de deformación baja durante el ensayo, tal y como ocurre en las muestras empleadas donde se ha realizado un enfriamiento rápido (en agua) desde la prensa y se ha utilizado una velocidad de deformación de 10mm/min.

A partir de los datos de la Tabla 4.6 se deduce que la adición de arcilla lleva asociado un aumento en el esfuerzo de fluencia y una reducción de la deformación de fluencia como consecuencia probablemente de la dificultad de

desplazamiento de los bloques cristalinos de polietileno. Este aumento del esfuerzo de fluencia se produce también como consecuencia del efecto reforzante producido al añadir la arcilla.

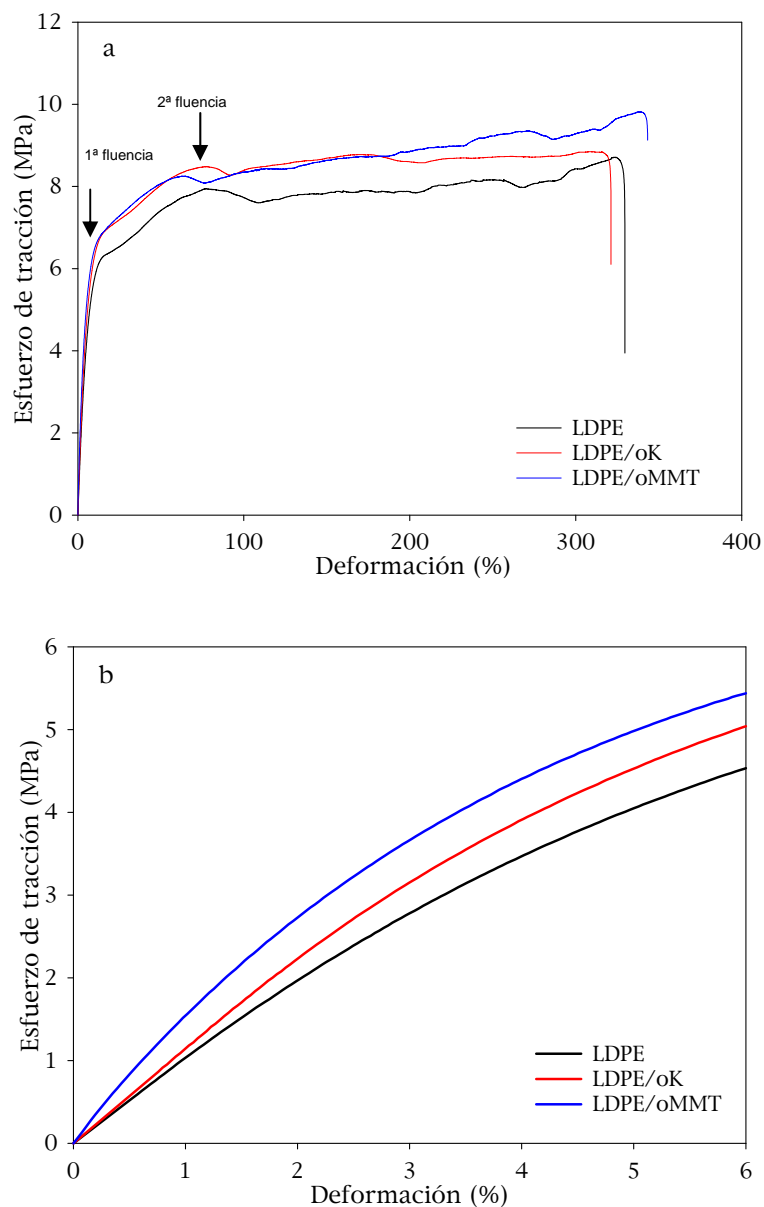


Figura 4.19. Curvas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de LDPE: a) rango completo de deformación; b) región elástica, bajas deformaciones.

4.5.3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Para analizar la influencia de las nanocargas laminares en la barrera a gases, se ha medido la permeabilidad a oxígeno de planchas de nanocompuestos obtenidas por prensado en fundido y enfriamiento rápido. La Figura 4.20 representa los valores de permeabilidad a oxígeno de los nanocompuestos con caolinita y montmorillonita comparados con una muestra de polietileno puro. La mejora en la barrera a oxígeno respecto a la matriz de LDPE ha sido del 25% para los nanocompuestos que contienen montmorillonita modificada y del 37% en el caso de la organocaolinita.

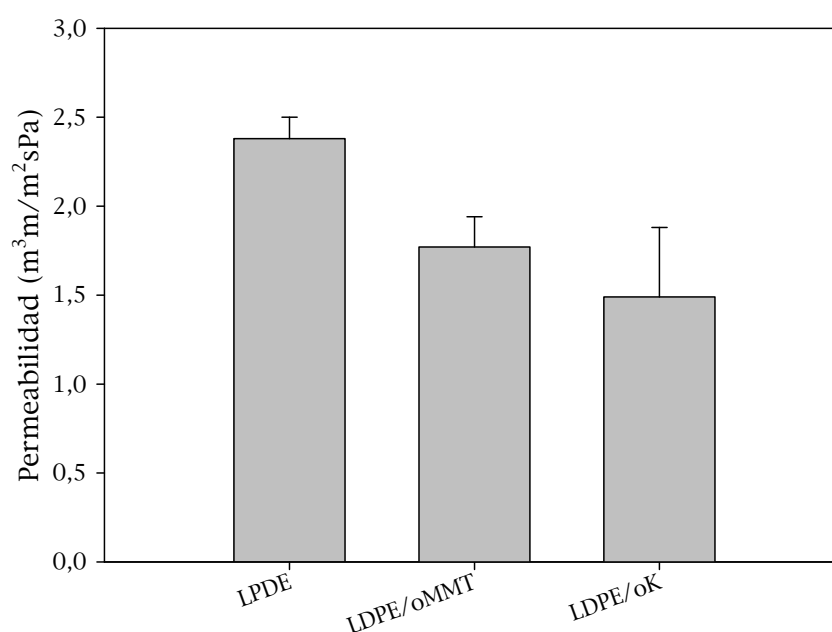


Figura 4.20. Valores de permeabilidad a oxígeno.

El mayor contenido en carga inorgánica en el nanocompuesto con caolinita (~5.3%) puede favorecer la disminución en la permeabilidad al aumentar en mayor grado la tortuosidad. No obstante, el modelo de permeabilidad desarrollado por Beall [33], el cual tiene en cuenta que en el nanocompuesto existen cuatro zonas (nanocarga laminar, región de modificación superficial, región de polímero restringido, región de polímero no restringido), también puede explicar la diferencia entre los valores de permeabilidad medidos.

La montmorillonita utilizada en este estudio ha sido modificada con un gran contenido de sales alquílicas de amonio. Los iones amonio se adsorben sobre la superficie de la arcilla por fuerzas electrostáticas y por formación de puentes de hidrógeno entre los grupos de cabeza de los iones amonio y los oxígenos de la superficie del silicato [34]. Las partes (colas) alquílicas de tales iones se encuentran orientadas hacia la parte externa de la superficie formando una región poco compacta a través de la cual pueden atravesar más fácilmente moléculas de oxígeno. Esto podría explicar la diferencia de permeabilidades entre ambos nanocompuestos.

El grado de interacción en la interfase y la pérdida de modificación pueden ser dos factores que estén directamente relacionados con los resultados de permeabilidad obtenidos. Por una parte, cabe destacar que la peor interacción/adhesión en la interfase observada en la muestra LDPE/oMMT a partir de las imágenes de SEM puede explicar el mayor valor de permeabilidad obtenido para el sistema con oMMT. En cambio, en el nanocompuesto LDPE/oK, el porcentaje de modificante es menor y parte se ha perdido durante el procesado, pudiendo afectar esto positivamente a una mayor adhesión en la interfase (como se observó mediante SEM). En el caso de la caolinita, el mayor número de agregados observados mediante SEM y TEM en la muestra LDPE/oK también puede favorecer un aumento de la tortuosidad y por lo tanto, una disminución de la permeabilidad.

Anteriormente a nuestros estudios otros autores han reportado también mejoras en la barrera a oxígeno de nanocompuestos de polietileno con arcillas montmorillonitas. Por ejemplo, De Abreu et al. [35] reportaron una disminución del 12.5% en la permeabilidad de nanocompuestos LDPE con un 5% de Cloisite 15A y con un 5% de polietileno maleado. Arunvisut et al. [13] lograron una reducción del 24% en la permeabilidad en nanocompuesto con un alto porcentaje de compatibilizador. Durmus et al. [32] mejoraron también la barrera al oxígeno con el uso de elevados contenidos de polietilenos oxidados como compatibilizadores. En algunos casos, se ha observado que la adición de compatibilizadores deterioran las propiedades barrera del LDPE [36], y que varios

procesados secuenciales para favorecer la homogeneización y la dispersión de la arcilla o la preparación previa de *masterbatches* compatibilizador-arcilla para su posterior dilución, no favorecen un incremento de las propiedades barrera [35].

4.6. CONCLUSIONES

Los dos tipos de arcilla modificada utilizadas en este estudio, se dispersan en una matriz de LDPE en forma de pequeños agregados de espesor en el orden de los nanómetros. Las morfologías obtenidas tanto en el nanocompuesto de caolinita como en el de montmorillonita son principalmente una combinación entre la agregada y la intercalada. Se observa que no es posible obtener una morfología con un alto grado de exfoliación mediante el mezclado en fundido de ambos componentes sin la incorporación de compatibilizador. Las imágenes de TEM indican que la montmorillonita se dispersa en agregados de mayor relación de aspecto.

La arcilla de tipo montmorillonítico, modificada con un alto porcentaje de sal de amonio con dos largas cadenas alquílicas, es estable a una temperatura de mezclado entre 140-160°C, consigue incrementar la rigidez del polietileno en un 63%, y favorece el retardo de la degradación del LDPE en un ambiente termo-oxidativo. En cambio, acelera la degradación del polietileno en condiciones inertes y puede favorecer la creación de caminos preferenciales para la difusión de oxígeno.

En el caso del nanocompuesto con organocaolinita, aunque la estabilidad térmica no se ve empeorada, si que se observa que el tipo de modificación superficial no es estable al procesado: las moléculas de modificante son liberadas desde la región interlaminar. Por lo tanto la acumulación de un pequeño porcentaje de modificantes en la matriz polimérica repercute en un menor incremento de las propiedades mecánicas. A pesar de estos inconvenientes, el nanocompuesto LDPE/oK presenta una buena estabilidad termo-oxidativa y una barrera a oxígeno superior a la muestra con oMMT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G.D. Liang, J.T. Xu, S.P. Bao, W.B. Xu, *Polyethylene maleic anhydride grafted polyethylene organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties*, Journal of Applied Polymer Science, **91** (2004) 3974
2. C.G. Zhao, M. Feng, F.L. Gong, H.L. Qin, M.S. Yang, *Preparation and characterization of polyethylene-clay nanocomposites by using chlorosilane-modified clay*, Journal of Applied Polymer Science, **93** (2004) 676
3. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, *Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites*, European Polymer Journal, **41** (2005) 1115
4. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 1653
5. L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron, R. Gavara, J.J. Saura, *Development of EVOH-kaolinite nanocomposites*, Polymer, **45** (2004) 5233
6. T. Itagaki, A. Matsumura, M. Kato, A. Usuki, K. Kuroda, *Preparation of kaolinite-nylon6 composites by blending nylon6 and a kaolinite-nylon6 intercalation compound*, Journal of Materials Science Letters, **20** (2001) 1483
7. M.D. Sanchez-Garcia, E. Gimenez, J.M. Lagaron, *Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly(3-hydroxybutyrate) and layered silicates*, Journal of Applied Polymer Science, **108** (2008) 2787
8. L. Cabedo, J.L. Feijoo, M.P. Villanueva, J.M. Lagaron, E. Gimenez, *Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications*, Macromolecular Symposia, **233** (2006) 191
9. J.E. Gardolinski, L.C.M. Carrera, M.P. Cantao, F. Wypych, *Layered polymer-kaolinite nanocomposites*, Journal of Materials Science, **35** (2000) 3113
10. Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method*, Chemistry of Materials, **11** (1999) 3
11. J.J. Tunney, C. Detellier, *Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)-kaolinite intercalates*, Chemistry of Materials, **8** (1996) 927
12. M.D. Read, L. Liu, J.D. Harris, R.R. Sanson, *The development of structure in a melt blended polypropylene organoclay nanocomposite*, ANTEC 2004 1882
13. S. Arunvisut, S. Phummanee, A. Somwangthanaroj, *Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/Clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, **106** (2007) 2210
14. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, Polymer, **43** (2002) 5483

15. S. Hotta, D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, *Polymer*, **45** (2004) 7639
16. F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, G. Filippone, D. Acierno, *Structure and dynamics of polyethylene/clay films*, *Journal of Applied Polymer Science*, **102** (2006) 4749
17. S. Sanchez-Valdes, M.L. Lopez-Quintanilla, E. Ramirez-Vargas, F.J. Medellin-Rodriguez, J.M. Gutierrez-Rodriguez, *Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites*, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291** (2006) 128
18. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, *Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids*, *Polymer Engineering and Science*, **43** (2003) 1312
19. S.M. Lomakin, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, A.N. Shchegolikhin, *Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization*, *Journal of Materials Science*, **43** (2008) 1340
20. R.C. Xie, B.J. Qu, K.L. Hu, *Dynamic FTIR studies of thermo-oxidation of expandable graphite-based halogen-free flame retardant LLDPE blends*, *Polymer Degradation and Stability*, **72** (2001) 313
21. L.Z. Qiu, W. Chen, B.J. Qu, *Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites*, *Polymer*, **47** (2006) 922
22. K. Stoeffler, P.G. Lafleur, J. Denault, *Effect of intercalating agents on clay dispersion and thermal properties in polyethylene/montmorillonite nanocomposites*, *Polymer Engineering and Science*, **48** (2008) 1449
23. R.K. Shah, D.R. Paul, *Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites*, *Polymer*, **47** (2006) 4075
24. W. Xie, Z.M. Gao, W.P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*, *Chemistry of Materials*, **13** (2001) 2979
25. C.G. Zhao, H.L. Qin, F.L. Gong, M. Feng, S.M. Zhang, M.S. Yang, *Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, **87** (2005) 183
26. J.W. Lee, Y.T. Lim, O.O. Park, *Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites*, *Polymer Bulletin*, **45** (2000) 191
27. L. Cui, M.K.B. Dirnritri, W.B.B. Christopher, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul, *Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation*, *Polymer*, **49** (2008) 3751
28. W. Xie, R.C. Xie, W.P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L.S. Tan, R. Vaia, *Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites*, *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 4837

29. J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodriguez, H. Vazquez-Torres, L.F. Garfias-Mesias, D.R. Paul, *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*, *Thermochimica Acta*, **457** (2007) 92
30. W. Xie, Z.M. Gao, K.L. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermal characterization of organically modified montmorillonite*, *Thermochimica Acta*, **367** (2001) 339
31. M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa, *Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, **85** (2004) 657
32. A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C.W. Macosko, M. Tsapatsis, *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties*, *European Polymer Journal*, **43** (2007) 3737
33. G.W. Beall, *A new model for interpreting nanocomposite behavior*, ANTEC 2004
34. H. Heinz, R. Vaia, B.L. Farmer, *Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity*, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **230** (2005) U4026
35. D.A.P. de Abreu, P.P. Losada, I. Angulo, J.M. Cruz, *Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging*, *European Polymer Journal*, **43** (2007) 2229
36. Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, *Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films*, *Polymer Engineering and Science*, **47** (2007) 1101

CAPÍTULO 5

NANOCOMPUESTOS BASADOS EN COMPATIBILIZADORES DE POLIOLEFINAS Y ARCILLAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE OBTENIDOS POR MEZCLADO EN FUNDIDO

5.1. INTRODUCCIÓN

Según los diversos estudios recogidos en la literatura científica hasta la fecha, referidos a nanocompuestos de polietileno, la exfoliación prácticamente completa de nanocargas laminares (arcillas) en una matriz de polietileno u en otras matrices poliolefínicas mediante la ruta de mezclado en fundido, sólo es posible si se utiliza la combinación de arcillas modificadas con sustancias afines a las cadenas del polietileno y compatibilizadores que favorezcan la interacción entre el polímero y la arcilla [1, 2].

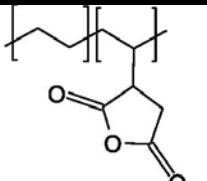
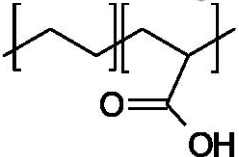
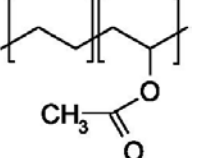
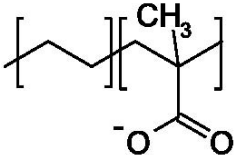
En el capítulo anterior se estudió el efecto de la adición de dos tipos de arcillas modificadas orgánicamente (montmorillonita y caolinita) sobre las propiedades de una matriz de polietileno de baja densidad (LDPE). Aunque el uso de arcillas modificadas con sustancias orgánicas, permite mejorar la afinidad polietileno-arcilla, el tipo de estructura final que se logra alcanzar en un nanocompuesto obtenido mediante mezclado en fundido no es el más favorable para conseguir un alto nivel de mejora de propiedades. Como se destacó en el capítulo 4, el tipo de estructura obtenido era una combinación entre la estructura agregada y la intercalada. En el presente capítulo se pretende estudiar el nivel de dispersión alcanzado, así como las interacciones que tienen lugar en nanocompuestos formados por la combinación de matrices poliolefínicas (“compatibilizadores”) que presentan grupos polares en la cadena principal y arcillas modificadas orgánicamente (montmorillonita y caolinita).

Para tal estudio se han escogido cuatro matrices diferentes cuyas características se describieron en el capítulo 3:

- Polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEMA)
- Copolímero de etileno y ácido acrílico (PEAA)
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)
- Ionómero de etileno y ácido metacrílico (Ionómero)

En la Tabla 5.1 se detalla junto a la abreviación de cada matriz su estructura química.

Tabla 5.1. Estructura química de los compatibilizadores.

Abreviación	Estructura química
PEMA	
PEAA	
EVA	
Ionómero	 $1/2\text{Zn}^{2+}$

Las arcillas utilizadas en el presente capítulo son las mismas que se utilizaron en el capítulo 4: una montmorillonita (oMMT) *-Cloisite®20A-* y una caolinita (oK) *-Nanobioter®D14-*, ambas comerciales y modificadas orgánicamente para su procesado con matrices de polietileno.

El objetivo de este capítulo es analizar las interacciones compatibilizador-arcilla a partir de un estudio morfológico (WAXS, SEM, TEM y microscopía óptica) de nanocompuestos preparados por mezclado en fundido y evaluar las mejoras alcanzadas en las propiedades finales (mecánicas, térmicas y permeabilidad al oxígeno). A partir de las observaciones realizadas se pretende:

- Estudiar la influencia de la naturaleza de la arcilla en las interacciones con la matriz y en las propiedades finales obtenidas.
- Seleccionar la matriz polimérica (compatibilizador) con mayor interacción polímero-arcilla.

5.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

En primer lugar, con el objetivo de seleccionar el porcentaje de arcilla a utilizar en los nanocompuestos, se realizó un estudio preliminar basado en la preparación de nanocompuestos de PEMA con diferentes contenidos en organomontmorillonita (5, 7, 20 y 40%). A partir de las muestras obtenidas se realizaron ensayos de difracción de rayos X. Los patrones de WAXS se han representado en la Figura 5.1, donde se puede apreciar como un mayor contenido en arcilla, desplaza los picos de difracción de primer y segundo orden de la arcilla, (001) y (002), hacia ángulos más altos, indicando un aumento en el estado de agregación. Para un contenido del 7% ya empiezan a detectarse los picos (001) y (002) en forma de hombros. En cambio, el nanocompuesto con un 5% en oMMT presenta un difractograma prácticamente plano en el rango de 2-16°(2 θ), lo cual indica que las laminillas de arcilla presentan un grado de exfoliación mucho mayor o presentan un mayor espaciado basal que para mayores contenidos de arcilla.

A partir de las observaciones anteriores y con el objetivo de mantener un buen balance entre morfología-propiedades finales se decidió realizar el estudio de nanocompuestos de compatibilizadores con un 5% de arcilla.

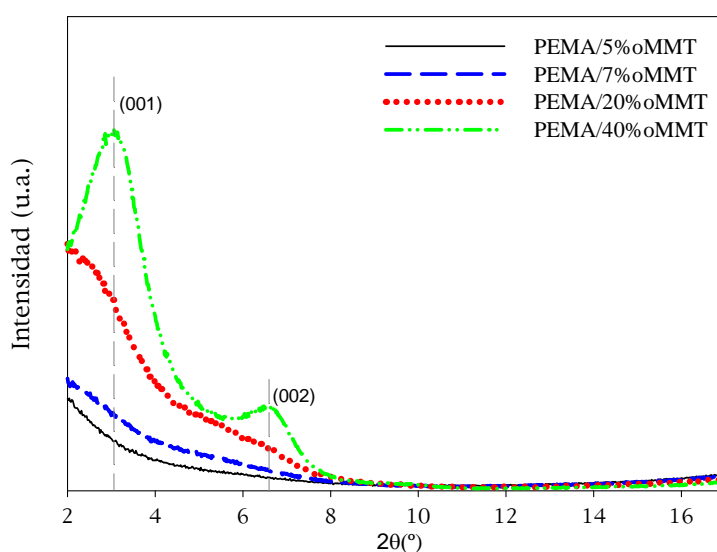


Figura 5.1. Patrones de WAXS para el sistema PEMA/oMMT con diferentes porcentajes de arcilla.

Las mezclas estudiadas han sido preparadas mediante mezclado en fundido del polímero y la arcilla en un mezclador interno (Haake PolyLab). El objetivo de este capítulo no es analizar la influencia del contenido en arcilla, sino determinar que materiales conllevan a una mayor interacción y mejores propiedades, por eso solo se ha escogido un porcentaje para su estudio.

La arcilla se ha añadido en forma de polvo muy fino (en estado de suministro) y se ha secado antes de ser mezclada (80°C, 24h). Las matrices poliméricas se han secado también a vacío entre 60-80°C durante 24h.

Las mezclas se han preparado con una temperatura inicial de mezclado de 140°C y una velocidad de giro de 100rpm durante 3 minutos. Igual que en el capítulo anterior, la temperatura utilizada para el mezclado ha sido entre 20 y 40°C por encima de la temperatura de fusión de las matrices poliméricas. No es conveniente el uso de temperaturas demasiado elevadas para evitar la degradación excesiva de las mezclas como consecuencia de la pérdida de la modificación de las arcillas. Para controlar la degradación se ha intentado que la temperatura de la mezcla no superase los 160°C, controlando durante el proceso las variables de temperatura y velocidad de mezclado. Existen estudios similares en los que se han desarrollado nanocompuestos basados en matrices de ionómero [3] o EVA [4], mediante un sistema de extrusión con perfiles de temperatura superiores (170-190°C). En el caso de un sistema discontinuo como la mezcladora, se suelen utilizar temperaturas menores [5]. Generalmente, la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica se produce en la fase inicial del mezclado (primeros segundos del proceso [6]). En el capítulo anterior se observó que la modificación de la caolinita presentaba una baja estabilidad con el procesado de mezclado, por eso también se ha decidido utilizar temperaturas bajas y tiempos de mezclado relativamente cortos, garantizando de este modo el proceso de mezclado. En la Tabla 5.2 se describen todas las muestras de nanocompuestos procesadas.

A partir de las muestras preparadas se prepararon planchas y películas a 150°C mediante una prensa de platos calientes, las cuales fueron enfriadas rápidamente en agua.

Tabla 5.2. Descripción de las muestras de nanocompuestos compatibilizador/arcilla procesadas.

<i>Muestra</i>	<i>Matriz</i>	<i>Arcilla</i>
PEMA		---
PEMA/oMMT	Polietileno funcionalizado con	Organomontmorillonita
PEMA/oK	anhídrido maleico	Organocaolinita
Ionómero		---
Ionómero/oMMT	Ionómero de etileno y ácido	Organomontmorillonita
Ionómero/oK	metacrílico	Organocaolinita
EVA		---
EVA/oMMT	Copolímero de etileno y acetato	Organomontmorillonita
EVA/oK	de vinilo	Organocaolinita
PEAA		---
PEAA/oMMT	Copolímero de etileno y ácido	Organomontmorillonita
PEAA/oK	acrílico	Organocaolinita

5.3. ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE ARCILLAS MONTMORILLONÍTICAS Y CAOLINÍTICAS ORGANOMODIFICADAS EN DISTINTAS MATRICES DE COMPATIBILIZADORES

El estudio morfológico de las muestras obtenidas ha sido realizado mediante experimentos de difracción de rayos X (WAXS) y a través de la observación de la dispersión de las arcillas mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

5.3.1. ANÁLISIS DE LOS NANOCOMPUESTOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULOS ALTOS (WAXS)

La Figura 5.2 muestra los patrones de difracción de la montmorillonita modificada (oMMT) así como de los nanocompuestos correspondientes. La montmorillonita presenta en la zona basal dos picos de difracción: el pico (001) situado a 3.6° (2θ) corresponde a arcilla modificada con un espaciado basal de 2.4nm, mientras que el pico que difracta a 7.2° (2θ) está asociado al pico armónico de segundo orden de la arcilla, (002) [7, 8]. Los patrones de los nanocompuestos con oMMT indican que se obtienen estructuras intercaladas y/o exfoliadas en todos los casos.

A partir de la Figura 5.2, se intuye que las cadenas de PEMA presentan mayor facilidad, que las de las otras matrices, para intercalarse entre laminillas de oMMT. La muestra PEMA/oMMT presenta un patrón de difracción prácticamente plano (no se observan las reflexiones pertenecientes a los picos basales de la arcilla). Esto sugiere que la estructura obtenida presenta un alto grado de exfoliación. De esta manera, se rompe el apilamiento de láminas de arcilla, quedando éstas totalmente dispersas de forma individual o en agrupaciones de pocas laminillas, como se verá en el apartado de microscopía (TEM) (apartado 5.3.2). En general, estos resultados indican que existe una buena afinidad y una buena interacción entre la matriz de PEMA y los oxígenos apicales de la capa tetraédrica de la montmorillonita. Anteriormente se han obtenido resultados similares en cuanto a la exfoliación de la arcilla en matrices totalmente maleadas o con un elevado porcentaje de polietileno maleado [2, 9].

En los nanocompuestos PEAA/oMMT, EVA/oMMT e Ionómero/oMMT hay un incremento en el espaciado basal de la arcilla como se observa por el desplazamiento del pico basal (001) hacia ángulos menores. De acuerdo con la ley de Bragg, el espaciado interlaminar para los sistemas PEAA/oMMT y Ionómero/oMMT es de 3.5nm y para el sistema EVA/oMMT es de 3.6nm. En los nanocompuestos formados por las matrices PEAA y EVA se observan también dos picos menos intensos que corresponden a las difracciones de segundo y tercer

orden de la montmorillonita ((002) y (003)). Las reflexiones (002) y (003) pueden observarse sólo en los sistemas formados por PEAA y EVA y no en las otras dos matrices, lo cual podría deberse a un mayor grado de apilamiento (*stacking*) de la arcilla dentro de dichas matrices poliméricas. En la Tabla 5.3 se muestran los picos de difracción observados en la zona basal tanto para la arcilla oMMT como para los nanocompuestos.

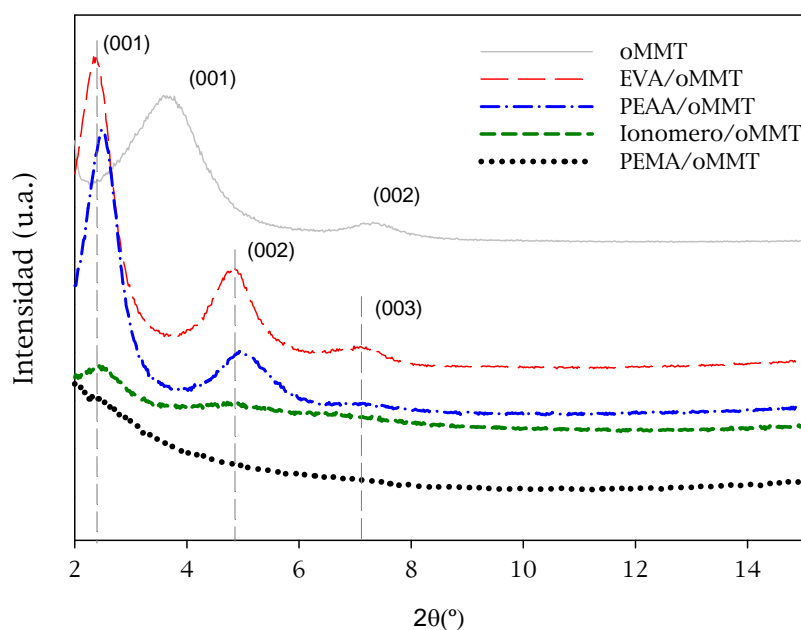


Figura 5.2. Patrones de WAXS de los nanocompuestos con 5% de montmorillonita.

Tabla 5.3. Espaciado basal de la oMMT en los nanocompuestos.

<i>Muestra</i>	<i>Pico-Ángulo 2θ</i>	<i>Espaciado basal</i>
Arcilla oMMT	(001) = 3.6° (002) = 7.2°	$d_{(001)} = 2.4\text{nm}$ $d_{(002)} = 1.22\text{nm}$
PEMA/oMMT	No se observan	>5nm (Exfoliación)
Ionómero/oMMT	(001) = 2.5°	$d_{(001)} = 3.50\text{nm}$
EVA/oMMT	(001) = 2.4° (002) = 4.8° (003) = 7.2°	$d_{(001)} = 3.60\text{nm}$ $d_{(002)} = 1.83\text{nm}$ $d_{(003)} = 1.22\text{nm}$
PEAA/oMMT	(001) = 2.5° (002) = 5.0° (003) = 7.5°	$d_{(001)} = 3.50\text{nm}$ $d_{(002)} = 1.76\text{nm}$ $d_{(003)} = 1.17\text{nm}$

En el caso del nanocompuesto Ionómero/oMMT solo se presenta la difracción de la montmorillonita correspondiente al pico (001) que además difracta con una menor intensidad y una mayor anchura (los picos armónicos no son prácticamente observables). Estas observaciones podrían atribuirse en principio a una mejor dispersión y un menor tamaño de agregado de la arcilla oMMT en la matriz de ionómero en comparación con los nanocompuestos de PEAA o EVA.

Los tipos de morfologías obtenidas en nanocompuestos basados en organomontmorillonitas con diferentes copolímeros de etileno y ácido acrílico [5, 10], copolímeros de etileno-vinil-acetato [4] o ionómeros [3, 11] han sido publicados en varios estudios y en muchos casos se ha visto que las morfologías obtenidas son intercaladas/exfoliadas, dependiendo el grado de exfoliación de muchos factores, tales como el porcentaje de grupos polares insertados en las cadenas etilénicas, del peso molecular de la matriz polimérica, etc.

La Figura 5.3 muestra los patrones de difracción de los nanocompuestos con organocaolinita así como el de la caolinita modificada (oK). El patrón de la oK presenta un pico de difracción alrededor de 7.9° (2θ) que corresponde a arcilla modificada con un espaciado basal de 1.11nm. Esta misma arcilla presenta una fracción de silicato laminar ordenado (no modificado) que difracta a 12.4° , posición en la que difracta la caolinita en su estado natural, y que corresponde a un espaciado basal de 0.72nm. Esto significa que la arcilla no está completamente modificada y que hay una fracción de arcilla que permanece en su estado natural. El patrón de la oK, así como el de los nanocompuestos con esta arcilla, presenta otro pico de difracción situado aproximadamente a $8.9^\circ(2\theta)$ que es atribuido al pico (003) de la illita, un mineral residual que forma parte de la composición de la arcilla caolinítica utilizada.

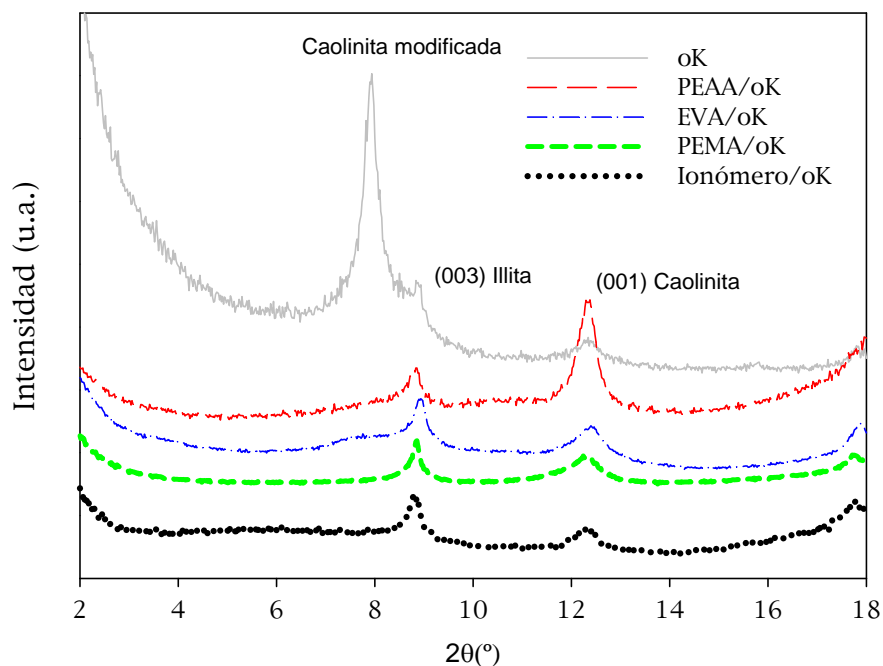


Figura 5.3. Patrones de WAXS de los nanocompuestos con 5% de caolinita.

En las diferentes curvas de los nanocompuestos no se observa el intenso pico de modificación (7.9°), tan solo puede discernirse un pequeño hombro en el patrón de la muestra EVA/oK. Esto podría sugerir que las cadenas poliméricas se han intercalado en la galería de la arcilla, y como consecuencia de ello, se ha producido la desaparición del pico de modificación. Sin embargo, en todos los difractogramas de los nanocompuestos se puede observar el pico de caolinita sin modificar (12.4°) con mayor intensidad que en el patrón de la arcilla, indicando este hecho la presencia de estructuras agregadas. Los patrones de difracción presentan también el pico de la illita en $8.9^\circ(2\theta)$, pico que permanece prácticamente invariable en el proceso de modificación y en el proceso de mezclado. Viendo la relación de intensidades del pico caolinita/pico illita se puede observar que en los nanocompuestos dicha relación aumenta en comparación al patrón de la arcilla. Por lo tanto, la aparición del pico natural de caolinita más intenso indica que parte de la modificación se ha perdido y que las laminillas de arcilla han colapsado hasta su espaciado basal natural. La fracción de arcilla que está en estado agregado, intercalado o exfoliado no puede ser fácilmente determinable. El mismo efecto ha sido reportado anteriormente en

nanocompuestos de PHB-caolinita [12]. Los sistemas PEMA/oK, Ionómero/oK y EVA/oK pueden presentar una mejor dispersión de la caolinita y un menor tamaño de agregado debido a la menor intensidad y a la mayor anchura del pico (001) en comparación a la muestra PEAA/oK.

A partir de los resultados de rayos-X tan solo es posible observar que hay estructura agregada de arcilla y no es posible establecer diferencias en los estados de dispersión de los nanocompuestos desarrollados. Por ello, para comprender mejor la estructura de los nanocompuestos y poder analizar mejor la dispersión y el tamaño de agregado de la arcilla, se hace necesario recurrir a la microscopía óptica y electrónica.

5.3.2. ANÁLISIS DE LOS NANOCOMPUESTOS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA

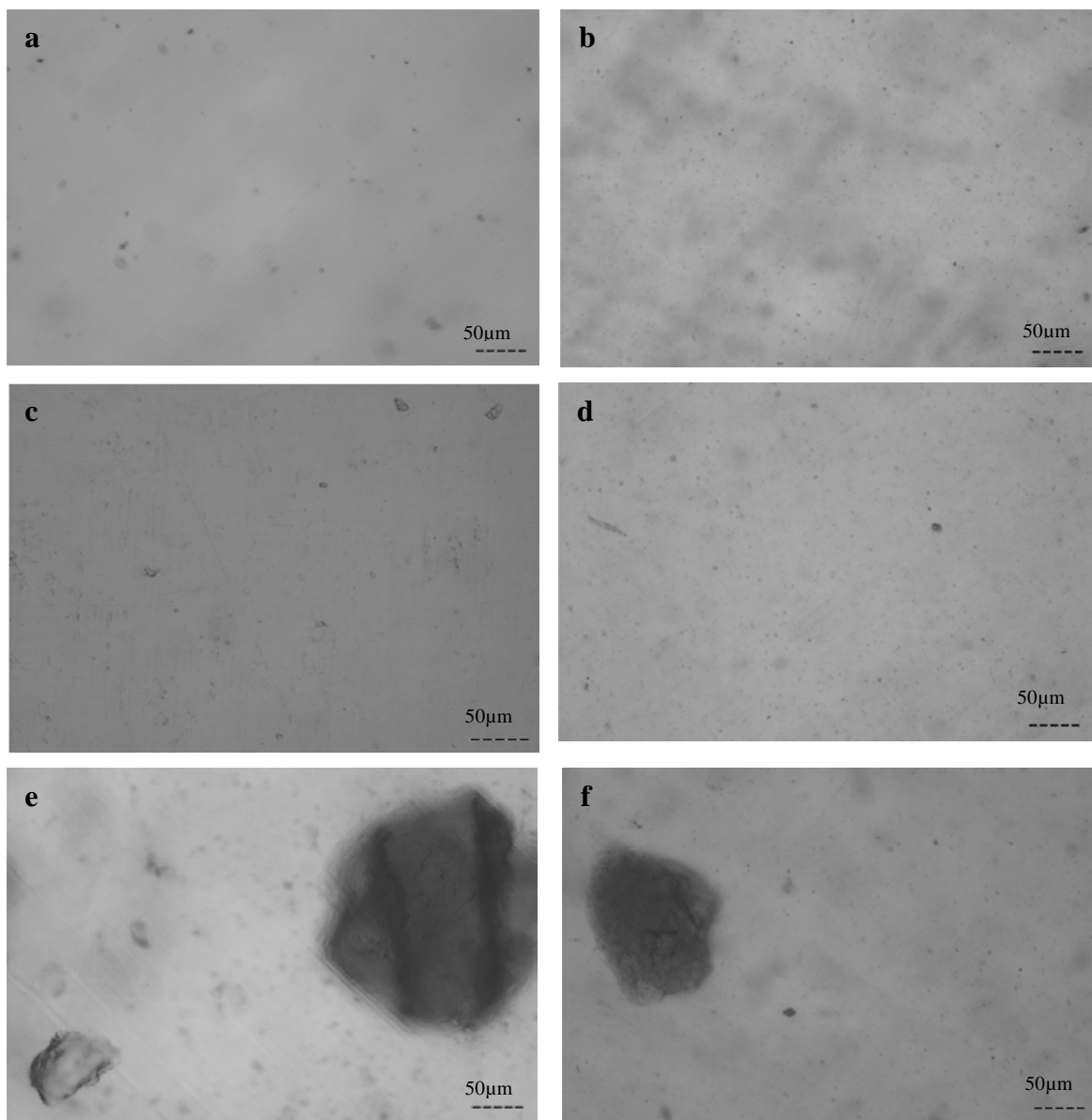
A partir de películas finas de cada nanocompuesto ($\sim 100\mu\text{m}$), se observaron todas las muestras en el microscopio óptico (MO) para observar la dispersión de la arcilla y ver los agregados de mayor tamaño a escala micrométrica. Algunas muestras fueron observadas también mediante SEM y mediante TEM.

Aparentemente ambos tipos de arcilla presentan una buena dispersión en las matrices de PEMA (Fig. 5.4a, b) y de ionómero (Fig. 5.4c, d) donde los agregados que se aprecian son todos muy pequeños (de unas pocas micras) y están dispersos homogéneamente en la matriz polimérica.

Ambas arcillas muestran una mala dispersión en la matriz formada por el copolímero de etileno y ácido acrílico (PEAA), ya que se observan agregados de más de $50\mu\text{m}$ (Fig. 5.4e, f). Previamente, otros autores han visto que este tipo de copolímeros dispersaban organoarcillas con un alto grado de exfoliación [13]. En nuestro caso, la razón por la cual se ha observado una gran tendencia a la aglomeración de las arcillas en la matriz de PEAA, puede ser debido al alto contenido en grupos de ácido acrílico (17%) que contiene el grado de

copolímero utilizado, ejerciendo de este modo una mala compatibilización con las organoarcillas.

Los nanocompuestos basados en EVA presentan una distribución homogénea de agregados micrométricos cuando la arcilla es caolinita (Fig. 5.4h), aunque la densidad y concentración de microagregados es mayor que en las matrices de PEMA o ionómero. En el caso de la arcilla montmorillonítica se observan agregados de un mayor tamaño (Fig. 5.4g).



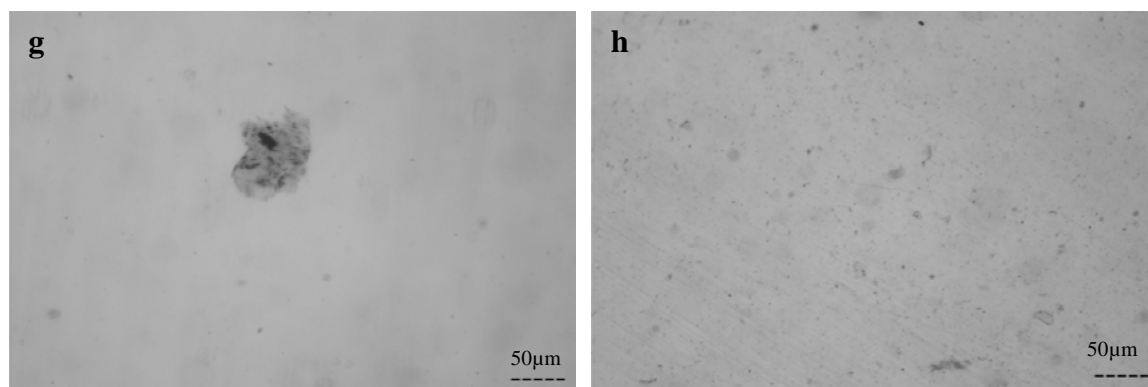


Figura 5.4. Micrografías obtenidas por microscopía óptica. Imágenes obtenidas a 200X. a) PEMA/oMMT, b) PEMA/oK, c) Ionómero/oMMT, d) Ionómero/oK, e) PEAA/oMMT, f) PEAA/oK, g) EVA/oMMT, h) EVA/oK

A partir de las imágenes obtenidas mediante MO se pueden establecer diferencias en las morfologías, aunque no se puede conocer con exactitud el tamaño de los agregados ni tampoco es posible ver morfologías exfoliadas. En este sentido, es posible encontrar diferencias en la morfología de las muestras EVA/oMMT y PEAA/oMMT respecto a lo observado por WAXS: mediante microscopía óptica se observa claramente que la dispersión es mucho peor en la matriz de PEAA. Lo mismo ocurre en el caso de los nanocompuestos de caolinita: los patrones de WAXS son todos muy parecidos, sin embargo, la dispersión de la arcilla es aparentemente mejor en las matrices de PEMA e ionómero.

Los nanocompuestos preparados con las matrices de PEMA y de ionómero, en los cuales se ha observado un mayor grado de afinidad según WAXS y MO, han sido también observados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

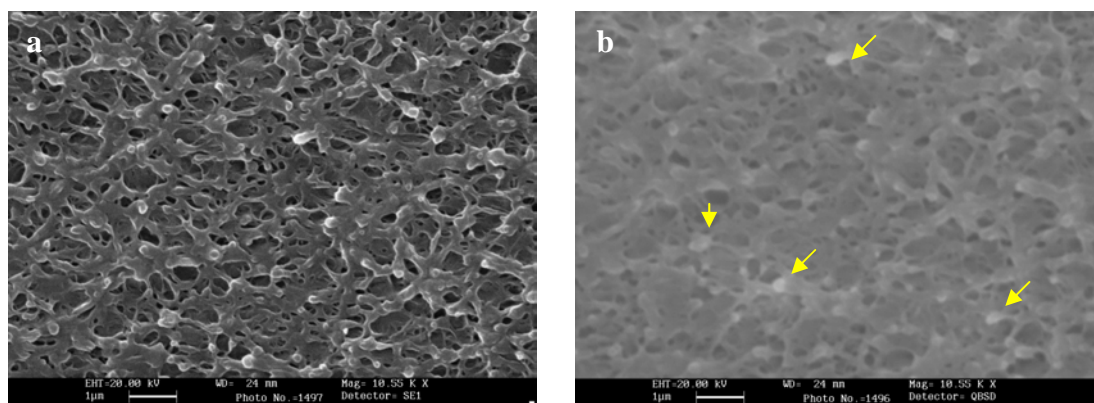


Figura 5.5. Imágenes de SEM del nanocompuesto de PEMA/oMMT: a) detector de electrones secundarios; b) detector de electrones retrodispersados.

La Figura 5.5 representa dos imágenes pertenecientes a la muestra PEMA/oMMT, una observada mediante el detector de electrones secundarios (SE) y la otra mediante el de retrodispersados (QBSD). La montmorillonita se dispersa mayoritariamente en pequeños agregados de menos de una micra, que son poco visibles en la imagen obtenida mediante el detector de electrones secundarios (imagen a) ya que los agregados se encuentran embebidos en una capa de polímero, indicando la existencia de una buena adhesión entre el polímero y la arcilla. Las partículas de arcilla se aprecian mejor en la imagen obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados (imagen b), donde también han sido detectadas mediante microanálisis.

La Figura 5.6 muestra la dispersión de la caolinita en la superficie criofracturada de un nanocompuesto de PEMA/oK. La mayoría de los agregados se observan de perfil, con un espesor en el orden de los nanómetros (<300nm) como indica la escala de la micrografía. Hay agregados de caolinita que se muestran más incrustados en la matriz polimérica (mayor adhesión) y otros agregados que se encuentran más en la superficie (por encima del polímero) debido a la fractura más frágil en nitrógeno líquido que ha sufrido esa zona. Se pueden observar también cavidades alrededor de algunas partículas de arcilla debido probablemente a la volatilización y/o degradación de los modificantes que se han utilizado para tratar la caolinita.

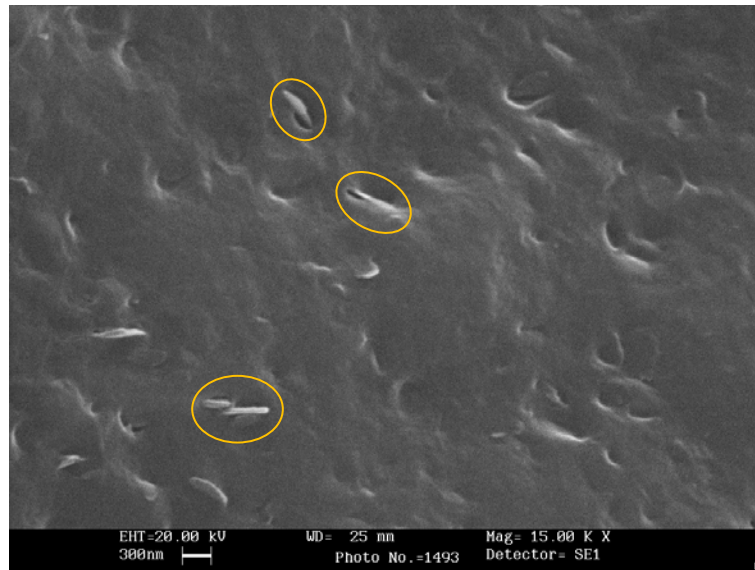
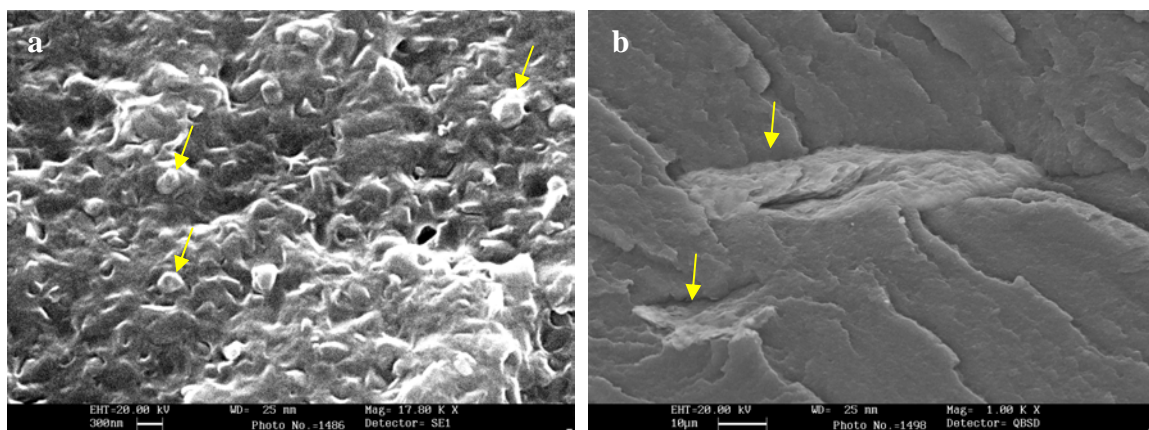


Figura 5.6. Imagen de SEM de un nanocompuesto de PEMA con caolinita.

A modo comparativo, en la Figura 5.7 se muestra la dispersión de ambas arcillas en la matriz de ionómero. Aunque en la muestra Ionómero/oMMT se observa mayoritariamente una dispersión de agregados con un tamaño de menos de 300nm en longitud (Fig. 5.7a), la observación de la muestra mediante electrones retrodispersados permite detectar algunas zonas con agregados de más de 10 μ m (Fig. 5.7b). Las micrografías de la muestra Ionómero/oK presentan partículas de caolinita muy bien dispersas con un espesor de pocas decenas de nanómetros (Fig. 5.7 c, d).



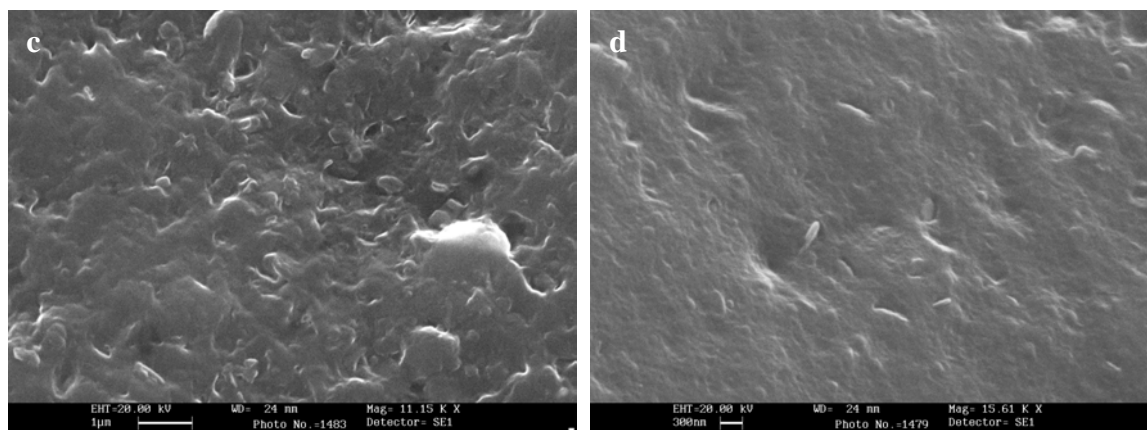


Figura 5.7. Imágenes de SEM de nanocompuestos basados en ionómero con montmorillonita (a,b) y con caolinita (c,d).

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras anteriores (Figura 5.8), indican que la arcilla montmorillonita, en general, alcanza un alto grado de intercalación/exfoliación en la matriz de PEMA. Las líneas más oscuras que aparecen en la Fig. 5.8a representan laminillas de arcilla individuales o pequeños tactoides formados por un número reducido de laminillas (espesor 1-5nm) de aproximadamente 100nm de longitud. Sin embargo, como ya se ha comentado, la exfoliación en dicha muestra no es completa ya que mediante microscopía óptica se observaron agregados de algunas micras. La arcilla montmorillonítica muestra también una exfoliación parcial en la matriz de ionómero a pesar de algunos grandes agregados observados por microscopía óptica o SEM (Fig. 5.8b).

Por otra parte, la arcilla caolinita también presenta una buena dispersión en las matrices de PEMA y de ionómero mostrando una morfología intercalada y parcialmente exfoliada. Las partículas observadas en su sección presentan un espesor de pocos nanómetros, entre 10 y 20nm, y una longitud muy variable.

Por lo tanto, debido a las diferencias en la longitud y espesor de las partículas dispersas de ambos tipos de arcilla, se puede estimar que la relación de aspecto media (longitud/espesor) es mayor en los nanocompuestos con montmorillonita. En el caso de las muestras de caolinita observadas por TEM se puede comprobar que el grado de exfoliación es ligeramente superior en la

matriz de PEMA, en comparación con la de ionómero, donde existen tactoides de mayor número de laminillas.

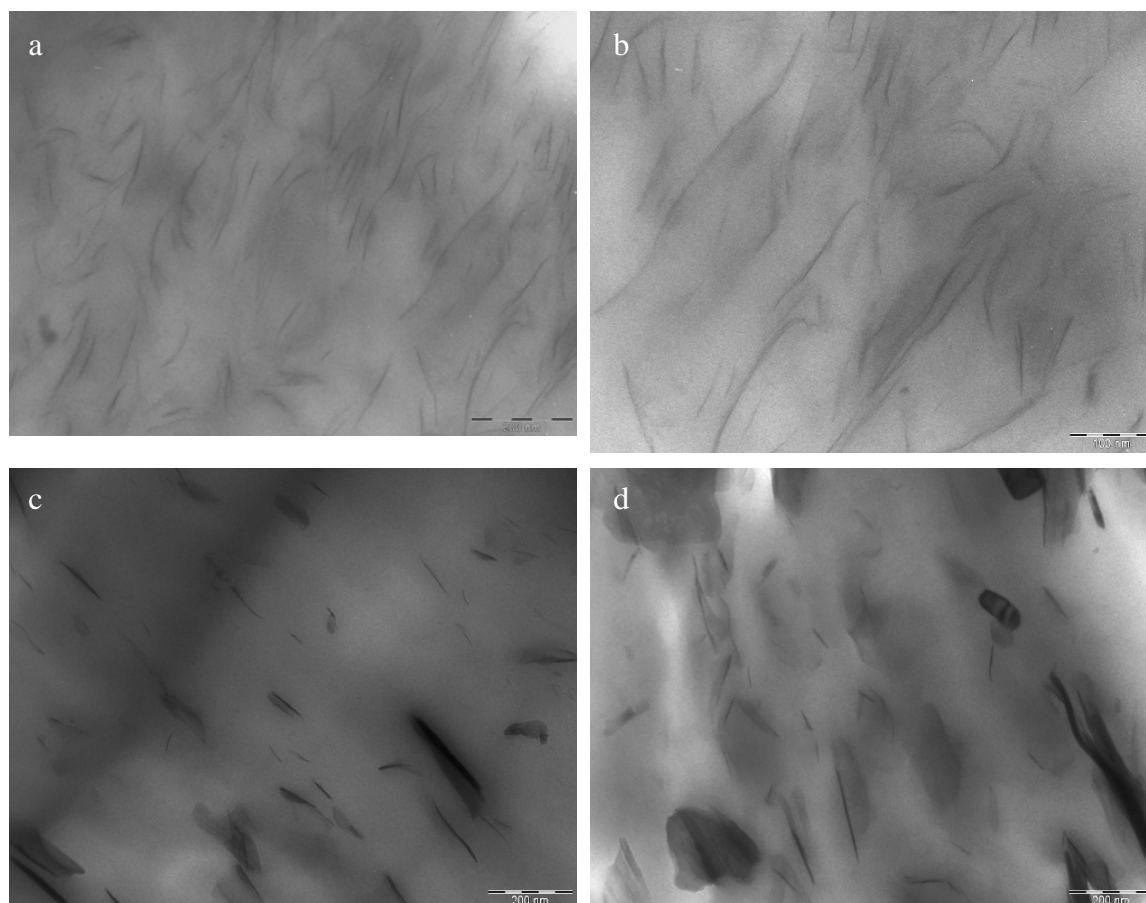


Figura 5.8. Imágenes de TEM: a) PEMA/oMMT (escala 200nm), b) Ionómero/oMMT (escala 100nm), c) PEMA/oK (escala 200nm), d) Ionómero/oK (escala 200nm).

5.4. SELECCIÓN DEL TIPO DE COMPATIBILIZADOR

Con el fin de seleccionar cuál de las matrices será más adecuada para el desarrollo de nanocompuestos de polietileno, se han caracterizado algunas propiedades básicas de estas muestras (mecánicas, térmicas, barrera). No obstante, a partir del estudio morfológico comparativo que se ha realizado para los cuatro tipos de compatibilizadores, se extrae que en los sistemas basados en PEMA e ionómero ambos tipos de arcilla alcanzan un alto grado de exfoliación, en los cuales se prevé unos mejores resultados en las propiedades físicas.

5.4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

A partir de una máquina universal de ensayos, se han realizado ensayos de deformación uniaxial de probetas con forma de halterio extraídas de films de aproximadamente 200 μm , obtenidos por prensado en fundido y mediante enfriamiento en agua (“*quenching*”). A partir de estos ensayos realizados a temperatura ambiente y a una velocidad constante de deformación de 10mm/min se obtuvieron las diferentes curvas de esfuerzo-deformación con las que se calcularon parámetros como el módulo elástico (módulo de Young), esfuerzo de fluencia y, esfuerzo y deformación de rotura.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4. A la vista de estos resultados se observa que todos los nanocompuestos procesados presentan un incremento en la rigidez en comparación con el polímero sin carga.

A partir de las imágenes de TEM de los sistemas formados por PEMA e ionómero se ha podido apreciar que la montmorillonita está dispersada en partículas de una mayor relación de aspecto en comparación con la caolinita. En el caso concreto de los nanocompuestos formados por estas matrices se observa un mayor incremento en las propiedades mecánicas (mejor balance módulo-elongación a rotura) con la arcilla caolinita, contrariamente a lo que uno podría esperar. Este comportamiento puede ser atribuido a un mayor contenido inorgánico en el caso de la organocaolinita (oK), es decir, una mayor relación arcilla/modificador, a una menor concentración de microagregados o también a la diferente adhesión interfacial entre las arcillas y las matrices, siendo más favorable para los sistemas con caolinita.

Tabla 5.4. Resumen de propiedades mecánicas: E (módulo elástico), σ_y (esfuerzo de fluencia), σ_r (esfuerzo de rotura), ϵ_r (deformación de rotura).

<i>Muestra</i>	<i>E</i> (MPa)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	<i>% mejora</i>
PEMA	175 (± 27)	7.0 (± 0.4)	^a	>500	---
PEMA/oMMT	257 (± 41)	9.0 (± 0.4)	^a	>500	47
PEMA/oK	300 (± 31)	9.2 (± 0.5)	^a	>500	71
Ionómero	254 (± 13)	^b	15.4 (± 0.9)	189 (± 52)	---
Ionómero/oMMT	319 (± 30)	^b	16.8 (± 1.0)	152 (± 29)	26
Ionómero/oK	393 (± 24)	^b	17.6 (± 0.2)	168 (± 9)	55
EVA	63 (± 4)	4.2 (± 0.4)	$\geq 11.1(\pm 0.5)^a$	>500	---
EVA/oMMT	115 (± 12)	4.5 (± 0.4)	8.6 (± 0.5)	403 (± 31)	83
EVA/oK	73 (± 5)	3.9 (± 0.3)	$\geq 10.6(\pm 0.3)^a$	>500	16
PEAA	40 (± 2)	^b	$\geq 7.9 (\pm 0.3)^a$	>500	---
PEAA/oMMT	55 (± 3)	^b	5.90 (± 0.8)	367 (± 95)	38
PEAA/oK	47 (± 2)	^b	6.5 (± 0.3)	394 (± 71)	18

^a Se alcanza el límite máximo de estiramiento de la máquina

^b Muestras en las que no se forma cuello

La adición de un 5% de caolinita incrementa el módulo un 71% en la matriz de PEMA y un 55% en el ionómero, mientras que cuando se añade el mismo porcentaje de montmorillonita el aumento en la rigidez es algo inferior: un 47% en el caso del PEMA y un 26% para el ionómero. Según estos resultados se puede observar que para ambos tipos de arcillas, la mejora alcanzada en rigidez es mayor en la matriz de PEMA, puesto que es en esta matriz en la que se ha estimado una mayor relación de aspecto de la arcilla (ver Tabla 5.5). La afinidad entre el PEMA y las arcillas también puede comprobarse por el aumento del esfuerzo de fluencia (σ_y) al añadir la arcilla. Además los nanocompuestos de PEMA, debido a la buena dispersión de ambas arcilla, presentan una elongación a rotura por encima del límite de detección del equipo de medida (>500%). En el caso de los nanocompuestos de ionómero no se han mostrado los valores de σ_y porque no se ha detectado formación de cuello en dichas muestras, en cambio la resistencia a rotura se incrementa ligeramente respecto al ionómero puro como consecuencia del efecto reforzante.

Similares o menores incrementos fueron ya reportados en matrices de polietileno maleado [14, 15]. Aunque en lo que se refiere a matrices basadas en ionómeros se han reportado mejores resultados en propiedades mecánicas. Shah et al. [3] estudiaron la morfología y las propiedades mecánicas de diferentes nanocompuestos basados en arcillas montmorillonitas modificadas y en ionómeros de polietileno-ácido metacrílico parcialmente neutralizados con cationes de litio, sodio o zinc. Se obtuvieron mayores incrementos en las propiedades mecánicas probablemente debido al mayor grado de cizalla alcanzado en la preparación de nanocompuestos mediante extrusión de doble husillo a 190°C y a 280rpm o al mayor grado de orientación de las nanoláminas en las muestras de tracción preparadas por inyección.

En los resultados obtenidos para los sistemas con EVA, se observa que ambos nanocompuestos presentan esfuerzos de fluencia similares al de la matriz sin carga, y los valores del esfuerzo de rotura son menores, posiblemente debido a una baja afinidad entre las arcillas y la matriz de EVA. La adición de montmorillonita provoca un mayor incremento en el módulo respecto al sistema con caolinita y respecto a los sistemas formados por otras matrices, sin embargo, la disminución del esfuerzo de rotura que se produce indica una mala afinidad/interacción entre el polímero y la arcilla. Probablemente, existen agregados de arcilla que actúan como puntos concentradores de tensiones y que son los responsables de que la muestra rompa por debajo de los valores del material puro. En el caso del nanocompuesto EVA/oK se observa un bajo incremento en el valor del módulo, una disminución de σ_y y una mayor elongación a rotura que en el sistema EVA/oMMT.

Finalmente, las muestras basadas en PEAA presentan un ligero incremento en el módulo elástico, sin embargo con la adición de ambas arcillas se obtiene un sistema prácticamente inmisible (pobre dispersión de la arcilla). Los grandes agregados de arcilla observados por MO ejercen un efecto negativo disminuyendo la elongación a rotura de la matriz PEAA. En estas mismas muestras, el esfuerzo de fluencia no ha sido calculado porque no se muestra de manera definida en las curvas de esfuerzo-deformación, sin embargo se observa

que la adición de arcilla provoca una disminución en el esfuerzo de rotura (σ_r) por debajo del valor correspondiente a la matriz sin carga. La reducción en σ_r puede atribuirse a una mala afinidad entre PEAA-arcilla y a la presencia de los grandes agregados que actúan como concentradores de esfuerzos o entallas. El valor de σ_r de la matriz PEAA que aparece en la tabla, corresponde al valor del esfuerzo registrado cuando la máquina alcanza su límite máximo de estiramiento, las muestras de PEAA puro no rompen en las condiciones de ensayo empleadas.

Como se explicará más adelante en el capítulo 6, en la literatura se han utilizado muchos modelos matemáticos para predecir el comportamiento mecánico de compuestos y nanocompuestos. En este capítulo, el módulo elástico de los sistemas de PEMA e ionómero se ha ajustado al modelo micromecánico de Halpin-Tsai (ec. 5.1) [16, 17] para intentar explicar la influencia de la naturaleza de las arcillas caolinita y montmorillonita, y por lo tanto, del diferente mecanismo de modificación. Asimismo, este modelo ha sido ampliamente utilizado en la literatura para predecir la relación de aspecto en nanocompuestos polímero/arcilla [8, 18-20].

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \right] \quad \text{ec. (5.1)}$$

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad \text{ec. (5.2)}$$

$$\zeta = 2 (L/W) \quad \text{ec. (5.3)}$$

Donde E_c es el módulo elástico del compuesto, E_m es el módulo elástico de la matriz, ϕ_m es la fracción volumétrica inorgánica de arcilla, η es un factor geométrico que viene dado por la ec. (5.2) y que depende a su vez del factor de forma ζ (relacionado con la relación de aspecto), E_f es el módulo elástico de la arcilla y L/W es la relación de aspecto de las partículas de arcilla dispersas en la matriz polimérica.

En la Figura 5.9 se han representado los valores experimentales del módulo elástico relativo (E_c/E_m) respecto a la fracción volumétrica inorgánica (ϕ_f). Los valores experimentales son comparados con las rectas teóricas calculadas a partir de la ecuación de Halpin Tsai para diferentes relaciones de aspecto (L/W). Los valores experimentales se ajustan bien para rectas con diferentes L/W dependiente del tipo de matriz y del tipo de arcilla. Los valores de L/W predichos por el modelo para cada uno de los nanocompuestos de PEMA e ionómero se resumen en la Tabla 5.5, donde también se comparan con las relaciones de aspecto estimadas a partir de las imágenes de TEM. Los valores teóricos de los nanocompuestos con caolinita se encuentran en el rango de valores experimentalmente estimados. Sin embargo, los valores de L/W estimados para las muestras con montmorillonita son inferiores a los valores experimentales.

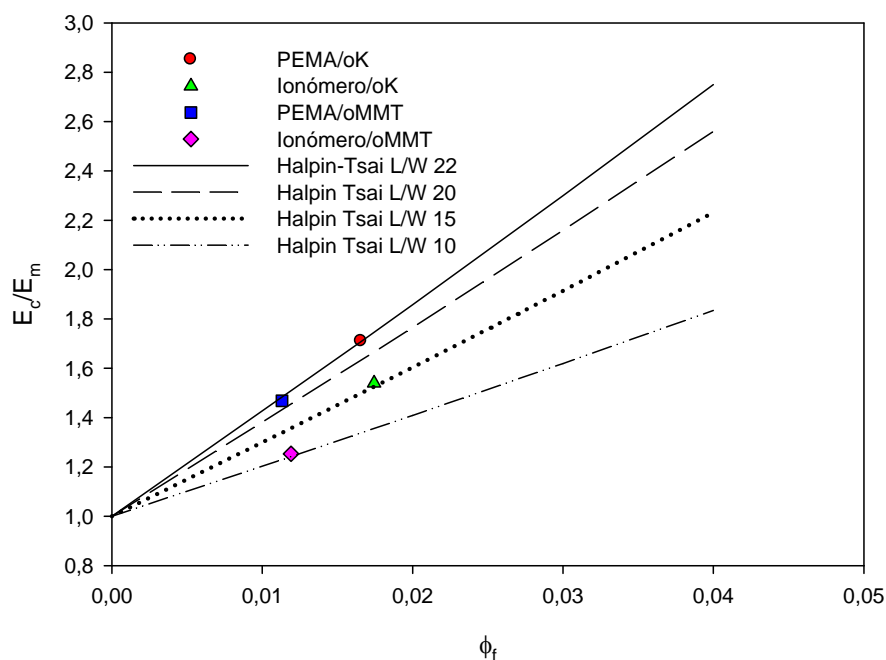


Figura 5.9. Módulo elástico relativo (E_c/E_m) y rectas teóricas predichas por el modelo de Halpin Tsai para diferentes relaciones de aspecto L/W .

Tabla 5.5. Relaciones de aspecto (L/W) medidas mediante TEM, mediante el modelo mecánico de Halpin-Tsai y mediante el modelo de permeabilidad de Nielsen.

<i>Sistema</i>	<i>L/W (TEM)</i>	<i>L/W (Halpin-Tsai)</i>	<i>L/W (Nielsen)</i>
PEMA/oK	20-30	22	20
Ionómero/oK	4-20	15	12
PEMA/oMMT	30-60	20	60
Ionómero/oMMT	20-50	10	35

El modelo de Halpin Tsai asume que existe una completa adhesión entre la matriz y la arcilla, considera que las partículas están orientadas en una única dirección y asume una distribución homogénea de la carga en la matriz. Según los resultados obtenidos a partir del modelizado, la caolinita puede estar mejor adherida a las matrices de PEMA e ionómero y mejor orientada en la dirección de tracción. La mayor adhesión entre las matrices de PEMA e ionómero y la arcilla caolinita puede deberse a su estructura y a la menor fracción de modificador orgánico utilizado.

5.4.2. PROPIEDADES TÉRMICAS

5.4.2.1. Estudio de la cristalinidad

Con la finalidad de determinar el efecto de la arcilla en la cristalinidad del material y en las temperaturas de fusión y cristalización, se han realizado ensayos en un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Los valores de las temperaturas y las entalpías correspondientes a las etapas de fusión y de cristalización se recogen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Temperaturas y entalpías de fusión-cristalización obtenidas por DSC.

Muestra	T_c (°C)		T_f (°C)		ΔH_c (J/g)		ΔH_f (J/g)	
PEMA	99.3		119.7		-79.8		83.2	
PEMA/oMMT	102.9		120.0		-80.0		87.4	
PEMA/oK	103.3		120.4		-81.5		89.1	
Ionómero	63.6	----	92.4	194.4	-40.6	----	48.9	4.2
Ionómero/oMMT	69.3	162.6	92.7	189.0	-46.3	-2.2	53.3	1.2
Ionómero/oK	70.3	146.3	92.0	194.0	-46.9	-3.3	51.4	1.98
EVA	77.9		97.0		-52.2		47.4	
EVA/oMMT	78.3		97.0		-53.0		47.3	
EVA/oK	78.3		97.0		-50.6		47.9	
PEAA	77.9		97.0		-37.4		32.8	
PEAA/oMMT	79.3		97.7		-35.6		32.6	
PEAA/oK	79.6		98.0		-33.7		32.7	

En los nanocompuestos formados por las matrices de PEMA (Fig. 5.10) y de ionómero (Fig. 5.11) se observa un incremento en la temperatura de cristalización (T_c) y en las entalpías de fusión-cristalización (ΔH_f , ΔH_c) con respecto a las matrices sin carga. Esto puede sugerir un efecto nucleante de las arcillas en dichas matrices y un ligero incremento en la cristalinidad. El efecto nucleante de arcillas montmorilloníticas en matrices de polietileno maleado ha sido también anteriormente reportado por otros autores [14].

El sistema PEMA/oK presenta ligeramente mayores valores de T_c y de entalpías de fusión-cristalización que el sistema PEMA/oMMT, efecto que puede producirse por una mayor afinidad entre PEMA y oK como predice el modelo micromecánico. Asimismo, el aumento de las entalpías de cristalización de los nanocompuestos (ΔH_c), respecto a las matrices puras nos indican que existe una buena interacción entre ambos componentes, y que gracias a la buena dispersión de la arcilla no existe impedimento al doblamiento de las cadenas poliméricas cuando éstas empiezan a formar cristales. Respecto a la temperatura de fusión (T_f) se observa que no existen variaciones significativas en las muestras de PEMA.

En el caso del ionómero y los nanocompuestos formados por éste es posible observar dos picos de fusión; el más intenso perteneciente a la fusión de las cadenas de etileno con los grupos de ácido metacrílico y el segundo pico, de menor intensidad, se asocia a la fusión de la fracción cristalina de poliamida 6 que contiene el grado de ionómero (Surlyn) utilizado. En lo que se refiere a la cristalización del ionómero, este cristaliza formando un solo pico a 63.6°C. En cambio, en los nanocompuestos aparecen dos picos de cristalización: el más intenso perteneciente a la fracción de copolímero de etileno y el segundo (menos intenso) puede deberse al efecto nucleante que ejercen las laminillas de arcillas sobre las cadenas de poliamida 6. De la posición de los dos picos de cristalización (ver Figura 5.11) se deduce que el efecto nucleante de ambas arcillas sobre las cadenas del copolímero de etileno es similar, en cambio el efecto nucleante sobre las cadenas de poliamida es mayor en la montmorillonita como se observa por el desplazamiento de la T_c del segundo pico a temperaturas más elevadas. Como consecuencia del efecto nucleante observado en los nanocompuestos, se observa una mayor entalpía de fusión global.

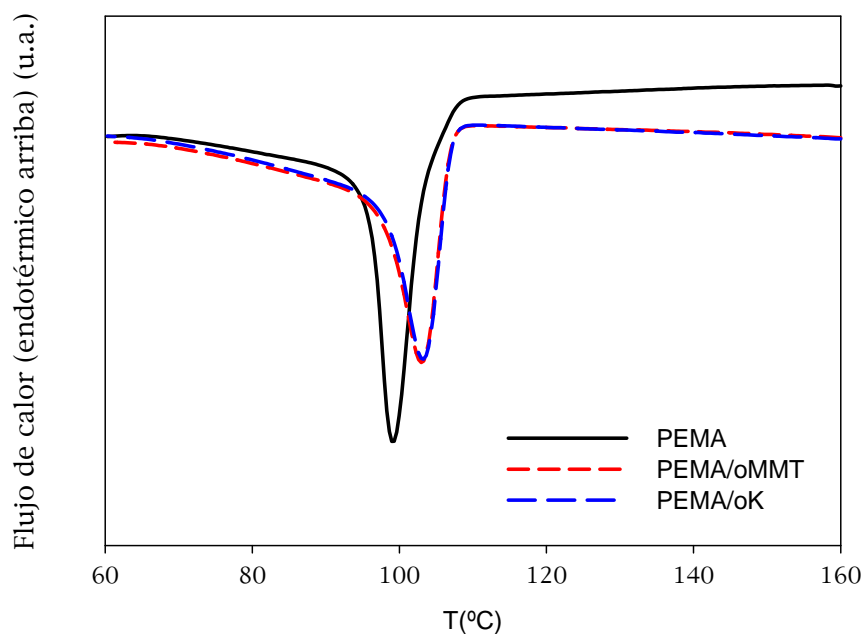


Figura 5.10. Curvas de cristalización de los nanocompuestos de PEMA.

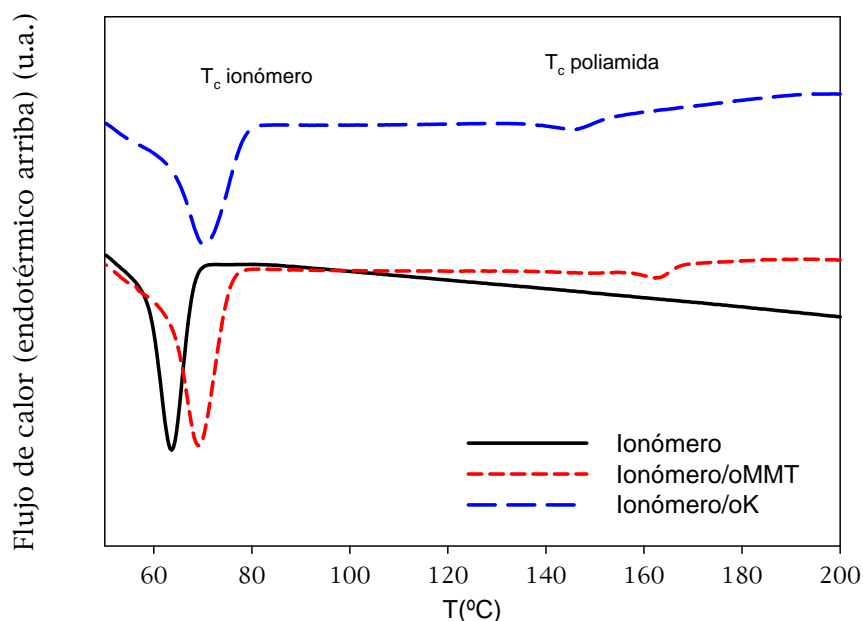


Figura 5.11. Curvas de cristalización de los nanocompuestos de ionómero

En los nanocompuestos de EVA y PEAA no se observan variaciones en la temperatura y entalpía de fusión. Las temperaturas de cristalización prácticamente no se alteran y las entalpías de cristalización tienden a disminuir respecto al valor de la matriz pura. Esto vuelve a demostrar la menor afinidad que existe entre estas matrices y las arcillas utilizadas.

5.4.2.2. Estudio de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los nanocompuestos ha sido estudiada realizando ensayos de TGA en una atmósfera inerte de argón y en una atmósfera de aire. La Tabla 5.7 muestra las temperaturas de degradación de los nanocompuestos y de los polímeros puros en las dos atmósferas. Como temperatura de degradación se ha tomado $T_{0.5}$, que indica la temperatura a la que se ha perdido el 50% de la masa inicial del polímero.

Tabla 5.7. Temperaturas de degradación de nanocompuestos obtenidas por TGA (argón y aire).

Muestra	<i>T</i>₅₀ (°C) en argón	<i>T</i>₅₀ (°C) en aire
PEMA	471.0	395.6
PEMA/oMMT	457.2	426.0
PEMA/oK	473.2	408.6
Ionómero	463.0	428.3
Ionómero/oMMT	464.9	445.3
Ionómero/oK	464.6	432.6
EVA	467.7	402.3
EVA/oMMT	452.2	430.3
EVA/oK	467.9	428.3
PEAA	454.6	363.0
PEAA/oMMT	464.3	423.6
PEAA/oK	466.9	402.0

La adición de ambas arcillas provoca un retardo en la degradación de las matrices poliméricas en condiciones termo-oxidativas (ensayos en aire). En estas condiciones, la arcilla ejerce un efecto barrera a la difusión del oxígeno del aire y a la difusión hacia el exterior de los productos volátiles que se producen como consecuencia de la degradación de la muestra [21]. Gracias a este efecto barrera se produce también una protección térmica que retrasa la degradación de la muestra. El retardo en la degradación es superior en los nanocompuestos con montmorillonita, lo cual puede relacionarse con la mayor relación de aspecto de las partículas de montmorillonita tal y como se ha estimado mediante TEM (ver Tabla 5.5). En la Figura 5.12 se han representado las curvas de pérdida de masa de los nanocompuestos en los ensayos de TGA realizados en atmósfera de aire.

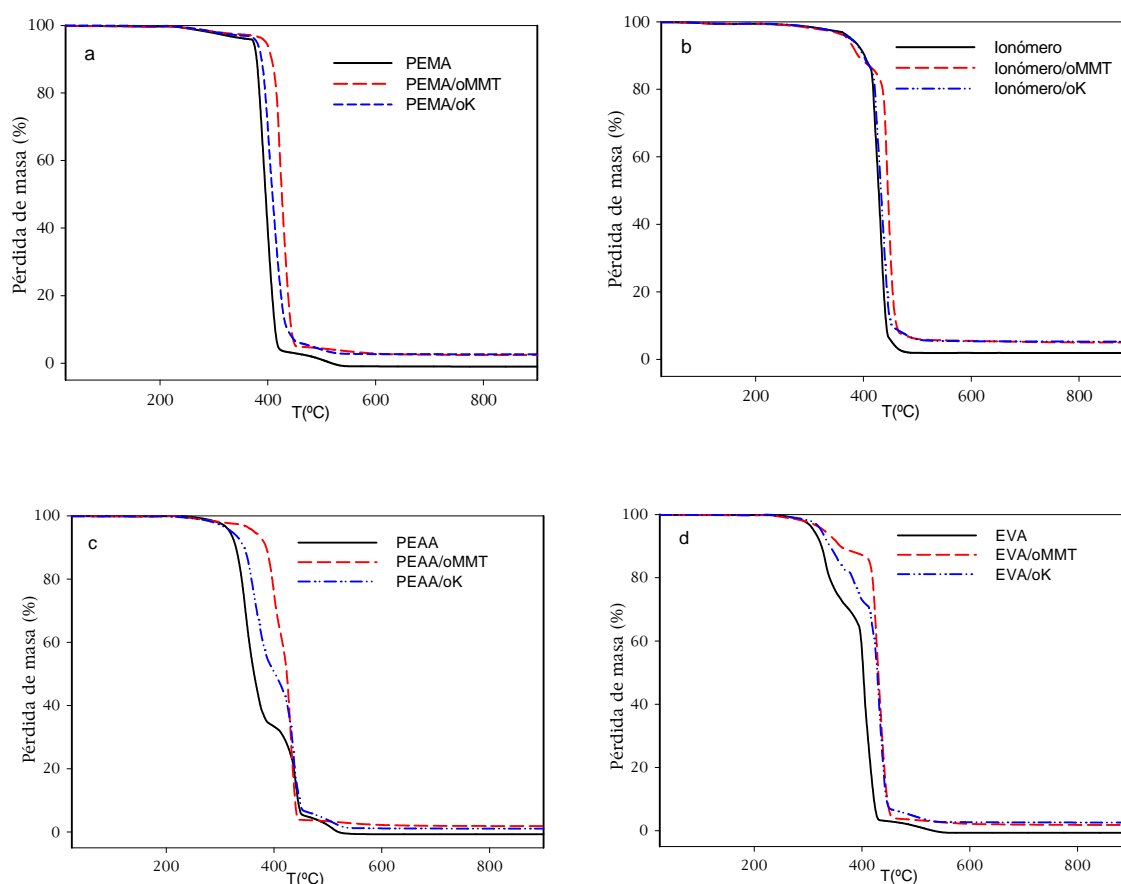


Figura 5.12. Curvas de la pérdida de masa obtenidas en ensayos de TGA realizados en aire: a) nanocompuestos de PEMA; b) nanocompuestos de ionómero; c) nanocompuestos de PEAA; d) nanocompuestos de EVA.

Respecto a la estabilidad térmica en atmósfera inerte (ensayos en argón) se puede observar que en las matrices de PEMA y de EVA disminuye con la adición de montmorillonita. Esto podría deberse a la modificación de la oMMT con sales de amonio las cuales se degradan a través del proceso de eliminación de Hoffman o de una reacción de sustitución nucleofílica, y aceleran la degradación de la matriz polimérica [21]. Como se explicó en el capítulo 4, la degradación de las sales de amonio cuaternarias puede dar lugar a α -olefinas, aminas terciarias, cloroalcanos y agua. Estos productos que se disuelven en la matriz polimérica pueden sufrir reacciones secundarias para seguir degradándose o para degradar las cadenas poliméricas. En cambio en el caso de las matrices de Ionómero y de PEAA, no se observa dicha aceleración porque los grupos de ácido carboxílico son más estables a la reacción con los productos de degradación de la arcilla.

Los nanocompuestos de caolinita presentan una estabilidad térmica similar a la del polietileno. Esto puede deberse a que la cantidad de modificante utilizada para modificar la arcilla caolinita es muy inferior a la de montmorillonita, no ejerciendo por tanto un efecto catalítico de la degradación del polietileno.

5.4.3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio morfológico así como en las propiedades mecánicas y térmicas, se extrae que ambas nanoarcillas presentan una mayor interacción con las matrices de PEMA e ionómero.

Por ello, y debido a que la permeabilidad a gases es una propiedad de interés en matrices de tipo poliolefínico, se ha medido la velocidad de transmisión a oxígeno de los nanocompuestos de PEMA y ionómero ya que fueron las muestras con una mejor relación estructura-propiedades. Los valores de la permeabilidad a oxígeno se muestran en la Figura 5.13. Se puede observar una reducción en la permeabilidad para el porcentaje de arcilla utilizado. El mejor comportamiento se produce para el sistema PEMA/oMMT con una reducción en la permeabilidad del 27.3% respecto a la matriz PEMA. Los resultados indican un mejor comportamiento de la arcilla de tipo montmorillonítico, lo cual puede deberse a la mayor relación de aspecto de este tipo de arcilla tal y como se detectó mediante TEM.

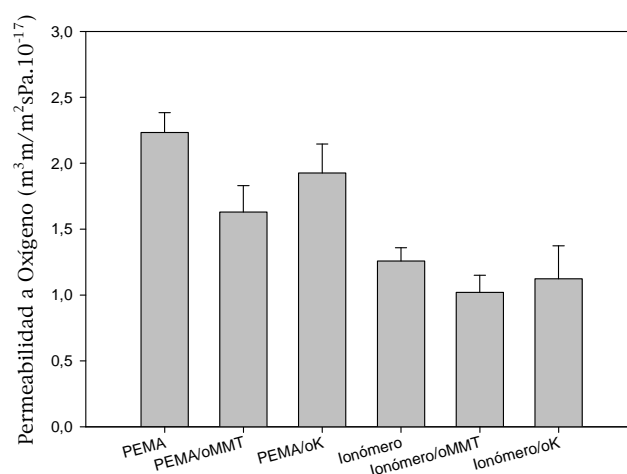


Figura 5.13. Valores de permeabilidad a oxígeno.

Es importante tener en cuenta que las medidas realizadas se han tomado sobre películas obtenidas por prensado en fundido donde no existe una orientación preferencial de las laminillas de arcilla y donde la homogeneidad del material no es tan buena como en películas extruidas. Las variaciones en el espesor de la muestra, así como la presencia de pequeños poros de aire atrapado, pueden dar lugar a errores en los resultados.

El modelo de Nielsen, expresado por la ecuación 5.4, es a menudo utilizado para predecir el efecto barrera de láminas de arcilla que se encuentran homogéneamente dispersas en una matriz polimérica y alineadas en la dirección perpendicular a la dirección de transporte de las moléculas de permeante [12, 22].

$$\frac{P_s}{P_m} = \frac{1 - \phi_f}{1 + (L/2W)\phi_f} \quad \text{ec. (5.4)}$$

Donde P_s es la permeabilidad del nanocompuesto, P_m es la permeabilidad de la matriz, ϕ_f es la fracción volumétrica de arcilla y L/W es la relación de aspecto.

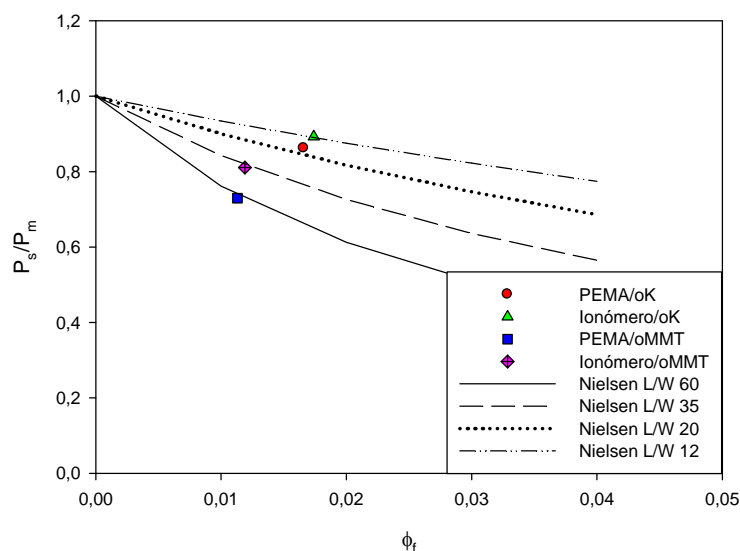


Figura 5.14. Valores de permeabilidad relativa (P_s/P_m) obtenidos experimentalmente y curvas calculadas según modelo de Nielsen para diferentes relaciones de aspecto.

En la Figura 5.14 se ha representado los valores de P_s/P_m experimentales y las diferentes curvas calculadas a partir del modelo de Nielsen para diferentes

relaciones de aspecto. Los valores de permeabilidad relativa se ajustan a valores de L/W entre 12 y 60, siendo los mayores valores para sistemas con oMMT. Los valores de L/W predichos se encuentran dentro del rango estimado según TEM (ver Tabla 5.5), incluso aún cuando los nanocompuestos de PEMA e ionómero no cumplen todas las suposiciones establecidas para el modelo utilizado. Por lo tanto los mayores valores de L/W calculados en los sistemas con montmorillonita pueden explicar las mayores reducciones conseguidas en la permeabilidad a oxígeno de los nanocompuestos con esta arcilla.

5.5. CONCLUSIONES

A partir del estudio morfológico llevado a cabo con nanocompuestos obtenidos mediante cuatro tipos de compatibilizadores poliolefínicos (PEMA, PEAA, ionómero, EVA) y dos tipos de arcillas organomodificadas (montmorillonita y caolinita), se puede concluir que las matrices de PEMA y de ionómero son más efectivas para dispersar ambas organoarcillas y que presentan mejor comportamiento en propiedades mecánicas, térmicas y barrera bajo las condiciones empleadas en este estudio. En particular, el polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEMA), es la matriz polimérica en la que se consigue el mayor nivel de exfoliación.

La arcilla montmorillonita consigue incrementar en mayor grado la temperatura de degradación termo-oxidativa y la barrera a oxígeno gracias a la mayor relación de aspecto de las laminillas de arcilla dispersas. En cambio, la caolinita aquí utilizada presenta un mejor comportamiento para incrementar las propiedades mecánicas ya que podría tener una mayor interacción en la interfase polímero-arcilla tal y como predice la aplicación del modelo teórico de Halpin-Tsai.

Las matrices de PEMA e ionómero podrían ser dos buenos sistemas compatibilizantes para favorecer la dispersión de arcillas en matrices apolares como las poliolefinas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, *Polymer*, **46** (2005) 8202
2. G.D. Liang, J.T. Xu, S.P. Bao, W.B. Xu, *Polyethylene maleic anhydride grafted polyethylene organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties*, *Journal of Applied Polymer Science*, **91** (2004) 3974
3. R.K. Shah, D.R. Paul, *Comparison of nanocomposites prepared from sodium, zinc, and lithium ionomers of ethylene/methacrylic acid copolymers*, *Macromolecules*, **39** (2006) 3327
4. L. Cui, X.Y. Ma, D.R. Paul, *Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays*, *Polymer*, **48** (2007) 6325
5. P. Magagnini, S. Filippi, C. Marazzato, F.P. La Mantia, L.I. Minkova, *Morphology of nanocomposites from ethylene-acrylic acid copolymers*, *E-Polymers*, (2005)
6. M.D. Read, L. Liu, J.D. Harris, R.R. Sanson, *The development of structure in a melt blended polypropylene organoclay nanocomposite*, *ANTEC 2004* 1882
7. S. Hotta, D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, *Polymer*, **45** (2004) 7639
8. A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C.W. Macosko, M. Tsapatsis, *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties*, *European Polymer Journal*, **43** (2007) 3737
9. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, I.J. Chung, *Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites*, *Polymer*, **42** (2001) 9819
10. S. Filippi, C. Marazzato, P. Magagnini, L. Minkova, N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, *Organoclay nanocomposites from ethylene-acrylic acid copolymers*, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291** (2006) 1208
11. Y. Gao, N.R. Choudhury, N. Dutta, *Ionomer-clay nanocomposites via melt processing*, *Journal of Polymer Engineering*, **26** (2006) 853
12. M.D. Sanchez-Garcia, E. Gimenez, J.M. Lagaron, *Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly(3-hydroxybutyrate) and layered silicates*, *Journal of Applied Polymer Science*, **108** (2008) 2787
13. S. Filippi, E. Mameli, C. Marazzato, P. Magagnini, *Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of poly(ethylene-co-acrylic acid)/organoclay nanocomposites*, *European Polymer Journal*, **43** (2007) 1645

14. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, *Polymer*, **43** (2002) 5483
15. K.H. Wang, C.M. Koo, I.J. Chung, *Physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite blown films*, *Journal of Applied Polymer Science*, **89** (2003) 2131
16. J.C. Halpin, *Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites*, *Journal of Composite Materials*, **3** (1969) 732
17. J.C. Halpin, J.L. Kardos, *Halpin-Tsai Equations - Review*, *Polymer Engineering and Science*, **16** (1976) 344
18. T.D. Fornes, D.R. Paul, *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*, *Polymer*, **44** (2003) 4993
19. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, *Polymer*, **46** (2005) 1653
20. Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, *Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films*, *Polymer Engineering and Science*, **47** (2007) 1101
21. R.K. Shah, D.R. Paul, *Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites*, *Polymer*, **47** (2006) 4075
22. L.E. Nielsen, *Models for the Pemeability of Filled Polymer Systems*, *Journal of Macromolecular Science*, A1, **5** (1967) 929

CAPÍTULO 6

NANOCOMPUESTOS DE LDPE DESARROLLADOS MEDIANTE MASTERBATCH

6.1. INTRODUCCIÓN

En los dos capítulos anteriores se observó que arcillas de tipo montmorillonítico o caolinítico modificadas orgánicamente y añadidas en polvo directamente sobre el polímero se dispersaban de manera homogénea en matrices de cadena poliolefínica como el LDPE, aunque sólo se conseguía una morfología con un alto grado de exfoliación en el caso de utilizar matrices que incorporaban grupos polares en su estructura (p.e. polietileno maleado o ionómero).

La utilización directa en polvo de arcillas organomodificadas así como de compatibilizadores puede ocasionar algunos inconvenientes. Por una parte, los agentes compatibilizantes encarecen el producto final además de que pueden afectar algunas de las propiedades iniciales del polímero base (cristalinidad, rigidez, permeabilidad, etc). Por otra parte, el uso de algunas arcillas modificadas orgánicamente presenta incompatibilidades con algunas aplicaciones (ej. contacto alimentario), problemas de degradación a elevadas temperaturas y/o elevados tiempos de residencia durante la fase de mezclado en fundido y falta de una buena compatibilidad con la matriz. En el caso de la caolinita (para el grado experimental utilizado), se observó que tras su mezclado con LDPE se producía una pérdida de modificación y el exceso de modificantes dispersos en la matriz polimérica producían un menor incremento en las propiedades mecánicas del LDPE.

En colaboración con la empresa NanoBioMatters, S.L. (Valencia) se han desarrollado nuevos *masterbatches* basados en un polietileno de baja densidad y arcillas de tipo caolinítico y montmorillonítico con el objetivo de minimizar los inconvenientes anteriormente citados. Tanto la composición como el procedimiento utilizado en la preparación de los *masterbatches* no se encuentra descrito en esta tesis ya que forma parte de una solicitud de patente (*nº solicitud de patente=2008 02035, Título: Materiales nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades mecánicas y barrera mejoradas y procedimiento para su obtención*).

En este capítulo se presentan resultados obtenidos en nanocompuestos de LDPE preparados por mezclado en fundido a partir de la dilución directa de un *masterbatch*, sin la adición posterior de compatibilizantes al sistema en fundido. Como es sabido, el uso de *masterbatches* para el desarrollo de nanocompuestos de poliolefinas ya ha sido reportado anteriormente, pero en todos los casos se han utilizado arcillas de tipo bentonita (montmorillonitas) [1-4]. En este capítulo se compararán los sistemas desarrollados a partir de la utilización de *masterbatches* de montmorillonita y caolinita. En el caso de la caolinita se comparará también la influencia del método utilizado para adicionar la arcilla (polvo o *masterbatch*) en la morfología y en las propiedades finales del polietileno.

A continuación se detallan en una tabla los materiales utilizados en este capítulo.

Tabla 6.1. Resumen de materiales utilizados.

<i>Descripción material</i>	<i>Abreviación</i>	<i>Nombre comercial</i>
Polietileno de baja densidad	LDPE	Alcudia® PE 015
<i>Masterbatch</i> de base montmorillonita	MB-MMT	Nanobioter® AE435
<i>Masterbatch</i> de base caolinita	MB-K	Nanobioter® D240B
Caolinita comercial	K	Nanobioter® D0

Las muestras estudiadas en este capítulo se indican en la Tabla 6.2. Para comparar las propiedades de estos nanocompuestos con los obtenidos también en el capítulo 4, se han preparado por mezclado en fundido mezclas con aproximadamente un 7% de contenido en arcilla a partir de la dilución en LDPE de los concentrados o *masterbatches* (~20% en arcilla). En el caso de la muestra preparada directamente mezclando el polietileno y la caolinita, también se añadió un 7% en peso de esta arcilla. Las condiciones de mezclado en fundido utilizadas para obtener las muestras han sido las mismas que las empleadas para los nanocompuestos de LDPE en el capítulo 4 (ver apartado 4.2).

Tabla 6.2. Resumen de muestras mezcladas.

Muestra	% arcilla	Método adición
LDPE	----	----
LDPE/MB-MMT	7	<i>Masterbatch</i>
LDPE/MB-K	7	<i>Masterbatch</i>
LDPE/K	7	Polvo

A partir de las mezclas realizadas se ha realizado un estudio morfológico (WAXS, SEM, TEM), así como una caracterización térmica (DSC, TGA) y mecánica (ensayos de tracción, DMA) de los sistemas LDPE/MB-MMT, LDPE/MB-K y LDPE/K. El efecto de ambos tipos de arcillas en la permeabilidad al oxígeno también ha sido analizado.

El estudio realizado en este capítulo tiene dos finalidades diferentes:

- a) Analizar las diferencias en la dispersión y en el nivel de mejora de propiedades de nanocompuestos de LDPE según la naturaleza de la arcilla contenida en dos *masterbatches* diferentes.
- b) Estudiar la influencia del método de incorporación de la caolinita (polvo sin modificación orgánica o incorporada mediante un tratamiento y metodología patentada en un *masterbatch*) en el estado de dispersión de la arcilla y en las propiedades finales obtenidas.

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio serán comparados con los obtenidos a partir de la adición directa de arcillas modificadas orgánicamente (capítulo 4).

En la última parte de este capítulo se realizará un estudio de la influencia del contenido en arcilla en las propiedades mecánicas del polietileno y se aplicarán varias ecuaciones matemáticas para modelizar la variación en el módulo elástico.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

En este apartado se pretende destacar las principales características de las arcillas que se han utilizado para la preparación de los masterbatches. Estas son: arcilla montmorillonítica Nanobioter[®] AEO y arcilla caolinítica Nanobioter[®] D0.

6.2.1. ARCILLA MONTMORILLONITA NATURAL (NANOBIOTER[®] AEO)

La arcilla Nanobioter[®] AEO es una arcilla de tipo montmorillonítico, suministrada por NanoBioMatters, S.L., que no se encuentra modificada orgánicamente. Los picos más intensos que aparecen en el difractograma de la Figura 6.1 corresponden a este filosilicato laminar. El pico basal de la montmorillonita, (001), difracta a 6.4° (2θ) y su espaciado basal es aproximadamente 1.4nm. En el difractograma también se pueden observar otros picos de la montmorillonita como el perteneciente al plano (110) o el perteneciente al (003).

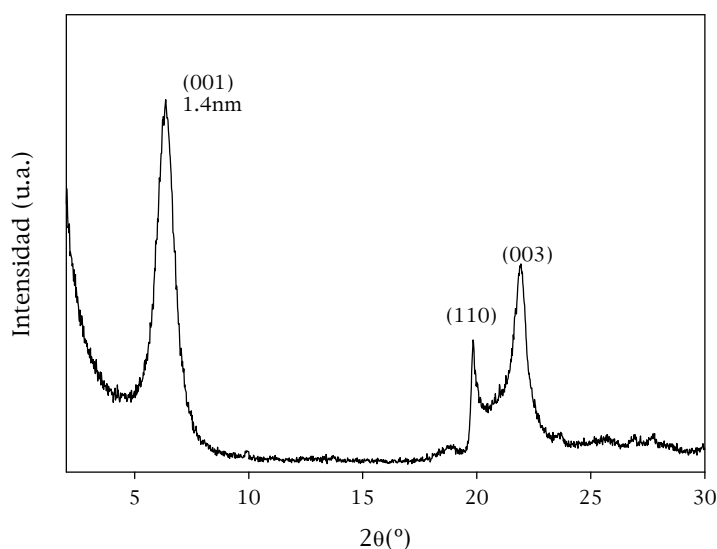


Figura 6.1. Patrón de WAXS de la montmorillonita Nanobioter[®] AEO.

La Figura 6.2 muestra la curva de pérdida de masa de esta arcilla, obtenida por TGA. La primera caída de masa en la curva empieza aproximadamente a

55°C y se debe a la eliminación de agua retenida por la arcilla, aproximadamente un 3% de la masa inicial. La segunda caída de masa, que empieza en torno a 455°C, se debe a la pérdida de materia orgánica y a la deshidroxilación de la arcilla (10% de pérdida de masa).

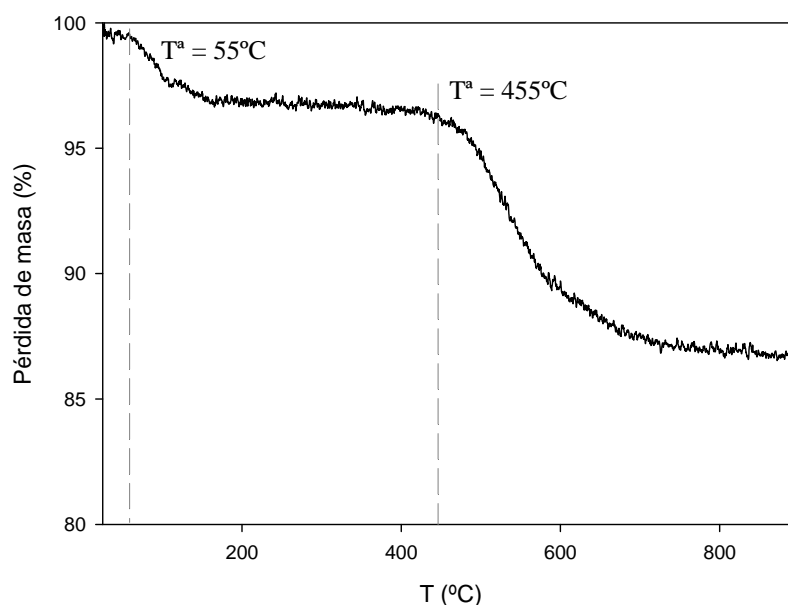


Figure 6.2. Curva de TGA de la montmorillonita Nanobioter® AEO

La distribución de tamaño de partícula realizada a este tipo de arcilla muestra un $d_{90}=5.30\mu\text{m}$ y un $d_{50}=1.25\mu\text{m}$.

6.2.2. ARCILLA CAOLINITA NATURAL (NANOBIOTER® DO)

La arcilla Nanobioter® DO es una arcilla comercial, suministrada por NanoBioMatters S.L., no modificada orgánicamente y en la que coexisten principalmente tres minerales diferentes: la caolinita, la illita y el cuarzo (siendo los dos últimos dos impurezas), aunque la caolinita es el componente mayoritario como lo demuestra el patrón de difracción de rayos-X (Figura 6.3) y el análisis de fluorescencia de rayos-X (FRX) que se ha realizado. En el difractograma se presentan los principales picos de difracción de estos minerales. El pico basal de la caolinita, el (001), se sitúa en un ángulo de $12.4^\circ(2\theta)$ y corresponde a un espaciado basal de 0.72nm.

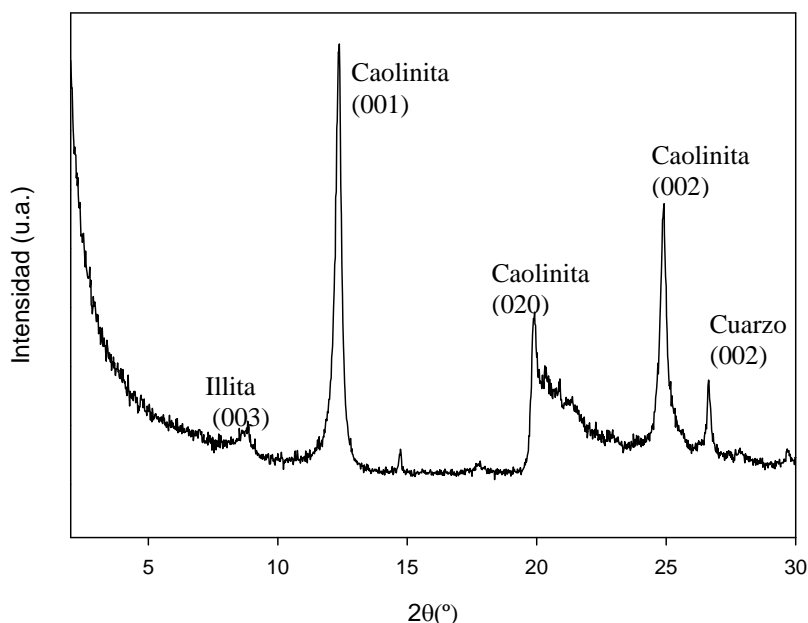


Figura 6.3. Patrón de WAXS de la caolinita natural Nanobioter® D0.

Mediante un ensayo de FRX es posible determinar la composición química de la muestra en forma de porcentaje en masa de los principales óxidos presentes. La Tabla 6.3 muestra la composición de la arcilla Nanobioter® D0 y el resultado de la pérdida de peso por calcinación (PPC) realizado en un calentamiento rápido (25°C/min) desde temperatura ambiente hasta 1100°C, manteniéndose a esta temperatura durante 45min. Como se puede observar, los principales óxidos presentes son los de silicio y aluminio, confirmando que las fases mayoritarias en las muestras son silicatos. Por otro lado, la presencia de otros óxidos que no están presentes de forma significativa en ninguna de las fases principales de la muestra confirma el hecho de que existen otro tipo de impurezas en la muestra, aunque su concentración es mínima respecto a otras fases mayoritarias.

Si se suman todos los porcentajes referentes a los distintos óxidos, se puede comprobar que el resultado no es exactamente 100%. Esto se debe a que mediante esta técnica se han identificado los óxidos más comunes en este tipo de materiales, pero debido a su origen natural, es posible encontrar otro tipo de

elementos. Asimismo, esta técnica detecta la presencia de óxidos, pero no la de materia orgánica o humedad.

Mediante los resultados obtenidos por WAXS (que aportan información referente a las fases mayoritarias presentes en la arcilla), el análisis por FRX (que aporta la composición de los principales óxidos), y conociendo la composición química de las principales fases, es posible estimar de una manera bastante precisa la composición mineralógica de una muestra de arcilla.

Tabla 6.3. Composición química de la arcilla caolinita mediante FRX.

%	Nanobioter® DO
<i>SiO₂</i>	49.2
<i>Al₂O₃</i>	33
<i>Fe₂O₃</i>	1.17
<i>CaO</i>	0.2
<i>MgO</i>	0.28
<i>Na₂O</i>	0.2
<i>K₂O</i>	1.31
<i>TiO₂</i>	0.84
<i>MnO</i>	<0.01
<i>P₂O₅</i>	0.07
<i>PPC</i>	13.7

En la Tabla 6.4 se ha representado la composición química de las principales fases presentes en una arcilla de tipo caolínico y los porcentajes en peso de los óxidos que las forman. También se muestra en dicha tabla su pérdida por calcinación. La illita es el nombre general con que se denominan los materiales de tipo micáceo presentes en las arcillas. Estos materiales contienen un elevado grado de impurezas, cosa que hace muy difícil la determinación de su composición química exacta [5]. Por ello, en este caso se ha asumido que la illita presente en estas arcillas se corresponde con la mica moscovita, siendo así que para realizar los cálculos, se ha considerado como válida la composición química de esta última.

Tabla 6.4. Composición química de las principales fases presentes en una arcilla de tipo caolinítico [5].

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>PPC</i>
Caolinita	2SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2H ₂ O	46.56	39.50		13.95
Illita (Mica moscovita)	6SiO ₂ .3Al ₂ O ₃ .K ₂ O.2H ₂ O	45.26	38.40	11.82	4.52
Cuarzo	SiO ₂	100			

Una vez conocida la composición química media de la muestra y las composiciones químicas correspondientes a cada una de las fases mayoritarias presentes, se procede a distribuir el porcentaje total de óxidos de la muestra entre las fases estimadas. A partir de lo observado por WAXS, se puede desprestigiar la presencia de feldespatos potásicos (ortosas) y esmectitas potásicas, pudiéndose asumir que todo el potasio presente en la muestra se debe al aporte de la illita. Esto dará como resultado un contenido de illita mayor al real, pero relativamente cercano al mismo. A continuación se asocia todo el óxido de aluminio restante a la fase caolinítica y finalmente, el óxido de silicio que queda se asume como cuarzo libre. De esta forma se obtiene la composición mineralógica de la arcilla Nanobioter[®] DO que se detalla en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Composición mineralógica de la arcilla caolinita Nanobioter[®] DO.

<i>Arcilla</i>	<i>Nanobioter[®] DO</i>
Caolinita	72.7%
Illita	10.8%
Cuarzo	10.3%
PPC teórico	10.4%

En la Figura 6.4 se representan las curvas de TGA y de DTG correspondientes a esta arcilla. A temperaturas por encima de 400°C se produce una gran caída en la curva de pérdida de masa que puede ser atribuida a combustión de materia orgánica y a la deshidroxilación de los minerales arcillosos (eliminación de los grupos hidróxilo de la capa octaédrica de la arcilla). Como se observa en la curva de DTG, en esta fase solo se observa un pico, por lo tanto todas las pérdidas se producen en el mismo rango de temperaturas y a la misma velocidad. El

porcentaje de residuo final es aproximadamente un 87% lo cual indica que la arcilla ha perdido 13% de su peso inicial (pérdida por calcinación). Este resultado coincide con el resultado de PPC obtenido mediante FRX.

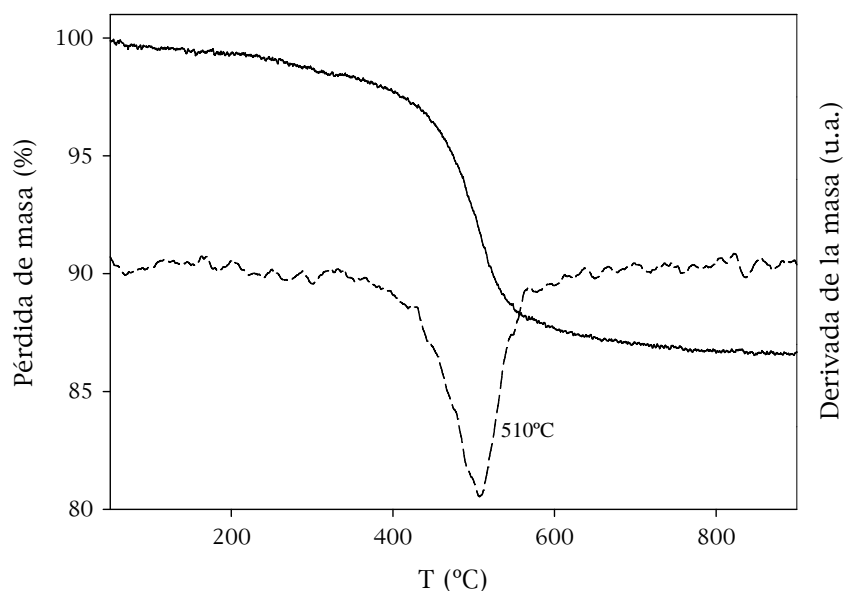


Figura 6.4. Curvas de TGA y DTG de la arcilla caolinita natural.

La distribución de tamaños de partícula realizada ha dado como resultado un $d_{90}= 1.71\mu\text{m}$ y un $d_{50}=0.26\mu\text{m}$. La imagen de SEM de esta caolinita muestra agregados de arcilla formados por varias laminillas de diferentes tamaños (Figura 6.5).

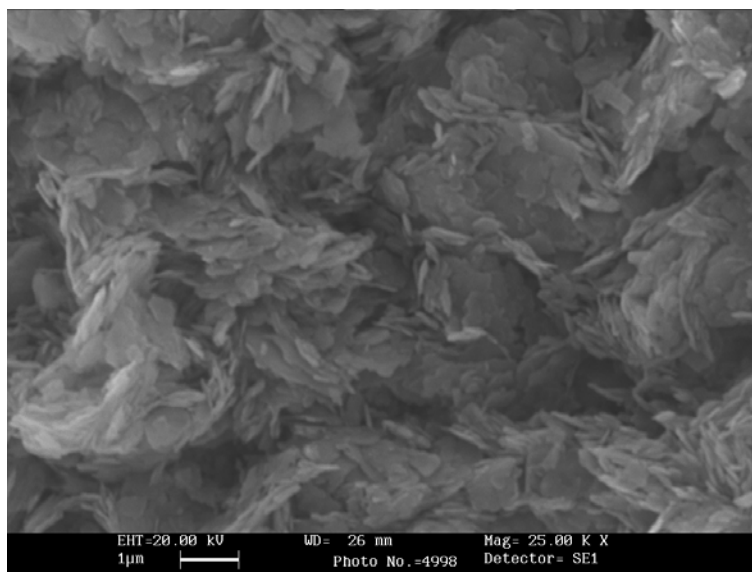


Figura 6.5. Micrografía de SEM de la arcilla caolinita (Nanobioter[®] D0).

6.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LOS SISTEMAS LDPE/MASTERBATCHES

6.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MASTERBATCHES

Los dos masterbatches utilizados se prepararon con aproximadamente un 20% de carga arcillosa, para posteriormente reducir su contenido en arcilla por dilución en una matriz de LDPE. Aunque existen trabajos en los que se han utilizado masterbatches con contenidos de arcilla entre el 30% y el 40% (montmorillonita) [2, 3], en este trabajo se planteó introducir un menor porcentaje de nanocarga para favorecer en mayor grado la dispersión de la arcilla y evitar la formación de grandes estructuras agregadas.

Antes de realizar el estudio morfológico de los sistemas LDPE/masterbatches se ha determinado el espaciado basal y el rango de espesores en el que se encuentran los agregados de arcilla en ambos masterbatches (Tabla 6.6). Los valores de la tabla nos indican una clara diferencia en el estado de la dispersión de las arcillas dentro del masterbatch. El masterbatch con caolinita tiene un espaciado basal de 0.72nm (valor que coincide con el de la caolinita en su estado

natural), lo cual nos indica que en el masterbatch la arcilla se encuentra en un estado ordenado y agregado. En el masterbatch con montmorillonita, aunque el espaciado basal es de 1.4nm, la morfología también es agregada porque no se observa aumento del espaciado basal respecto a la MMT pura. Sin embargo, el espesor final que alcanzan los agregados de arcilla en los masterbatches depende de la naturaleza de la arcilla. En el MB-MMT los agregados de arcilla se presentan con un tamaño variable entre 5 y 30 μm , mientras que en el MB-K los agregados de arcilla son mucho más pequeños, entre 100 y 200nm de espesor. Estos datos indican que en el masterbatch MB-MMT se obtiene la morfología típica de un microcompuesto o compuesto convencional, mientras que la muestra de MB-K es un nanocompuesto con estructuras agregadas.

Tabla 6.6. Espaciado basal y espesor de agregado de los masterbatches.

<i>Masterbatch</i>	<i>d(001)</i>	<i>Espesor agregado</i>
MB-K	0.72nm	100-200nm
MB-MMT	1.40nm	5-30 μm

La caracterización realizada a ambos masterbatches parece indicar que la formulación del masterbatch de caolinita (filosilicato bilaminar) presenta una mayor afinidad química con el polietileno en comparación con el masterbatch de montmorillonita (filosilicato trilaminar). A diferencia de la caolinita, entre dos láminas consecutivas de montmorillonita se encuentran cationes intercambiables (Ca^{2+} , Na^+ , etc) y moléculas de agua, dos factores que explican el comportamiento más hidrofílico de la montmorillonita y la peor afinidad entre el polietileno hidrofóbico y el mastrebatch MB-MMT.

A pesar de que el sistema MB-MMT presenta una pobre dispersión de la MMT, ambos materiales se han diluido en LDPE para preparar compuestos con un contenido de arcilla menor. La estructura final obtenida en los sistemas LDPE/MB-MMT y LDPE/MB-K se ha determinado mediante la utilización de microscopía electrónica (SEM y TEM) y mediante el análisis de difracción de rayos-X.

6.3.2. SISTEMA LDPE/MB-K

En el caso del nanocompuesto de LDPE que se ha preparado a partir del *masterbatch* de caolinita, MB-K, se observa una morfología formada por pequeños agregados de caolinita cuyo espesor está en el orden de los nanómetros. A partir de la comparación de las dos imágenes de SEM de la Figura 6.6 se observa que la concentración de agregados disminuye al diluir el MB-K en el LDPE, pero no se observan reducciones significativas en el tamaño o espesor de agregado. La estructura obtenida sigue siendo agregada, aunque con tactoides en el orden de los nanómetros.

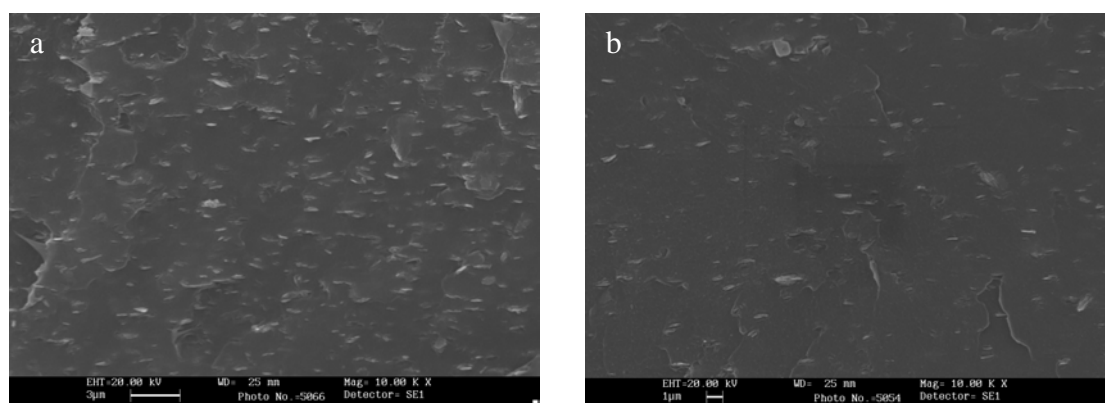


Figura 6.6. Imágenes de SEM de (a) *masterbatch* MB-K, 20% caolinita; (b) nanocompuesto LDPE/MB-K, 7% caolinita.

Mediante las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se puede contemplar la presencia de estructuras agregadas, de estructuras intercaladas y de algunas laminillas exfoliadas (Figura 6.7). Las imágenes de TEM permiten determinar que la longitud (L) de los tactoides se encuentra por lo general entre 150 y 250nm, mientras que el espesor (W) oscila entre aproximadamente 30 y 200nm. Por lo tanto, la relación de aspecto L/W (longitud/espesor) en este nanocompuesto es muy variable. El valor de L/W medido para algunos agregados varía entre 2 y 10. En un estudio de Hotta et al. [6] se obtuvo una L/W=42 para nanocompuestos formados por una matriz de polietileno maleado con un 5% de organomontmorillonita, mientras que la relación L/W disminuyó a un valor de 10 para nanocompuestos de LLDPE con un 13% de polietileno maleado y un 7% de organomontmorillonita y a un valor de 5

para nanocompuestos de LLDPE con un 5% de organomontmorillonita (sin compatibilizador). En nuestro caso, la baja relación L/W que se obtiene para el nanocompuesto LDPE/MB-K se explica por el pequeño tamaño de los tactoides y por el bajo grado de exfoliación alcanzado.

A partir del espesor de un agregado (t) se puede obtener el número de láminas de arcilla que lo forman (N) según la ecuación 6.1 [7, 8].

$$t = (N-1) d_{001} + d_s \quad \text{ec. (6.1)}$$

donde d_{001} es el espaciado basal de la arcilla y d_s es el espesor de una lámina de arcilla. El espaciado basal de la arcilla en la muestra LDPE/MB-K es 0.72nm (ver Fig. 6.8) y se ha tomado como valor de d_s 0.72nm debido a que no se ha observado un incremento en el espaciado de la arcilla. Los tactoides que se observan en la Figura 6.7c tienen entre 45 y 77 láminas de caolinita. Aunque se han medido agregados de mayor tamaño de hasta 200 laminillas.

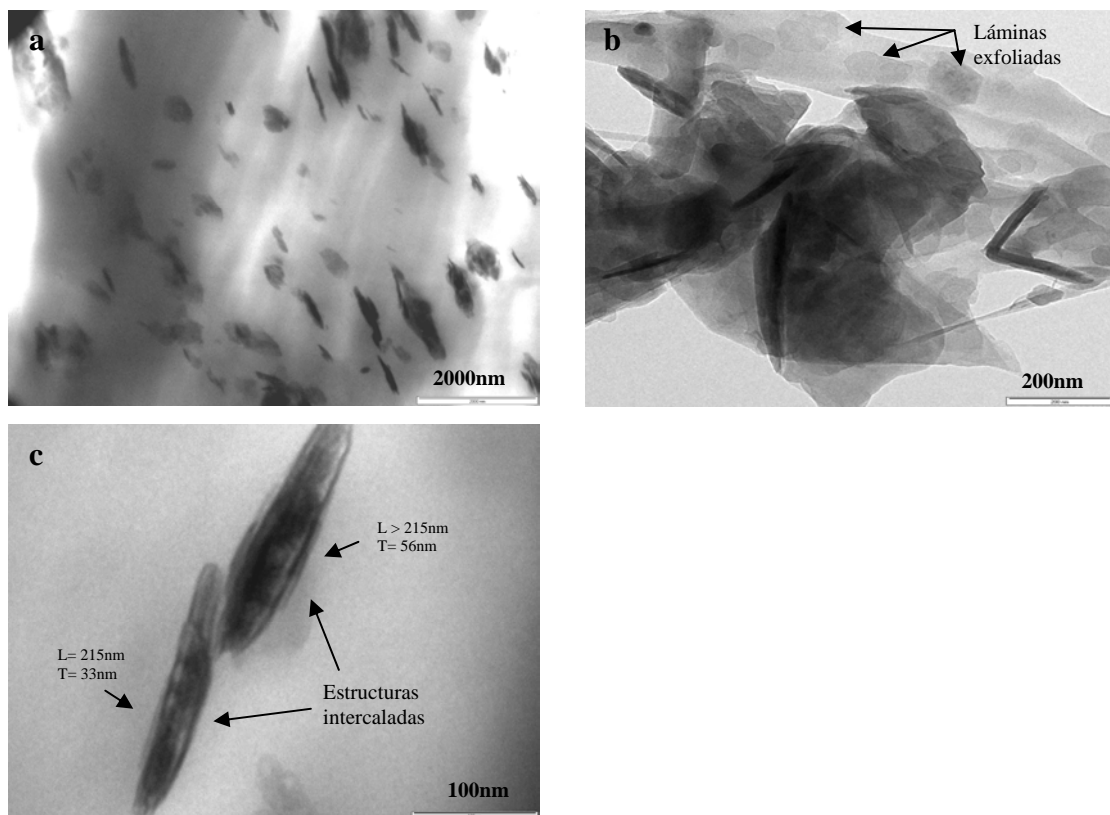


Figura 6.7. Imágenes de TEM del nanocompuesto LDPE/MB-K obtenidas a diferentes grados de magnificación.

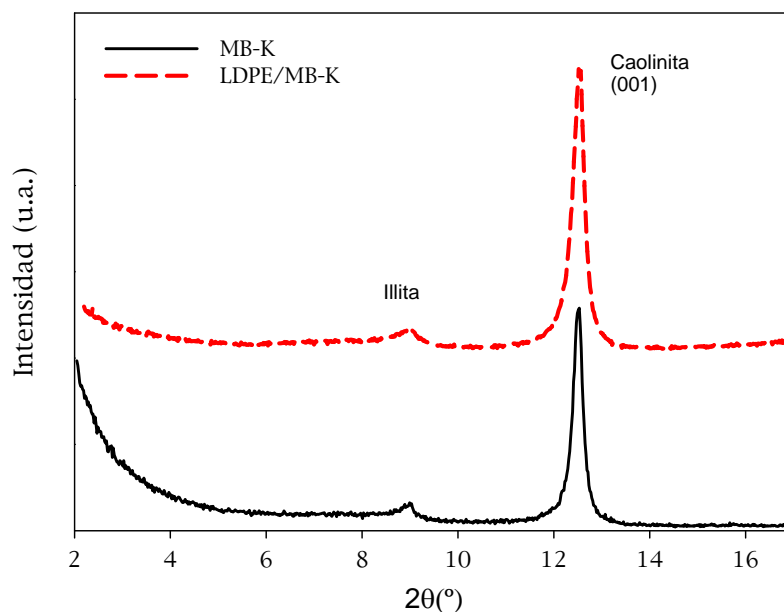


Figura 6.8. Patrones de WAXS de la arcilla caolinita y del nanocompuesto LDPE/MB-K.

El análisis del nanocompuesto mediante difracción de rayos-X (Figura 6.8) indica que la caolinita dispersada en la matriz de polietileno (después de la dilución del masterbatch) se encuentra también en un estado agregado y ordenado donde los agregados están formados por laminillas de arcillas consecutivas con un espaciado basal de 0.72nm (Fig. 6.9). El pico basal de difracción de la arcilla en el nanocompuesto se muestra en la misma posición (y con aproximadamente la misma intensidad) que el pico basal (001) del masterbatch de caolinita. Ese pico, situado a 12.4° (2θ) corresponde al pico basal de la caolinita en su estado natural.

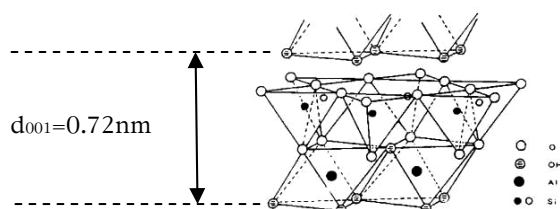


Figura 6.9. Espaciado basal de la caolinita.

A efectos comparativos se ha preparado un nanocompuesto directamente mezclando en fundido el polietileno con un 7% de la misma arcilla caolinita que se ha utilizado de partida para la constitución del masterbatch. Mediante SEM (Figura 6.10) se observa que la dispersión de dicha arcilla caolinita, utilizando como método de preparación del nanocompuesto la adición directa de la arcilla en polvo, es muy pobre, pudiéndose observar grandes aglomerados de arcilla superiores a las $20\mu\text{m}$ a lo largo de toda la matriz (microcompuesto). En resumen, del análisis morfológico se puede concluir que la dispersión de la caolinita es mejorada añadiéndola en forma de masterbatch.

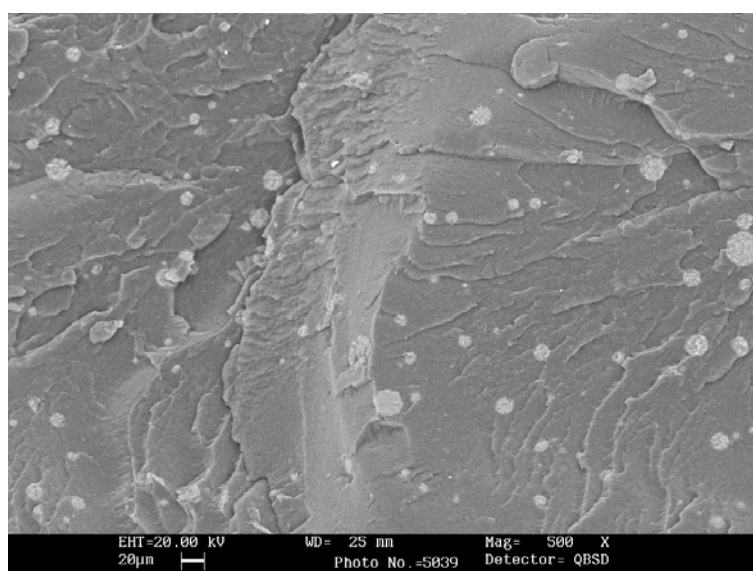


Figura 6.10. Imagen de SEM del compuesto de LDPE formado por la adición directa de arcilla caolinita (LDPE/K).

6.3.3. SISTEMA LDPE/MB-MMT

Como cabía esperar a partir de los datos obtenidos en la caracterización del MB-MMT, la dispersión de la montmorillonita en la muestra LDPE/MB-MMT es muy pobre. La imagen de SEM obtenida por electrones retrodispersados, permite detectar a pocos aumentos (500x), los grandes aglomerados de arcilla distribuidos en la matriz polimérica (Fig. 6.11a). La arcilla MMT tiene una pobre dispersión en el polietileno, resultando una morfología prácticamente inmisible con agregados de hasta más de $20\mu\text{m}$ (microcompuesto). La Fig. 6.11b detalla a

mayores aumentos la estructura de uno de los aglomerados, formados por miles de láminas de arcilla.

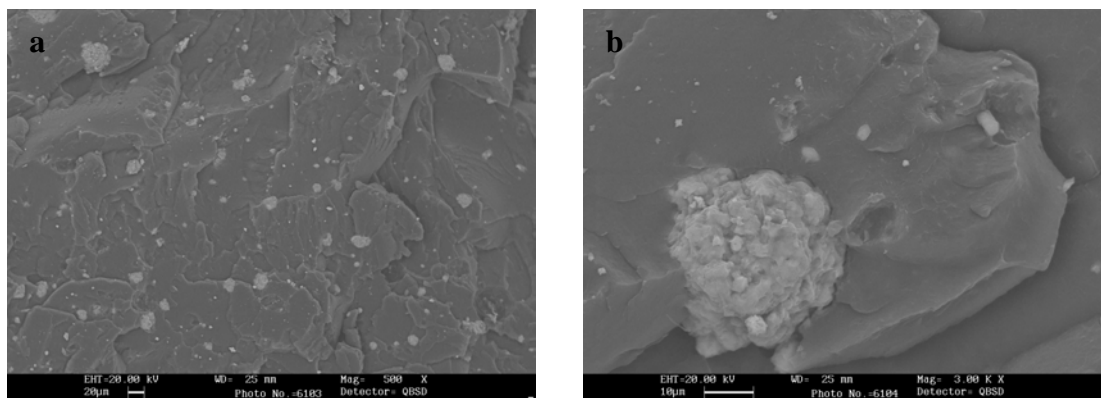


Figura 6.11. Imágenes de SEM del compuesto LDPE/MB-MMT.

En la Figura 6.12 se muestra el patrón de rayos-X del masterbatch basado en montmorillonita y el patrón perteneciente al compuesto LDPE/MB-MMT. El masterbatch muestra un pico de difracción situado a $6.4^\circ(2\theta)$ que se asocia al pico basal (001) de la montmorillonita en su estado natural y que corresponde a un espaciado basal de 1.4nm. El difractograma de la muestra de LDPE/MB-MMT presenta el pico de difracción situado en la misma posición, lo cual indica que no hay intercalación de las cadenas poliméricas en la región interlaminar de la arcilla y que la estructura es agregada (las laminillas de montmorillonita se agrupan de forma consecutiva de manera que el espaciado basal entre lámina y lámina es de 1.4nm). La menor intensidad del pico en el compuesto, puede deberse a un peor ordenamiento y una peor orientación de las laminillas que forman los agregados.

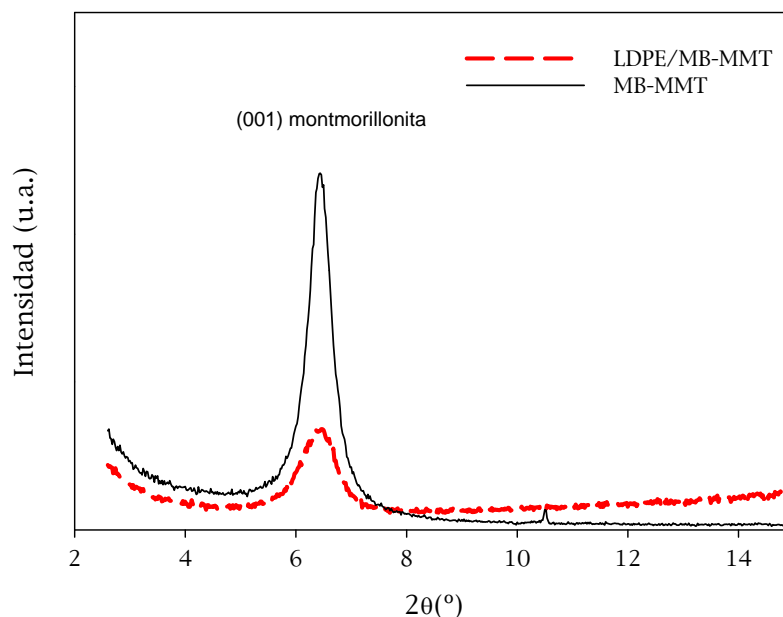


Figura 6.12. Patrones de WAXS de la arcilla montmorillonita (MMT) y del compuesto LDPE/MB-MMT.

En el *masterbatch* basado en montmorillonita (MB-MMT) se obtiene la estructura de un microcompuesto. Por eso, al diluir el masterbatch en el LDPE no se consigue obtener una dispersión de la arcilla en el orden de los nanómetros. Anteriormente se ha visto que la adición de arcillas montmorilloníticas en diferentes matrices poliméricas ha dado como resultado un sistema inmisible con adhesión polímero-arcilla muy pobre [9, 10].

Los resultados morfológicos obtenidos para los sistemas LDPE/MB-K y LDPE/MB-MMT nos permiten llegar a la conclusión de que se consigue una mayor afinidad polietileno-arcilla en el sistema que contiene el masterbatch de caolinita. Esto posiblemente puede ser explicado por las diferencias entre la estructura de ambas arcillas, siendo la caolinita más afín por el polietileno mediante la ruta y formulación empleadas en el desarrollo del nuevo masterbatch.

6.4. PROPIEDADES TÉRMICAS

Se ha llevado a cabo una caracterización térmica de las muestras mediante termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámomecánico (DMA).

6.4.1. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA

En la Tabla 6.7 se resumen los valores de las temperaturas $T_{0.1}$ y $T_{0.5}$ de los tres sistemas estudiados, obtenidas a partir de ensayos de TGA realizados en atmósfera de aire. En la tabla se puede observar que en todos los sistemas existe un aumento en la temperatura de degradación oxidativa. La adición de un 7% de nanoaditivo (caolinita o montmorillonita) bien en forma de polvo no modificado orgánicamente o en el formato masterbatch provoca un retardo en el proceso de degradación oxidativa del polietileno.

Tabla 6.7. Temperaturas de degradación (AIRE).

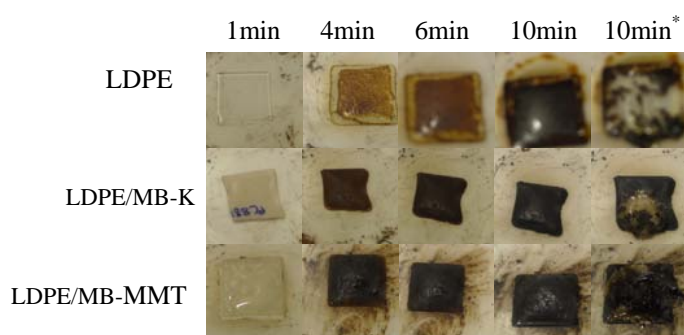
<i>Muestra</i>	<i>T_{0.1} (°C)</i>	<i>T_{0.5} (°C)</i>
LDPE	343.6	376.3
LDPE/K	357.6	400.6
LDPE/MB-K	364.6	421.6
LDPE/MB-MMT	348.3	409.3

La estabilidad térmica en condiciones termo-oxidativas consigue mejorarse debido a que la arcilla ejerce un efecto barrera a la difusión de oxígeno y a los productos volátiles que se forman como consecuencia de la degradación del polímero [2, 11-15]. Como explicó Zanetti, en procesos de degradación termo-oxidativa las laminillas de arcilla se organizan en la superficie del material formando una capa carbonácea que ejerce una gran capacidad de aislamiento [13].

En las muestras de LDPE/K y LDPE/MB-MMT se produce un incremento de $T_{0.5}$ de 24°C y 33°C, respectivamente, respecto al polietileno puro. En el nanocompuesto LDPE/MB-K se observa un incremento de la $T_{0.5}$ de 45°C, que es

superior al que se observa con la adición del masterbatch de montmorillonita o con la adición de la caolinita en polvo. Este resultado puede explicarse, entre otras cosas, por la mayor relación de aspecto de los agregados de caolinita en el nanocompuesto LDPE/MB-K y porque en este caso se forma una capa de protección más estable en la superficie que genera una mayor barrera térmica, mayor barrera al transporte de oxígeno del aire y a los gases volátiles que se generan en la degradación del polímero como se ha reportado anteriormente.

Otra alternativa para determinar la influencia de las arcillas en la estabilidad térmica del polietileno en condiciones termooxidativas consiste en ver la evolución de la degradación de las muestras sometidas a un tratamiento térmico en horno, analizando el aspecto superficial degradado de las muestras [11]. No obstante, este tipo de ensayos solo nos dan una idea cualitativa de la estabilidad térmica. Para ello se han quemado secciones cuadradas de 15x15mm de cada material en un horno a 350°C y con una atmósfera de aire. El ensayo de quemado se ha realizado para tiempos de 1, 4, 6 y 10 minutos, y en cada tiempo se han tomado fotos del aspecto de la capa superficial quemada. En la Figura 6.13 se muestran de manera comparativa las fotos a diferentes tiempos de las muestras de LDPE puro, de LDPE/MB-K y de LDPE/MB-MMT.



* Después del ensayo a 10min se ha destruido la capa formada en la superficie para observar el estado de degradación del polímero bajo esa capa.

Figura 6.13. Evolución morfológica con el tiempo de la degradación termooxidativa de las muestras a 350°C observada con cámara.

Después del primer minuto de tratamiento térmico no se han visto cambios apreciables, sin embargo después de 4 minutos se empiezan a notar los primeros

cambios visibles en el aspecto superficial de todas las muestras. El color de las muestras oscurece a medida que avanza el tiempo.

La muestra de LDPE presenta un color amarillento después de los cuatro primeros minutos debido a la degradación termo-oxidativa de las cadenas de polietileno y a la liberación de productos volátiles. A medida que aumenta el tiempo el color se vuelve más oscuro y la cantidad de productos volátiles liberados crece, apareciendo un color amarillo-marrón alrededor de la muestra inicial cuadrada. A los 10 minutos de ensayo, se observa un hinchamiento de la muestra por efecto de la acumulación de gases.

En las muestras con arcilla, al cabo de los cuatro primeros minutos se ha formado una capa superficial protectora de carbonilla debido al efecto de la arcilla. Esta capa actúa de barrera al transporte de oxígeno del aire hacia el interior y al transporte de productos volátiles hacia el exterior, creando por debajo de la capa una atmósfera anaerobia [13].

El nanocompuesto LDPE/MB-K no muestra grandes variaciones visibles con el tiempo (4-10min). Debido a que la dispersión de la K es mucho mejor que la de MMT, la capa formada es más estable, más fuerte, retardando la posterior degradación y liberación de productos volátiles en las condiciones ensayadas. El material subyacente a la capa superficial se encuentra fundido pero todavía no ha comenzado a degradar, siendo su color claro. Estas observaciones nos indican que la caolinita en el masterbatch da lugar a una mayor estabilidad termo-oxidativa que la arcilla MMT, resultados que corroboran lo observado en los ensayos de TGA.

En los ensayos realizados en la muestra con masterbatch de caolinita, hay una ligera contracción en la forma de las muestras, observándose una deformación de la forma inicial (cuadrada) de las muestras. Esto puede ser atribuido a la eliminación de agua libre o al comienzo de la deshidroxilación de la caolinita que se produce más pronto que en otros tipos de cargas laminares (p.e. montmorillonitas).

En el compuesto LDPE/MB-MMT, que contiene montmorillonita, se observa la liberación de productos que dejan un color marrón oscuro alrededor de la muestra como se aprecia en las fotos. Según los trabajos consultados en la bibliografía, los productos que se obtienen de la degradación termooxidativa del polietileno son: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes, perácidos, etc. [11, 16, 17].

6.4.2. ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD

A partir de ensayos de DSC se ha determinado la influencia de la arcilla en las temperaturas y entalpías de fusión-cristalización. Los valores de entalpías han sido normalizados para el contenido de polímero contenido en el nanocompuesto (Tabla 6.8).

Los sistemas estudiados no presentan cambios significativos respecto al LDPE en la temperatura de fusión. Sin embargo los valores de los parámetros T_c , ΔH_f y ΔH_c parecen mostrar una dependencia con el tipo de arcilla y el método empleado para su adición.

Tabla 6.8. Temperaturas y entalpías de fusión-cristalización obtenidas por DSC.

<i>Muestra</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>ΔH_c (J/g)</i>
LDPE	107.0	103.0	89.9	90.2
LDPE/K	106.3	102.9	91.3	86.1
LDPE/MB-K	106.7	107.8	91.6	91.8
LDPE/MB-MMT	106.3	99.9	90.2	86.6

En el caso del nanocompuesto desarrollado mediante la adición del *masterbatch* de caolinita, LDPE/MB-K, se observa un aumento en las entalpías de fusión y de cristalización que puede corresponderse con un ligero aumento en la cristalinidad del polietileno [18]. Sin embargo, si la caolinita se añade en forma de polvo no organomodificado, la entalpía de fusión no se altera y la entalpía de cristalización disminuye respecto al polietileno puro debido a la formación de

una estructura de microcompuesto. También se observa que la adición de caolinita, por cualquiera de los métodos, incrementa ligeramente la temperatura de cristalización posiblemente debido a un efecto nucleante de la caolinita. Zhai et al. también observaron ligeros incrementos de la T_c en nanocompuestos de polietileno con bajos contenidos de montmorillonita organomodificada [19]. Anteriormente también se ha reportado que la adición de caolinita en otras matrices poliméricas incrementa la cristalinidad [18, 20] como consecuencia de un efecto nucleante sobre las laminillas de arcilla en el proceso de enfriamiento desde el fundido.

En lo que se refiere al compuesto LDPE/MB-MMT, se observa una disminución en las entalpías tanto de fusión como de cristalización, posiblemente debido a la presencia de los grandes agregados de arcilla observados por microscopía, que pueden hacer disminuir la cristalinidad del polietileno al dificultar la movilidad de las cadenas de polietileno [21]. Las temperaturas T_f y T_c no sufren alteraciones, lo cual hace referencia a que en dicho sistema no existe interacción polímero-arcilla.

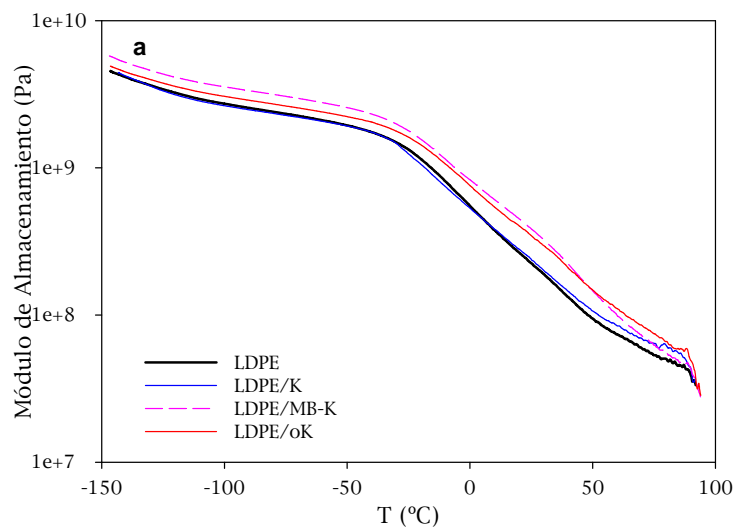
6.4.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DINAMOMECAÑICAS

Las propiedades dinamomecánicas fueron analizadas tan sólo para los dos sistemas con caolinita mediante ensayos en un DMA.

La Figura 6.14a muestra las curvas del módulo de almacenamiento (E') del LDPE puro y de las muestras de LDPE/K y LDPE/MB-K. En la misma gráfica también se ha representado la curva correspondiente al nanocompuesto obtenido mediante la adición directa de arcilla caolinita organomodificada (LDPE/oK), muestra que se caracterizó en el capítulo 4. Se observa que el módulo de almacenamiento se mantiene prácticamente inalterado a lo largo de todo el perfil de temperaturas para la muestra de LDPE/K. Sin embargo, cuando se obtiene un nanocompuesto se produce un incremento del E' a lo largo de todo el rango de temperaturas hasta que el material comienza a reblandecer. Esto se produce por el efecto rigidizante que ejercen las laminillas de arcilla sobre la fracción amorfa de la matriz poliolefínica. Dicho efecto reforzante parece ser

ligeramente superior en la muestra preparada con el masterbatch en comparación con la muestra que contiene caolinita modificada orgánicamente añadida de forma directa.

En la Figura 6.14b, mediante las curvas de módulo de pérdida se pueden observar las temperaturas a las que tienen lugar las principales relajaciones del polietileno de baja densidad. La relajación asociada a la transición vítrea (debida a movimientos de cadenas de corto alcance dentro de la región amorfa del polímero) se observa a temperaturas muy bajas ($\sim -142^{\circ}\text{C}$) y no se ve significativamente alterada con la adición de arcilla [22]. La adición de arcillas tampoco produce cambios apreciables en la temperatura a la que se produce la relajación β .



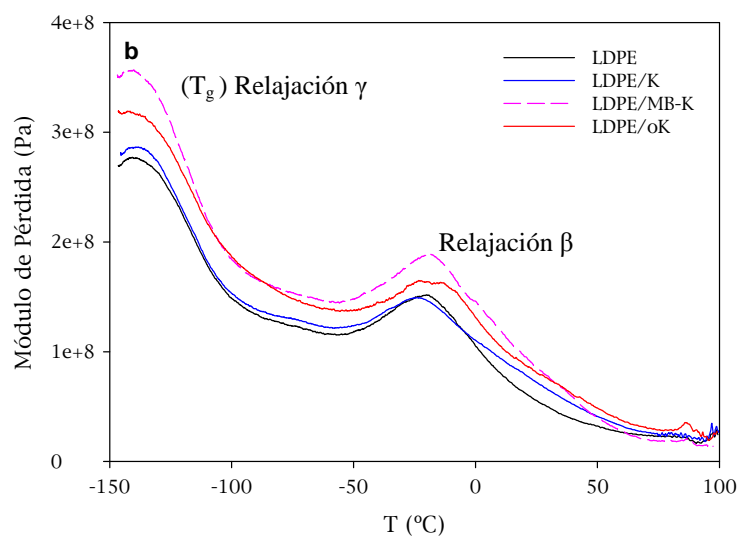


Figura 6.14. Curvas de DMA: a) módulo de almacenamiento; b) módulo de pérdida.

6.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

A partir de las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas mediante ensayos de tracción realizados sobre películas obtenidas por prensado en fundido (ver Figura 6.15), se han obtenido los valores de módulo elástico, esfuerzo de fluencia, deformación de fluencia, esfuerzo de rotura, deformación de rotura y energía. En las muestras estudiadas se han observado dos puntos de fluencia diferentes. Muchos son los argumentos que se han dado para explicar la doble fluencia del polietileno. Seguela et al. atribuyeron la primera fluencia al desplazamiento de unos planos cristalinos sobre otros [23] y la segunda a la formación de cuello. Los valores de dichos parámetros se resumen en la Tabla 6.9.

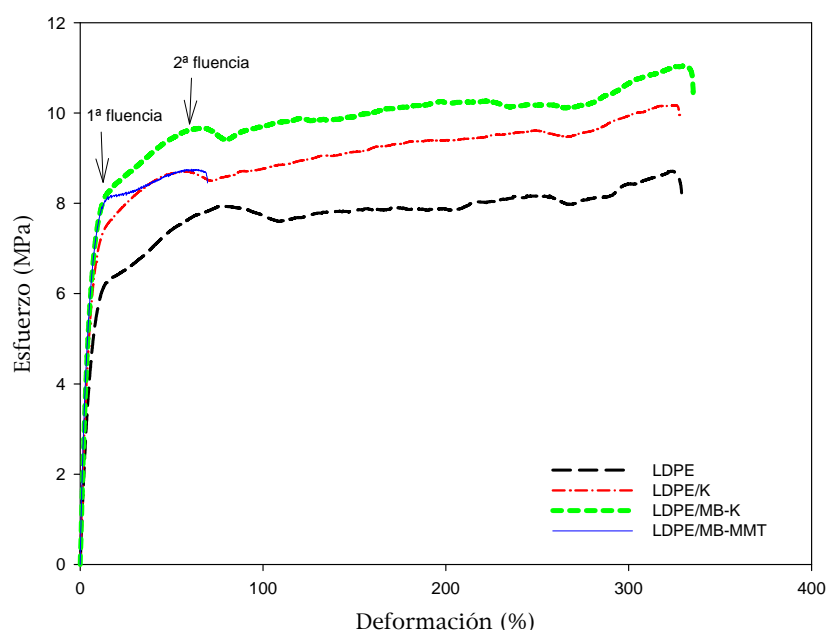


Figura 6.15. Curvas de esfuerzo-deformación para LDPE, LDPE/K, LDPE/MB-K y LDPE/MB-MMT.

Tabla 6.9. Propiedades mecánicas de los sistemas LDPE/K, LDPE/MB-K y LDPE/MB-MMT.

Muestra	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Energía (J)
LDPE	110 (± 13)	6.1 (± 0.3)	12.5 (± 0.5)	7.9 (± 0.7)	77 (± 8)	9.4 (± 1.3)	353 (± 103)	29 (± 10)
LDPE/K	144 (± 7)	7.3 (± 0.2)	11.5 (± 0.7)	8.7 (± 0.25)	55 (± 10)	9.9 (± 0.6)	301 (± 82)	29 (± 5)
LDPE/MB-K	178 (± 13)	8.1 (± 0.1)	13.5 (± 0.9)	9.6 (± 0.52)	65 (± 15)	11.1 (± 0.3)	334 (± 36)	32 (± 3)
LDPE/MB-MMT	220 (± 5)	8.0 (± 0.1)	11.5 (± 0.2)	---	---	7.5 (± 1.1)	56 (± 13)	4 (± 1)

En todos los sistemas se obtiene un aumento del módulo elástico, debido al efecto rigidizante del contenido en arcilla añadido. En particular, las propiedades mecánicas del compuesto LDPE/MB-MMT se caracterizan por seguir la misma tendencia que las de un microcompuesto o compuesto convencional [24]. La rigidez se incrementa en gran medida, sin embargo el balance de propiedades mecánicas es malo, dado que todas las probetas ensayadas rompieron antes de la formación del cuello (ausencia de deformación plástica), siendo el esfuerzo de rotura inferior al del polietileno puro. La gran caída en el valor de la deformación de rotura o en la energía demuestra que los grandes agregados de arcilla convierten el polietileno en un material frágil.

La adición del masterbatch formado por caolinita, conlleva un mayor incremento en las propiedades del LDPE en comparación con la adición directa de la arcilla en polvo o del masterbatch de montmorillonita. Un contenido aproximado del 7% en caolinita mediante masterbatch es capaz de incrementar un 62% el módulo elástico, asimismo también se observa que los valores de esfuerzo de fluencia, esfuerzo de rotura, deformación a rotura y de energía son mayores que en los otros dos sistemas. Esto se correlaciona bastante bien con los resultados de morfología, que indicaban una mayor dispersión de la arcilla en el sistema LDPE/MB-K.

Si se comparan los valores mecánicos obtenidos para el sistema LDPE/MB-K con los obtenidos en el LDPE/oK (caolinita organomodificada, capítulo 4), se llega a la conclusión de que la caolinita añadida en forma de *masterbatch* proporciona una mayor capacidad rigidizante que la caolinita modificada. En este último caso, aunque se observó que el tamaño de partícula era ligeramente menor que el obtenido en el sistema LDPE/MB-K, se obtuvo un nanocompuesto donde la acumulación de moléculas de modificante en la matriz polimérica perjudicaba las propiedades mecánicas.

El incremento en la rigidez alcanzado en la muestra LDPE/MB-K se encuentra en el rango de mejoras alcanzados por otros autores o incluso superiores para matrices de LDPE. En un estudio de La Mantia et al. [3] se publicó un incremento del módulo del 64% para nanocompuestos de LDPE con un 8% de montmorillonita organomodificada y con un 12% de polietileno maleado. Kato et al. [25] llegaron a incrementar la rigidez del polietileno en un 81% pero utilizaron además de un 5.4% de una montmorillonita organomodificada un 30% de contenido de polietileno maleado como compatibilizador. Incrementos menores también ha sido publicados, como el caso de Morawiec et al. [26] que reportaron una mejora de solo un 3% para muestras de LDPE con un 6% de organomontmorillonita y un 12% de polietileno maleado. Por lo tanto, los resultados obtenidos en nuestro sistema resultan ser muy positivos ya que se consigue un buen incremento de las propiedades mecánicas con un bajo contenido en arcilla, y sin la incorporación de agentes compatibilizadores que influyen en el coste final del material.

6.6. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Los resultados de la Tabla 6.10 muestran que la mejora en la barrera a oxígeno es del 31% en el caso del nanocompuesto preparado a partir de caolinita (método masterbatch), mientras que en la muestra LDPE/MB-MMT aumenta un 20%. El mayor incremento conseguido en el sistema LDPE/MB-K puede deberse al mayor nivel de dispersión alcanzado y la mayor relación de aspecto obtenida en comparación al sistema con el masterbatch de MMT, factores que, según el modelo de Nielsen, influyen directamente sobre la tortuosidad del camino que tienen que recorrer las moléculas de oxígeno en su difusión a través del polímero [27]. Además el incremento de la cristalinidad observado en el sistema LDPE/MB-K puede contribuir a una mejor barrera ya que tanto las láminas de arcilla como los cristales de polietileno son impermeables al oxígeno.

Tabla 6.10. Valores de permeabilidad a oxígeno.

<i>Muestra</i>	<i>Permeabilidad a oxígeno (m^3m/m^2sPa)</i>
LDPE	$2.39 \cdot 10^{-17}$
LDPE/MB-K	$1.65 \cdot 10^{-17}$
LDPE/MB-MMT	$1.92 \cdot 10^{-17}$

Estas reducciones en la permeabilidad a oxígeno son inferiores a los valores que se han reportado anteriormente en nanocompuestos de polietileno en los que se ha conseguido un mayor grado de exfoliación gracias a la incorporación de agentes compatibilizantes. Como ejemplo de ello se encuentra el trabajo de Durmus [28] donde se reporta una reducción del 54.85% en nanocompuestos de LLDPE que incorporan un 5% de arcilla montmorillonita modificada (Cloisite 20A) y un 15% de polietileno oxidado como compatibilizador. Jacquelot et al. también reportaron mejoras en la barrera a oxígeno del 41% en nanocompuestos de polietileno metalocénico con un 5% de una organomontmorillonita y un 20% de una cera parafínica de baja viscosidad como agente compatibilizante [29].

Beall [30] (apartado 4.5.3) propuso un modelo de permeabilidad el cual diferenciaba cuatro zonas diferentes en un nanocompuesto. Una de esas zonas es la zona de polímero restringido o interfase, cuyo espesor varía mucho dependiendo de la afinidad química entre la arcilla y el polímero. En nuestro caso, la presencia de estructuras agregadas distribuidas en el seno de la matriz polimérica es el resultado de una interacción pobre entre la arcilla y el polímero. Como consecuencia se forman microcavidades en la región interfacial que actúan como zonas de alta permeabilidad a moléculas de pequeño tamaño como las moléculas de oxígeno. La formación de agregados de gran tamaño en una muestra conlleva la formación de un gran volumen libre, en comparación a una muestra donde la carga arcillosa se dispersa en láminas de una gran relación de aspecto, donde la barrera aumenta gracias a una disminución en el volumen libre y un aumento en la tortuosidad.

6.7. EFECTO DEL CONTENIDO DE ARCILLA

Visto que el sistema LDPE/MB-K es el que presenta una mejor morfología y un mayor incremento en las propiedades mecánicas, térmicas y barrera a oxígeno respecto a los sistemas LDPE/K y LDPE/MB-MMT, se ha decidido estudiar el efecto del contenido de caolinita, añadida en forma de masterbatch. Se han preparado nanocompuestos con un contenido inicial de carga aproximado de 3, 7, 10 y 15% en peso, abreviados como NC3, NC7, NC10, NC15, respectivamente. En este estudio se ha decidido evaluar la influencia del contenido de arcilla caolinita solamente sobre las propiedades mecánicas, por ser unas de las propiedades de más interés desde el punto de vista industrial.

Para saber el contenido inorgánico en cada uno de los nanocompuestos se realizaron ensayos de TGA en una atmósfera de aire. A partir de los valores de la Tabla 6.11 se observa que el contenido en carga inicial es bastante diferente al residuo inorgánico final. Esta diferencia puede deberse a:

- La pérdida del contenido en materia orgánica y la pérdida de masa por deshidroxilación de la caolinita (eliminación de los grupos OH de la capa octaédrica).

- Pérdidas de material al preparar el nanocompuesto.

Tabla 6.11. Valores del contenido inorgánico de los nanocompuestos NC3, NC7, NC10 y NC15.

<i>Muestra</i>	<i>Carga inicial (%)</i>	<i>Residuo inorgánico a 900°C (%)</i>
NC3	3	2.41
NC7	7	5.60
NC10	10	7.59
NC15	15	11.62

Como se ha publicado en varios trabajos, las propiedades mecánicas (módulo elástico, esfuerzo de fluencia) de nanocompuestos de polietileno aumentan con el contenido de arcilla [3, 6, 31, 32]. Sin embargo este aumento está influenciado por el tipo de modificación presente en arcillas de tipo montmorillonítico (sales de una cola alquílica, de dos colas alquílicas,...), por el contenido en agente compatibilizante (p.e. polietileno injertado con anhídrido maleico) [6], por la estructura química del compatibilizador [33], por la orientación de las nanoláminas [3], etc.

A partir de las curvas esfuerzo-deformación como las que se muestran en la Figura 6.16 se han determinado los parámetros mecánicos reflejados en la Tabla 6.12.

Los valores del módulo elástico nos indican que a mayor contenido en caolinita mayor es el incremento conseguido en la rigidez del polietileno. Un contenido inorgánico de aproximadamente 11.62% aumenta el valor del módulo en un 91%, respecto al LDPE puro. Las muestras con concentraciones más bajas de arcilla, NC3 y NC7, poseen mayores esfuerzos de rotura probablemente debido a una mejor dispersión de la arcilla y a una menor concentración de partículas, y por tanto a un mayor endurecimiento por deformación. En los valores de la elongación a rotura se puede apreciar que a medida que va creciendo el porcentaje de arcilla se va produciendo un paulatino decrecimiento de la ductilidad del material. Sin embargo, debido a la gran capacidad de elongación del LDPE y en general, a la buena morfología conseguida aún con

porcentajes de caolinita elevados como en la muestra NC15, la introducción de estos contenidos no produce disminuciones drásticas en la elongación a rotura. Estos resultados pueden indicar que la resistencia al impacto de los nanocompuestos NC no se ve deteriorada en gran medida con el contenido de caolinita para valores inferiores al 11% (contenido inorgánico).

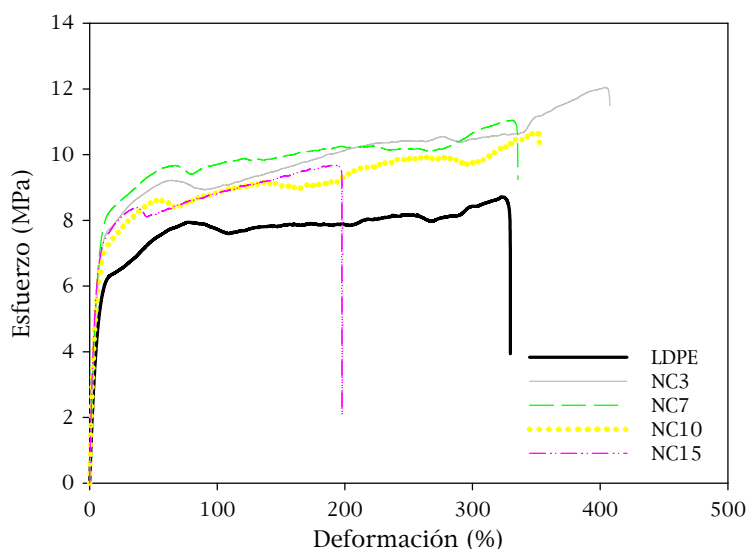


Figura 6.16. Curvas de esfuerzo-deformación para nanocompuestos LDPE/MB-K con diferentes contenidos en arcilla.

Los valores de energía, calculados a partir del área bajo la curva esfuerzo-deformación, nos dan una idea de la tenacidad de los nanocompuestos. Teniendo en cuenta las bandas de error, podemos decir que la adición de un 3% o un 7% de caolinita no alteran significativamente la tenacidad del polietileno puro. Esto se explica por el pequeño tamaño de los agregados de caolinita (espesores entre 30 y 200nm para el nanocompuesto NC7) como se observó en el apartado 6.3.2. En cambio a mayores contenidos de arcilla se observan disminuciones en los valores de la energía debido a la mayor concentración de agregados y posiblemente debido a la mayor agregación de la arcilla que hace que el tamaño de los agregados sea cada vez mayor. Los grandes errores en los valores de energía en las muestras con un 10% y un 15% de caolinita pueden deberse a la presencia de grandes agregados que no se dispersan de manera homogénea en el film preparado para troquelar las probetas de tracción, como

se pudo observar en algunas zonas del nanocompuesto NC15 observado mediante SEM (Fig. 6.17).

Tabla 6.12. Parámetros mecánicos para nanocompuestos LDPE/caolinita (masterbatch) con diferentes contenidos de caolinita.

<i>Muestra</i>	<i>E</i> (MPa)	σ_{y1} (MPa)	ϵ_{y1} (%)	σ_{y2} (MPa)	ϵ_{y2} (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	<i>Energía</i> (J)
LDPE	110 (±13)	6.1 (±0.3)	12.5 (±0.5)	7.9 (±0.7)	77 (±8)	8.6 (±0.1)	353 (±103)	29 (±10)
NC3	138 (±7)	7.5 (±0.3)	12.0 (±0.3)	9.1 (±0.5)	61 (±10)	11.9 (±0.19)	388 (±23)	38 (±2)
NC7	178 (±13)	8.1 (±0.2)	13.5 (±0.5)	9.6 (±0.5)	65 (±15)	11.1 (±0.30)	334 (±36)	33 (±3)
NC10	183 (±9)	6.8 (±0.4)	10.5 (±0.3)	8.9 (±0.3)	48 (±28)	9.6 (±0.7)	349 (±35)	19 (±11)
NC15	210 (±18)	7.2 (±0.3)	10.0 (±0.3)	8.6 (±0.4)	45 (±7)	10.1 (±0.5)	237 (±88)	18 (±10)

E: módulo elástico, σ_{y1} : esfuerzo de la primera fluencia; ϵ_{y1} : deformación de la primera fluencia, σ_{y2} : esfuerzo de la segunda fluencia, ϵ_{y2} : deformación de la segunda fluencia, σ_r : esfuerzo de rotura, ϵ_r : deformación de rotura

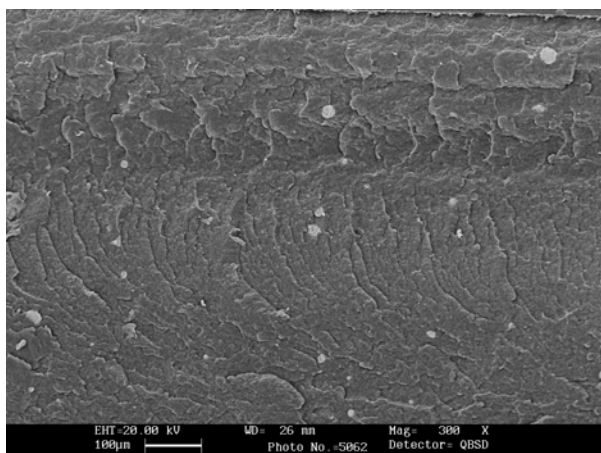
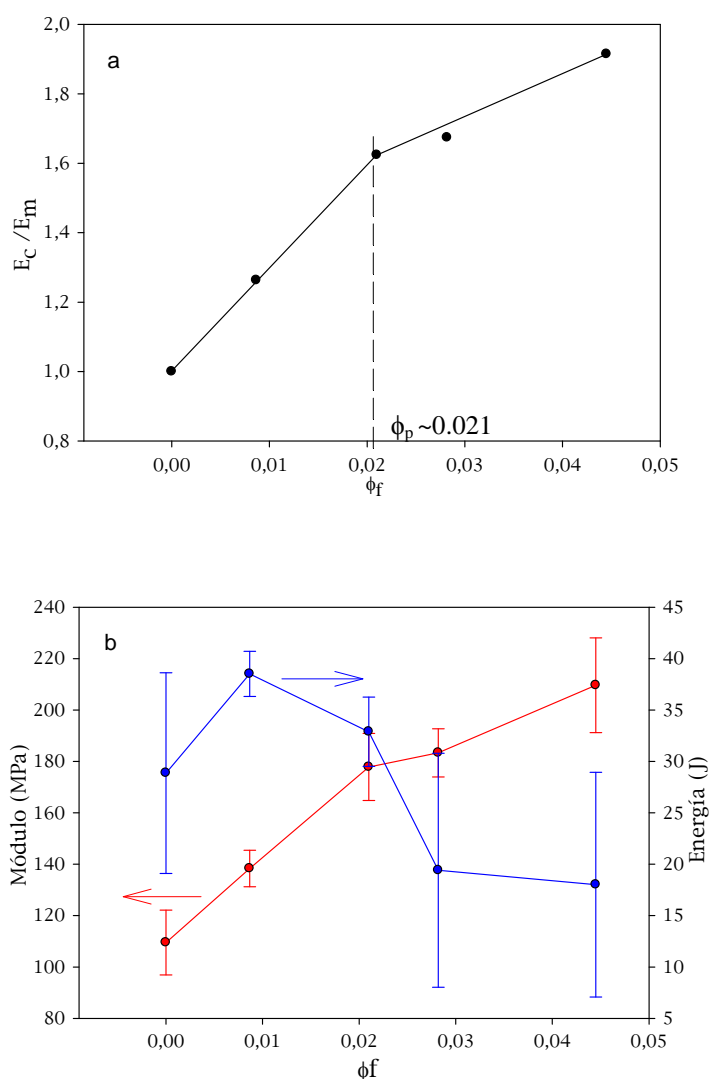


Figura 6.17. Observación de aglomerados de caolinita micrométrica en la muestra NC15.

Para observar mejor la variación de las propiedades resistentes con la fracción volumétrica de arcilla, se han representado algunos parámetros mecánicos en la Figura 6.18. Se puede observar que el módulo relativo de los

nanocompuestos, es decir, el cociente entre E_c/E_m aumenta con la fracción volumétrica de arcilla (Fig. 6.18a), tal y como se ha predicho en otros estudios. Sin embargo, se observa que existe una fracción volumétrica crítica ϕ_p que marca la transición entre dos zonas con diferentes dependencias lineales. Este punto ha sido también observado en nanocompuestos de PA6 [34] para una fracción volumétrica de 0.01 y ha sido identificado como umbral de percolación (*percolation threshold*). Esta tendencia de los valores del modulo se puede asociar con la formación de agregados cada vez más grandes al aumentar la cantidad de arcilla.



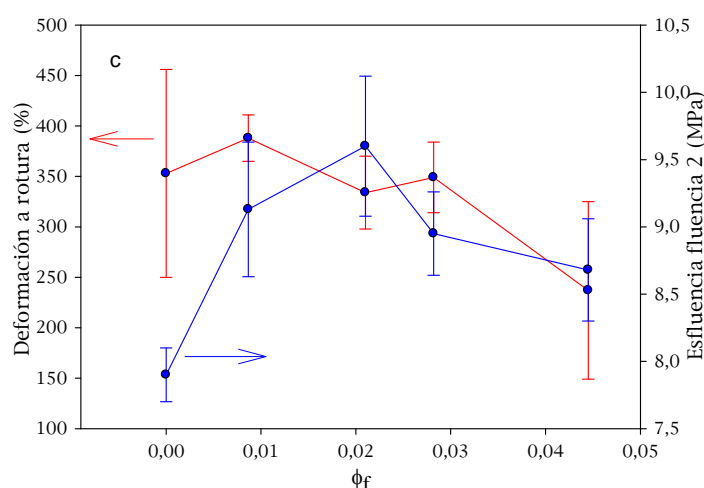


Figura 6.18. Efecto de la fracción volumétrica de arcilla en: a) Módulo elástico relativo; b) el módulo elástico y la energía; c) deformación a rotura y esfuerzo de fluencia.

En la Figura 6.19 se han representado las curvas del módulo de almacenamiento para los nanocompuestos NC3, NC7, NC10 y NC15. Para bajos contenidos de arcilla no se observa incremento en la rigidez en el rango de bajas temperaturas, en cambio sí que se observa un ligero aumento del módulo por encima de la relajación β . El incremento en el módulo de almacenamiento no es lineal con el contenido de caolinita, lo cual puede ser explicado porque al aumentar el porcentaje de arcilla se produce una agregación de tactoides de arcilla que conduce a una mayor separación de fases [22].

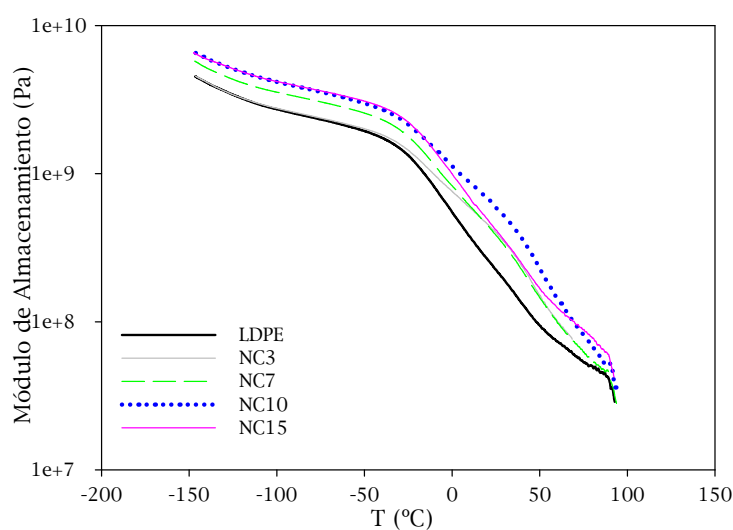


Figura 6.19. Curvas del módulo de almacenamiento obtenidas por DMA para nanocompuestos con diferentes contenidos en caolinita.

6.8. MODELIZACIÓN TEÓRICA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

6.8.1. INTRODUCCIÓN

En general, una de las principales razones del creciente interés por el desarrollo de nanocompuestos polímero-arcilla es la mejora del comportamiento mecánico de la matriz polimérica con bajos contenidos de carga. El estudio de la variación de las propiedades mecánicas con la fracción volumétrica de arcilla permite predecir el comportamiento mecánico, y realizar por lo tanto, formulaciones con mayor eficiencia en función de las propiedades requeridas.

Hasta la fecha se han publicado muchos estudios sobre la mejora de propiedades mecánicas y sobre el modelizado numérico de estas propiedades en nanocompuestos formados por elastómeros, termoplásticos o termoestables [7, 8, 35-40]. En el caso de nanocompuestos poliolefina/arcilla, debido a la estructura no polar de éstas, existe una gran dificultad para la obtención de estructuras bien exfoliadas, sin embargo varios autores han utilizado ecuaciones matemáticas para modelizar parámetros mecánicos como el módulo de Young y el esfuerzo de tracción (o resistencia a la tracción) [6, 31, 41-43].

Entre los diferentes modelos que se han utilizado para describir el comportamiento mecánico en materiales compuestos o en mezclas de polímeros cabe destacar el modelo basado en la ley de las mezclas, por ser uno de los primeros modelos empleados.

$$E_c = (1-\phi_f)E_m + \phi_f E_f \quad \text{ec. (6.2)}$$

$$1/E_c = (1-\phi_f)1/E_m + \phi_f 1/E_f \quad \text{ec. (6.3)}$$

Posteriormente, se introdujeron nuevos modelos para describir el comportamiento elástico de polímeros cargados con partículas, modelos que consideran partículas de forma esférica y con adhesión perfecta a la matriz [44].

Faber and Farris $E_c = E_m (1 - \phi_f)^b$ ec. (6.4)

Kerner-Nielsen $E_c = E_m (1 + AB\phi_f) / (1 - B\phi_f)$ ec. (6.5)

$A = (7 - 5\nu_m) / (8 - 10\nu_m)$ ec. (6.6)

$B = (E_f / E_m - 1) / (E_f / E_m + A)$ ec. (6.7)

Lewis-Nielsen $E_c = E_m (1 + AB\phi_f) / (1 - \psi B\phi_f)$ ec. (6.8)

$\Psi = 1 + [(1 - \phi_{f,max}) / \phi_{f,max}^2] \phi_f$ ec. (6.9)

Donde ν_m es el coeficiente de Poisson y $\phi_{f,max}$ la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento de las partículas.

Otros modelos utilizados para partículas no esféricas son el de Guth y el de Halpin-Tsai.

Guth $E_c = E_m (1 + 0.67\alpha\phi_f + 1.62\phi_f^2)$ ec. (6.10)

Donde α es la relación de aspecto de la carga

El modelo de Halpin-Tsai [45, 46], es un modelo micromecánico que ha sido utilizado para predecir el módulo en materiales compuestos y también para predecir la relación de aspecto de cargas dispersas en la matriz polimérica [7, 8, 31, 47, 48]. La ecuación (6.11) muestra dicho modelo.

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \right] \quad \text{ec. (6.11)}$$

Donde E_c es el módulo del compuesto (o nanocompuesto), E_m es el módulo de la matriz polimérica sin carga, ϕ_f es la fracción volumétrica de carga, η es un factor geométrico que viene dado por la ecuación 6.12 y está a su vez relacionado con el factor ζ , que depende de la relación de aspecto de la carga ($\zeta = 2(L/W)$). La relación de aspecto es 'L/W', y en el caso de un nanocompuesto

completamente exfoliado, 'L' sería la longitud de una lámina de arcilla, y 'W' el espesor de una lámina individual.

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad \text{ec. (6.12)}$$

El modelo de Halpin-Tsai asume una adhesión perfecta entre la carga (arcilla) y el polímero y una única orientación de las partículas. Para calcular el valor del módulo teórico hay que estimar el valor de E_f y la relación 'L/W' que puede oscilar en gran medida.

Zhong et al. [49] aplicaron el modelo de Halpin-Tsai para estimar la variación del módulo en nanocompuestos de EVA/montmorillonita. Este estudio demostró que al aumentar el porcentaje en peso de la arcilla (o la fracción volumétrica), los datos experimentales se ajustaban al modelo pero cada vez para una menor relación de aspecto. Esto ocurre porque a mayor contenido en arcilla se observaba un crecimiento del número de laminillas por agregado.

Durmus et al. [41] observaron en nanocompuestos de LLDPE que los datos experimentales del módulo se ajustaban bien a la ecuación de Halpin-Tsai. El ajuste de los datos permitió estimar la relación de aspecto media de los agregados de montmorillonita en un valor de 35.

La mayoría de modelos mecánicos utilizados para compuestos asumen que en el compuesto solo existen dos fases, sin embargo, en un sistema en el que las partículas dispersas están en el rango de los nanómetros, la región interfase juega un papel importante en el valor del módulo del compuesto. Ji et al., basándose en el modelo bifásico de Takayanagi, propuso un modelo de tres fases que tiene en cuenta de forma separada la matriz polimérica, la carga y la zona interfase, para calcular el módulo elástico en nanocompuestos poliméricos [50]. Este modelo no asume ningún estado de orientación en los nanocompuestos, y por lo tanto, es válido para muestras en las que las láminas de arcilla están

distribuidas totalmente al azar. El modelo viene dado por la siguiente ecuación (6.13).

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1-\alpha}{E_m} + \frac{\alpha-\beta}{(1-\alpha)E_m + \alpha(k-1)E_m / \ln k} + \frac{\beta}{(1-\alpha)E_m + (\alpha-\beta)(k+1)E_m / 2 + E_f \beta}$$

Donde,

E_c es el módulo del nanocompuesto

$$\alpha = \sqrt{(2(\tau/t) + 1)\phi_f} \quad \text{ec. (6.14)}$$

$$\beta = \sqrt{\phi_f}$$

E_m es el modulo de la matriz polimérica

E_f es el modulo de la arcilla

$$k = E_i/E_m$$

E_i es el módulo de la interfase

ϕ_f es la fracción volumétrica de arcilla

t es el espesor de las partículas de carga dispersas

τ es el espesor de la región interfase

En el caso de compuestos convencionales, el tamaño de la carga suele estar en el orden de los micrómetros y el espesor de la región interfase en torno a unos pocos nanómetros. En este caso, la fracción volumétrica de la carga es mucho mayor que la fracción que corresponde a la región interfase y, la influencia de la interfase en el refuerzo es prácticamente despreciable, siendo posible por tanto utilizar un modelo de dos fases para estimar el módulo elástico. En cambio, cuando el tamaño de las partículas dispersas es de algunos nanómetros, como en los nanocompuestos nylon 6/montmorillonita del trabajo de Ji et al., [50] el efecto de la región interfase es predominante. En el caso de que el efecto de la región interfase pueda ser despreciado, $\tau \sim 0$, entonces el modelo de tres fases de Ji se reduce al modelo de dos fases propuesto por Takayanagi.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1-\beta}{E_m} + \frac{\beta}{(1-\beta)E_m + E_f \beta} \quad \text{ec. (6.15)}$$

6.8.2. MODELIZACIÓN TEÓRICA EN NANOCOMPUESTOS DE CAOLINITA

6.8.2.1. Módulo Elástico

a) Aplicación del modelo de Halpin-Tsai (2 fases)

En esta tesis se ha utilizado el modelo de Halpin-Tsai para estimar la relación de aspecto de los agregados de caolinita que se encuentran dispersos en la matriz de LDPE. En las imágenes obtenidas por SEM o por TEM de los nanocompuestos desarrollados con caolinita a partir de la dilución del masterbatch MB-K (ver imágenes Figura 6.6 y 6.7) no se observa una dispersión de la arcilla caolinita en laminillas individuales. Por eso, la relación de aspecto estimada será la de agregados formados por la agrupación de varias laminillas.

En la Figura 6.20 se han representado los valores experimentales del módulo elástico (E_c/E_m) en función de la fracción volumétrica de arcilla. Los datos experimentales no siguen un aumento lineal con la fracción volumétrica de arcilla. En la misma gráfica se han representado las curvas teóricas de módulo predichas según el modelo de Halpin-Tsai para diferentes suposiciones de relaciones de aspecto de los agregados de arcilla dispersos. A diferencia de otros estudios en los que todos los valores experimentales se ajustan bastante bien a una determinada relación de aspecto (L/W), en nuestro caso los datos se ajustan a diferentes rectas dependiendo de la fracción volumétrica de caolinita.

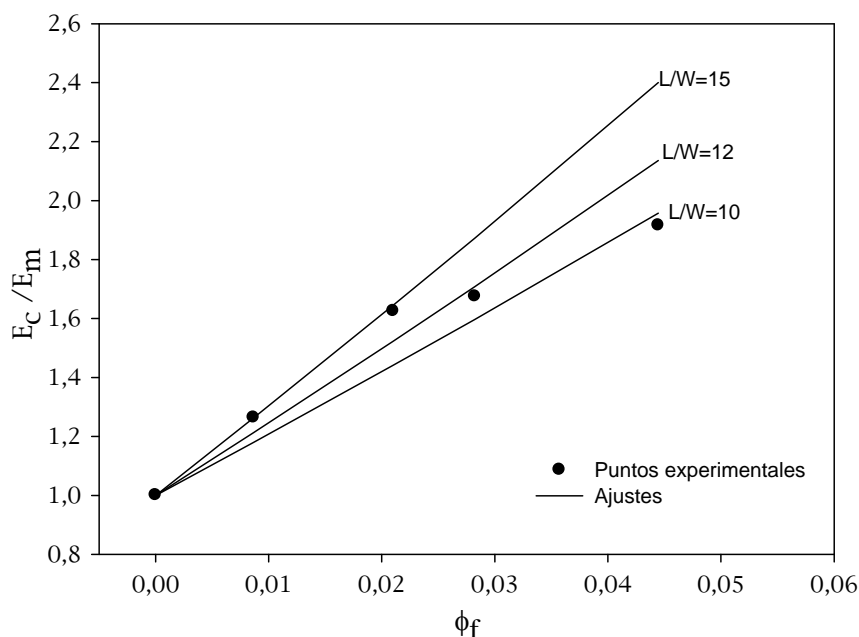


Figura 6.20. Estimación de la relación de aspecto (L/W) de los tactoides de caolinita mediante el modelo micromecánico de de Halpin-Tsai.

Según los ajustes obtenidos, se observa que a medida que aumenta la fracción volumétrica de arcilla la relación de aspecto disminuye, probablemente debido a un mayor estado de agregación de la arcilla. La relación de aspecto estimada para el NC7 es de 15, valor que está en el orden de la relación de aspecto calculada a partir de las imágenes de TEM (apartado 6.3.2).

Las fracciones volumétricas de caolinita se han calculado a partir de la ecuación 6.17, tomando como $\rho_{caolinita} = 2.6 \text{ g/cm}^3$ [51] y como $\rho_{LDPE} = 0.92 \text{ g/cm}^3$ (según fabricante). El factor geométrico η se ha calculado a partir de $E_{caolinita} = 114.4 \text{ GPa}$, siendo este valor de módulo obtenido de la bibliografía [52]. Así pues, los valores de ' L/W ' obtenidos en este trabajo serán considerados como estimaciones.

$$\phi_f = \frac{\frac{m_c}{\rho_c}}{\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_{LDPE}}{\rho_{LDPE}}} \quad \text{ec. (6.16)}$$

b) Aplicación del modelo de Ji (3 fases)

En un estudio publicado por Hocine et al. [34] se observa que los valores del módulo elástico de nanocompuestos de PA12 se ajustan bien al modelo de Ji. Para aplicar dicho método es necesario conocer tres parámetros: k , t y τ . Sin embargo, como se ha destacado en la literatura, el valor de k suele elegirse arbitrariamente en un rango entre 1 y E_f/E_m [34, 50, 53].

En este trabajo se han determinado diferentes pares de valores de los parámetros (k , t/τ) para los cuales los valores experimentales se ajustan a los valores teóricos predichos por el modelo de Ji. Los valores del parámetro t/τ se han calculado para un rango de valores de k supuestos entre 1 y 1045 (Figura 6.21), ya que los valores extremos del módulo en la interfase (E_i) son E_m y E_f , es decir se han tomado valores de k en el intervalo $[E_m/E_m; E_f/E_m]$. La curva de t/τ obtenida para los nanocompuestos de LDPE con caolinita se incrementa rápidamente desde un valor de $k=1$ hasta $k=100$, y a continuación tiende a estabilizarse hasta un valor constante de $t/\tau=0.43$. En la misma figura se ha representado la curva obtenida para un sistema formado por PEMA y arcilla montmorillonítica organomodificada (PEMA/oMMT), sistema que fue estudiado en el capítulo 5 y que presenta un mayor grado de exfoliación. La curva de este sistema tiende a estabilizarse para un valor de $t/\tau=0.22$. La comparación de ambas curvas puede ayudar a diferenciar el grado de exfoliación o interacción entre dos sistemas. Tal y como se determinó en el estudio de Hocine et al. [34] un mayor grado de exfoliación de la arcilla se correlaciona con una menor relación t/τ , lo cual aplicado a nuestros sistemas daría como mayor exfoliado el sistema de PEMA/oMMT en comparación al de LDPE/MB-K (resultado que coincide con los estudios morfológicos realizados anteriormente, ver apartado 5.3.2 del capítulo 5). Esto significa que en el sistema PEMA/oMMT la región interfase ejerce una mayor influencia en las propiedades mecánicas que en el sistema LDPE/MB-K.

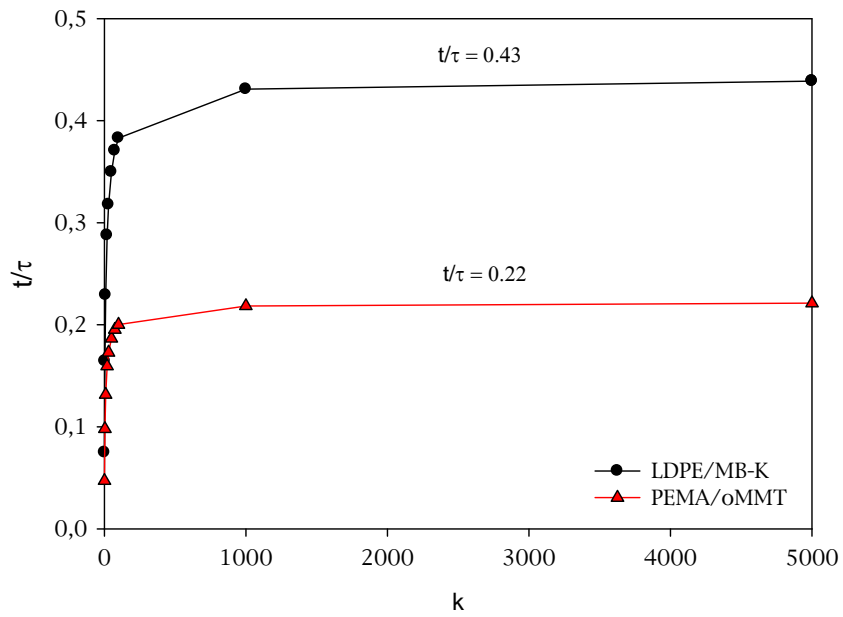


Figura 6.21. Predicción del parámetro t/τ en función de k para los nanocompuestos de LDPE con caolinita y para los nanocompuestos de PEMA con organomontmorillonita.

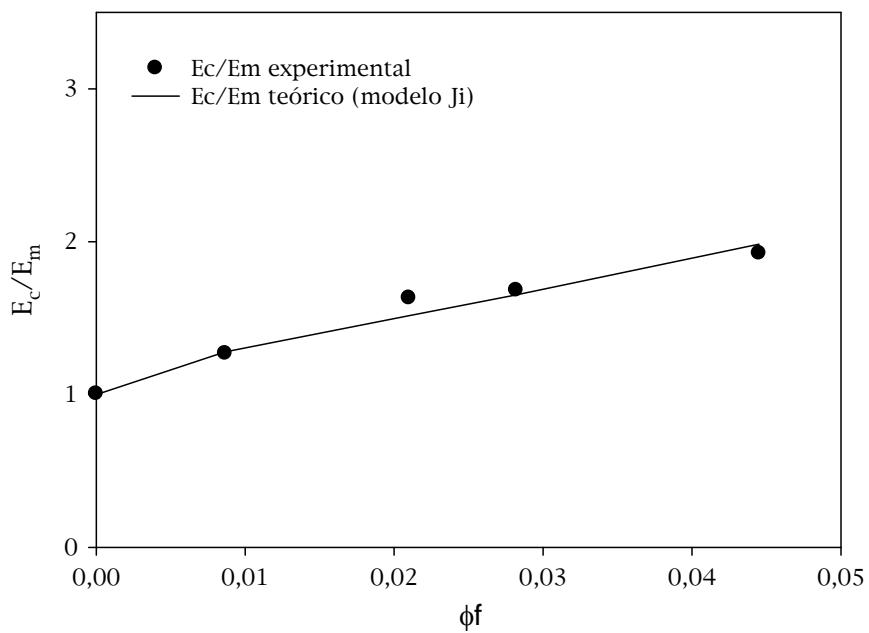


Figura 6.22. Valores experimentales de E_c/E_m y predicciones del módulo relativo para los nanocompuestos de caolinita.

La predicción teórica del módulo elástico de los nanocompuestos con caolinita, según el modelo de Ji, se ha representado en la Figura 6.22. Los valores experimentales se ajustan bastante bien al modelo teórico. Tan solo existe una pequeña desviación de la curva para el punto perteneciente a una fracción volumétrica de 0.021.

6.8.2.2. Esfuerzo de fluencia

Generalmente, el esfuerzo de fluencia (o resistencia a la tracción) también aumenta con el contenido en arcilla, lo cual nos puede dar una idea de la interacción que existe entre la fase polimérica y la fase arcillosa (en la interfase). Existen también ecuaciones matemáticas que relacionan el esfuerzo de fluencia con la fracción volumétrica y la relación de aspecto de la carga [54].

$$\sigma_c = \sigma_p + (L_f \tau / 2R - \sigma_p) \phi_f \quad \text{ec. (6.17)}$$

donde τ es un parámetro que indica la transferencia de esfuerzo en la interfase; σ_c y σ_p son los esfuerzos de fluencia del compuesto y del polímero, respectivamente; L_f es la longitud de la fibra; y R es el radio de la fibra. Para el caso de compuestos con arcilla se puede sustituir $L_f/2R$ por la relación de aspecto A_f . La ecuación 6.17 se puede sustituir por la ecuación 6.18, donde $\sigma_R = \sigma_c / \sigma_p$.

$$\sigma_R = 1 + (A_f \tau / \sigma_p - 1) \phi_f \quad \text{ec. (6.18)}$$

En el estudio recientemente publicado por Durmus et al. [41] el parámetro τ fue estimado en un valor de 5 MPa a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación 6.18 tomando como A_f la relación de aspecto estimada según el modelo de Halpin-Tsai. El valor de τ depende de las interacciones entre la matriz polimérica y la fase de refuerzo. Para materiales compuestos en los que la interacción es débil generalmente se obtienen valores de τ por debajo de 10MPa [55]. Sin embargo, la interacción en la interfase es mucho mayor en compuestos que tienen cargas que están covalentemente

enlazadas a las cadenas poliméricas. Frankland predijo valores de τ entre 30-100 MPa para nanocompuestos entrecruzados de polietileno con nanotubos de carbono [56].

Los datos experimentales del esfuerzo de fluencia (en el segundo punto de fluencia) y los valores de la fracción volumétrica de los nanocompuestos con caolinita, se representaron según la ecuación 6.18 en la Figura 6.23, donde se puede observar que la relación entre σ_R y ϕ_f no es lineal. A partir de varios valores de τ estimados se puede deducir que la transferencia de esfuerzo en la interfase disminuye a medida que se incrementa el contenido en caolinita. Esto puede significar que al aumentar el porcentaje de arcilla, la interacción va disminuyendo ya que la baja dispersión dificulta la interacción en la interfase, efectos que se correlacionan con la disminución en la relación de aspecto predicha por el modelo de Halpin-Tsai. Los valores obtenidos entre 10 y 2 MPa nos indican que la interacción entre el polímero y la arcilla es débil.

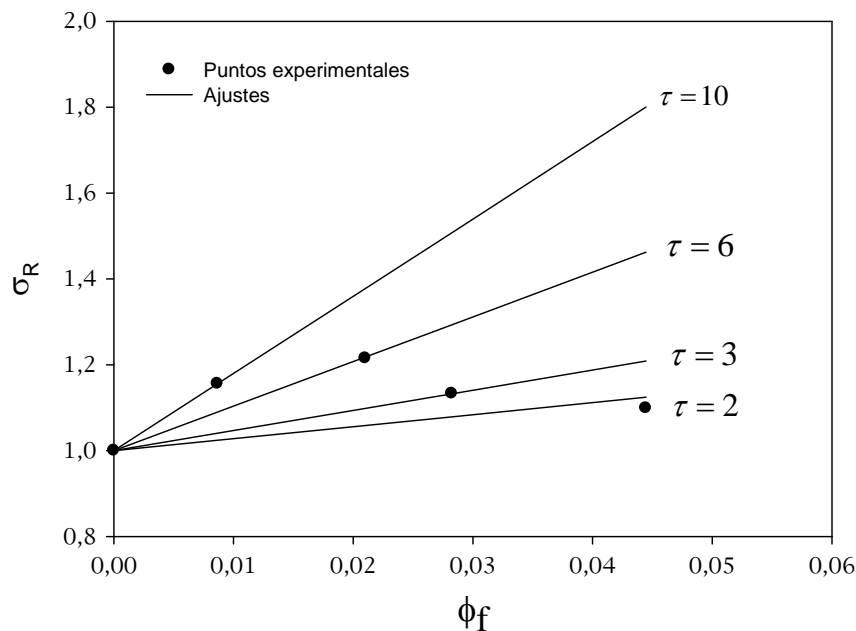


Figura 6.23. Estimación del parámetro de transferencia de esfuerzo interfacial, τ .

Recientemente, Szazdi et al. [57] también realizaron un estudio acerca de los efectos reforzantes que ejercen las arcillas basado en el análisis del esfuerzo de

fluencia de una amplia gama de nanocompuestos de diferentes matrices poliméricas. Ellos relacionaron el grado de exfoliación en los nanocompuestos con el parámetro B, un parámetro que indica la carga aportada por las partículas dispersas y que está relacionada con la dispersión y las interacciones en la interfase. La relación entre el esfuerzo de fluencia, el contenido en arcilla y el parámetro B se expresa mediante el modelo de Pukanszky (ecuación 6.19).

$$\sigma_c = \sigma_p \left(\frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \right) \exp(B\phi_f) \quad \text{ec. (6.19)}$$

El parámetro B depende de las interacciones y del área de la interfase. Los efectos de estos factores pueden expresarse de la siguiente forma:

$$B = (1 + A\rho l) \ln(\sigma_i/\sigma_p) \quad \text{ec. (6.20)}$$

Donde A es el área de la superficie de contacto polímero-arcilla, ρ es la densidad de la carga, 'l' es el espesor de la interfase, y σ_i es el esfuerzo de fluencia de la interfase.

Pero el parámetro B se puede obtener más fácilmente a partir de la siguiente expresión que se obtiene de la ecuación 6.19.

$$\ln \sigma_c \left(\frac{1 + 2.5\phi_f}{1 - \phi_f} \right) = \ln(\sigma_p) + B\phi_f \quad \text{ec. (6.21)}$$

$$X = \ln \sigma_c \left(\frac{1 + 2.5\phi_f}{1 - \phi_f} \right) \quad \text{ec. (6.22)}$$

Según Szazdi el parámetro B tiene un valor de aproximadamente 200 para nanocompuestos de montmorillonita completamente exfoliados, si la superficie específica de la arcilla es aproximadamente 750m²/g. Pero en la mayoría de los trabajos reportados se consideran valores de B muy por debajo de ese valor. En uno de los trabajos de Durmus [41], se publicó un valor de B de 17.3 para nanocompuestos de LLDPE con organomontmorillonita y compatibilizador, que se encuentra dentro del intervalo de valores de B (entre 1.8 y 19.3), dado por Szazdi para nanocompuestos de polietileno (ver Tabla 6.13).

Tabla 6.13. Resumen de valores de *B* estimados para nanocompuestos de polietileno [57].

<i>Nanocompuesto</i>	<i>B</i>
LLDPE+30%PEMA+oMMT	19.3
LDPE+% variable PEMA+oMMT	13.7
LDPE+oMMT	4.3
HDPE+oMMT	1.8

Como se observó en la Figura 6.23, los valores del esfuerzo de fluencia no siguen un crecimiento lineal en el rango del contenido en caolinita utilizado. Se produce un aumento hasta contenidos de 5.72% (contenido inorgánico), que equivale a un 2.10%vol, y a partir de este valor el esfuerzo de fluencia decrece con un sucesivo aumento del contenido en caolinita. Debido a este comportamiento, se ha ajustado la ecuación 6.21 para cada uno de los contenidos de caolinita y se ha estimado un valor de *B* para cada fracción volumétrica. Como se indica en la Figura 6.24, el valor de *B* disminuye desde 20 hasta 5 a medida que se incrementa el contenido en arcilla. Esto se debe a que a medida que incrementa la fracción volumétrica de arcilla, aumenta la concentración de grandes aglomerados de arcilla y disminuye el área superficial específica que está en contacto con el polímero [34].

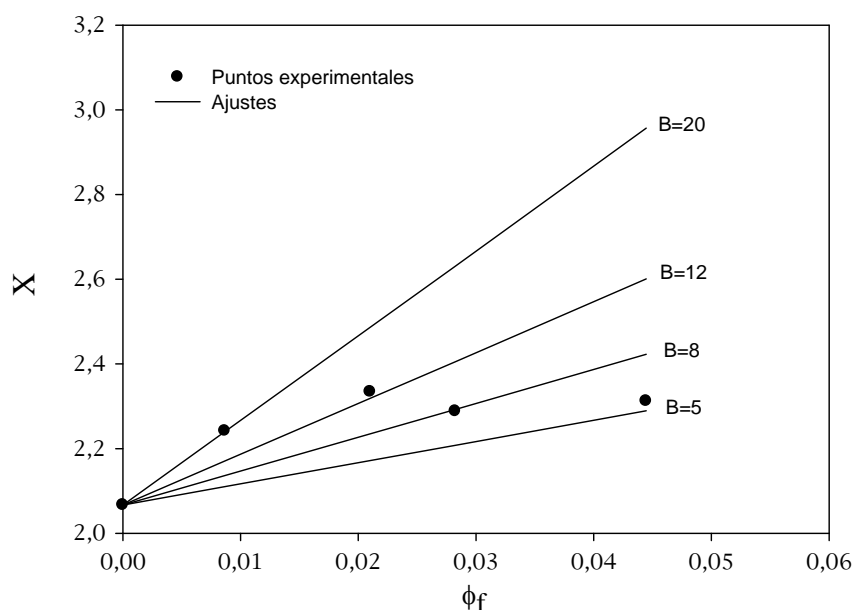


Figura 6.24. Estimación del parámetro *B*.

La determinación de B permite estimar también el grado de exfoliación en el nanocompuesto. Según la ecuación 6.20 el parámetro B depende linealmente del área superficial específica de la arcilla. El trabajo de Szazdi asume que una montmorillonita natural con un área superficial específica de $26\text{m}^2/\text{g}$ no se puede exfoliar, mientras que el área superficial de una arcilla completamente exfoliada es de $750\text{m}^2/\text{g}$. Estos dos casos representan los casos opuestos: el primero de ellos en el que no existe interacción entre polímero y arcilla y el segundo de ellos en el que se consigue el máximo refuerzo.

Según el criterio de Szazdi, se puede obtener el porcentaje de exfoliación de un nanocompuesto que contiene arcilla montmorillonítica. Sin embargo este criterio no lo podemos aplicar a nuestro sistema porque la superficie específica de la caolinita es mucho menor que la de montmorillonita y no se han encontrado referencias bibliográficas sobre el máximo valor de B para un sistema que contenga caolinita completamente exfoliada.

Como resumen final de la modelización realizada en los nanocompuestos con caolinita (NC3, NC7, NC10, NC15) en la Tabla 6.14 se ha recogido los valores estimados para la 'L/W', 'B' y ' τ '.

Tabla 6.14. Resumen de los valores de la relación de aspecto (L/W), parámetro de cantidad de carga transmitida por la fase dispersa (B) y parámetro de transferencia de esfuerzo en la interfase (τ).

Muestra	% másico	% volumétrico	L/W	B	τ (MPa)
NC3	2.41	0.86	15	20	10
NC7	5.72	2.10	15	12	6
NC10	7.59	2.82	12	8	3
NC15	11.62	4.45	10	5	2

6.9. CONCLUSIONES

En este capítulo se demuestra que las propiedades finales de nanocompuestos de polietileno están directamente relacionadas con el nivel de dispersión y el tamaño final de los agregados de arcilla que se distribuyen en la

matriz polimérica (microcompuesto o nanocompuesto). En este sentido se observa que la dispersión se ve principalmente afectada por el método utilizado para añadir la arcilla (polvo o masterbatch) y por la naturaleza de la arcilla contenida en los masterbatches (caolinita o montmorillonita).

La dilución de un *masterbatch* basado en caolinita en una matriz de LDPE mediante mezclado en fundido, permite obtener nanocompuestos de polietileno con una morfología predominantemente agregada pero con un alto grado de dispersión de la arcilla en partículas de tamaño nanométrico (30-200nm). Las imágenes de TEM permiten observar algunas zonas con estructuras intercaladas y algunas laminillas de caolinita exfoliadas.

En los sistemas obtenidos mediante la adición de caolinita no organomodificada en polvo o mediante la dilución del *masterbatch* con montmorillonita, MB-MMT se obtiene la estructura de un microcompuesto donde la mayoría de agregados está en el orden de varias micras ($>20\mu\text{m}$).

El sistema LDPE/MB-K consigue mayores incrementos en las propiedades mecánicas, térmicas y la barrera a oxígeno que el sistema LDPE/MB-MMT o el LDPE/K, lo cual se ha explicado por una mayor afinidad entre el polietileno y la caolinita y por una mejor dispersión de la caolinita alcanzada en el sistema LDPE/MB-K. La adición de un 7% de caolinita mediante masterbatch incrementa 45°C la temperatura de degradación oxidativa, aumenta la rigidez de la matriz en un 62% y mejora la barrera a oxígeno en un 31%.

Por otra parte, las propiedades mecánicas obtenidas en el nanocompuesto de caolinita, mediante la ruta del masterbatch son superiores a las observadas para el nanocompuesto que incorporaba caolinita organomodificada añadida de forma directa a la matriz polimérica (ver capítulo 4). Los resultados también se han visto sensiblemente afectados por el sistema de arcilla utilizado, siendo el tipo de morfología y las propiedades físicas del nanocompuesto más favorables incorporando la caolinita en forma de *masterbatch* que si la añadimos en forma de polvo sin modificar orgánicamente.

El estudio del efecto del contenido en caolinita en las propiedades mecánicas indica que al aumentar el contenido de carga inicial desde un 3 hasta un 15%, se produce un incremento en la rigidez del LDPE hasta un 92% manteniendo las características de ductilidad.

La modelización del módulo elástico mediante el modelo de Halpin-Tsai permite estimar la relación de aspecto de los nanocompuestos. Mediante este modelo y otras ecuaciones matemáticas para ajustar el esfuerzo de fluencia se obtiene que la relación de aspecto de los agregados de caolinita y la interacción polímero-caolinita disminuye a medida que se incrementa el contenido en arcilla. El ajuste de los valores de módulo según el modelo de Ji predice que los nanocompuestos de caolinita se ajustan bastante bien a un modelo de tres fases, a pesar de que el grado de exfoliación alcanzado es inferior al logrado en un sistema formado por compatibilizador con montmorillonita modificada (PEMA/oMMT).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Krook, M. Gallstedt, M.S. Hedenqvist, *A study on montmorillonite/polyethylene nanocomposite extrusion-coated paperboard*, Packaging Technology and Science, **18** (2005) 11
2. S. Sanchez-Valdes, M.L. Lopez-Quintanilla, E. Ramirez-Vargas, F.J. Medellin-Rodriguez, J.M. Gutierrez-Rodriguez, *Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites*, Macromolecular Materials and Engineering, **291** (2006) 128
3. F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, G. Filippone, D. Acierno, *Structure and dynamics of polyethylene/clay films*, Journal of Applied Polymer Science, **102** (2006) 4749
4. A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, N.A. D'Souza, *Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity*, Polymer, **46** (2005) 7323
5. A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. García, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*, Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), 1997)
6. S. Hotta, D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, Polymer, **45** (2004) 7639
7. T.D. Fornes, D.R. Paul, *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*, Polymer, **44** (2003) 4993
8. K.C. Yung, J. Wang, T.M. Yue, *Modeling Young's modulus of polymer-layered silicate nanocomposites using a modified Halpin-Tsai micromechanical model*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, **25** (2006) 847
9. H. Zou, W. Xu, Q. Zhang, Q. Fu, *Effect of alkylammonium salt on the dispersion and properties of poly(p-phenylene sulfide)/clay nanocomposites via melt intercalation*, Journal of Applied Polymer Science, **99** (2006) 1724
10. H.L. Qin, S.M. Zhang, C.G. Zhao, M. Feng, M.S. Yang, Z.J. Shu, S.S. Yang, *Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites*, Polymer Degradation and Stability, **85** (2004) 807
11. L.Z. Qiu, W. Chen, B.J. Qu, *Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites*, Polymer, **47** (2006) 922
12. M.A. Paul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, *New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study*, Polymer, **44** (2003) 443
13. M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa, *Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **85** (2004) 657

14. C.G. Zhao, H.L. Qin, F.L. Gong, M. Feng, S.M. Zhang, M.S. Yang, *Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, **87** (2005) 183
15. M.V. Burmistr, K.M. Sukhyy, V.V. Shilov, P. Pissis, A. Spanoudaki, I.V. Sukha, V.I. Tomilo, Y.P. Gomza, *Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes)*, *Polymer*, **46** (2005) 12226
16. S.M. Lomakin, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, A.N. Shchegolikhin, *Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization*, *Journal of Materials Science*, **43** (2008) 1340
17. F. Gugumus, *Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers - 2. Thermal oxidation of polyethylene*, *Polymer Degradation and Stability*, **76** (2002) 329
18. M.D. Sanchez-Garcia, E. Gimenez, J.M. Lagaron, *Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly(3-hydroxybutyrate) and layered silicates*, *Journal of Applied Polymer Science*, **108** (2008) 2787
19. H.B. Zhai, W.B. Xu, H.Y. Guo, Z.F. Zhou, S.J. Shen, Q.S. Song, *Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites*, *European Polymer Journal*, **40** (2004) 2539
20. L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron, R. Gavara, J.J. Saura, *Development of EVOH-kaolinite nanocomposites*, *Polymer*, **45** (2004) 5233
21. X.P. Xia, S.Z. Cai, C.S. Xie, *Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites*, *Materials Chemistry and Physics*, **95** (2006) 122
22. K.Y. Mya, K. Wang, L. Chen, T.T. Lin, P.K. Pallathadka, J.S. Pan, C.B. He, *The effect of nanofiller on the thermomechanical properties of polyimide/clay nanocomposites*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **209** (2008) 643
23. R. Séguéla, F. Rietsch, *Double Yield-Point in Polyethylene Under Tensile Loading*, *Journal of Materials Science Letters*, **9** (1990) 46
24. S. Siengchin, J. Karger-Kocsis, R. Thomann, *Alumina-filled polystyrene micro- and nanocomposites prepared by melt mixing with and without latex precompounding: Structure and properties*, *Journal of Applied Polymer Science*, **105** (2007) 2963
25. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, *Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids*, *Polymer Engineering and Science*, **43** (2003) 1312
26. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, *Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites*, *European Polymer Journal*, **41** (2005) 1115
27. L.E. Nielsen, *Models for the Pemeability of Filled Polymer Systems*, *Journal of Macromolecular Science*, A1, **5** (1967) 929

28. A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C.W. Macosko, M. Tsapatsis, *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties*, European Polymer Journal, **43** (2007) 3737
29. E. Jacquelot, E. Espuche, J.F. Gerard, J. Duchet, P. Mazabraud, *Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **44** (2006) 431
30. G.W. Beall, *A new model for interpreting nanocomposite behavior*, ANTEC 2004
31. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 1653
32. J.H. Lee, D. Jung, C.E. Hong, K.Y. Rhee, S.G. Advani, *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*, Composites Science and Technology, **65** (2005) 1996
33. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, *Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 8202
34. N.A. Hocine, P. Mederic, T. Aubry, *Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure*, Polymer Testing, **27** (2008) 330
35. N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, R.E. Cohen, *Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle*, Polymer, **45** (2004) 487
36. D. Shia, C.Y. Hui, S.D. Burnside, E.P. Giannelis, *An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites*, Polymer Composites, **19** (1998) 608
37. C. Jo, J. Fu, H.E. Naguib, *Constitutive modeling for intercalated PMMA/clay nanocomposite foams*, Polymer Engineering and Science, **46** (2006) 1787
38. L.J. Zhu, K.A. Narh, *Numerical simulation of the tensile modulus of nanoclay-filled polymer composites*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **42** (2004) 2391
39. R.S. Fertig, M.R. Garnich, *Influence of constituent properties and microstructural parameters on the tensile modulus of a polymer/clay nanocomposite*, Composites Science and Technology, **64** (2004) 2577
40. J.J. Luo, I.M. Daniel, *Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites*, Composites Science and Technology, **63** (2003) 1607
41. A. Durmus, A. Kasgoz, C.W. Macosko, *Mechanical properties of linear low-density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites: Estimation of aspect ratio and interfacial strength by composite models*, Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, **47** (2008) 608

42. Y.X. Zhou, V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani, P.K. Mallick, *Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites*, Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **402** (2005) 109
43. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, H. Miyagawa, L.T. Drzal, *Flexural and tensile moduli of polypropylene nanocomposites and comparison of experimental data to Halpin-Tsai and Tandon-Wang models*, Polymer Engineering and Science, **47** (2007) 1796
44. L. A. Utracki, *Clay-containing polymeric nanocomposites*: Rapra Technology (2004).
45. J.C. Halpin, *Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites*, Journal of Composite Materials, **3** (1969) 732
46. J.C. Halpin, J.L. Kardos, *Halpin-Tsai Equations - Review*, Polymer Engineering and Science, **16** (1976) 344
47. D.P.N. Vlasveld, J. Groenewold, H.E.N. Bersee, E. Mendes, S.J. Picken, *Analysis of the modulus of polyamide-6 silicate nanocomposites using moisture controlled variation of the matrix properties*, Polymer, **46** (2005) 6102
48. H.A. Stretz, D.R. Paul, R. Li, H. Keskkula, P.E. Cassidy, *Intercalation and exfoliation relationships in melt-processed poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite nanocomposites*, Polymer, **46** (2005) 2621
49. Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, *Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films*, Polymer Engineering and Science, **47** (2007) 1101
50. X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang, B.Z. Jiang, *Tensile modulus of polymer nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, **42** (2002) 983
51. www.webmineral.com
52. B. Chen, J.R.G. Evans, *Elastic moduli of clay platelets*, Scripta Materialia, **54** (2006) 1581
53. S. Tanoue, L.A. Utracki, A. Garcia-Rejon, J. Tatibouet, M.R. Kamal, *Melt compounding organoclay of different grades polystyrene with organoclay. Part 3: Mechanical properties*, Polymer Engineering and Science, **45** (2005) 827
54. W.D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, Wiley: New York, 2003)
55. A.H. Barber, S.R. Cohen, H.D. Wagner, *Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength*, Applied Physics Letters, **82** (2003) 4140
56. S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, *Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces*, Journal of Physical Chemistry B, **106** (2002) 3046
57. L. Szazdi, A. Pozsgay, B. Pukanszky, *Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites*, European Polymer Journal, **43** (2007) 345

CAPÍTULO 7

DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS LDPE/ARCILLA POR EXTRUSIÓN

7.1. INTRODUCCIÓN

El presente capítulo se centra en el desarrollo y caracterización de nanocompuestos de LDPE obtenidos mediante extrusión de doble husillo. El objetivo de este capítulo es analizar por una parte la idoneidad de los materiales elegidos para preparar nanocompuestos de polietileno a partir del empleo de equipamiento industrial, y por otra parte, el grado de dispersión que se puede presentar con esta técnica de procesado a diferencia de una tecnología más convencional como el mezclado en un mezclador interno de laboratorio.

En este capítulo se presentan resultados sobre nanocompuestos de LDPE desarrollados a partir de una arcilla montmorillonita organomodificada (oMMT) y de una arcilla caolinítica (K) añadida en forma de un masterbatch comercial. A partir de los materiales que se describen en la Tabla 7.1 se pretende estudiar de forma separada el efecto que ejerce la configuración de husillos, la adición de compatibilizador y la naturaleza de la arcilla sobre la dispersión y sobre las propiedades físicas del LDPE.

En primer lugar se analizará la influencia de la configuración de husillos sobre el grado de dispersión alcanzado en sistemas de LDPE/oMMT. Posteriormente, se estudiará el efecto de la adición de un bajo contenido de compatibilizador (PEMA) sobre el grado de dispersión de la arcilla oMMT en la matriz de LDPE. Finalmente, se extruirán nanocompuestos de LDPE a partir de un *masterbatch* comercial (desarrollado según la patente con nº de solicitud 2008 02035) basado en arcilla caolinítica (MB-K). Para la extrusión de los sistemas con esta arcilla (LDPE/K) no se añadirán compatibilizadores debido a que en el capítulo 6 se observó que mediante este *masterbatch* se conseguía una buena dispersión y unas considerables mejoras en las propiedades físicas.

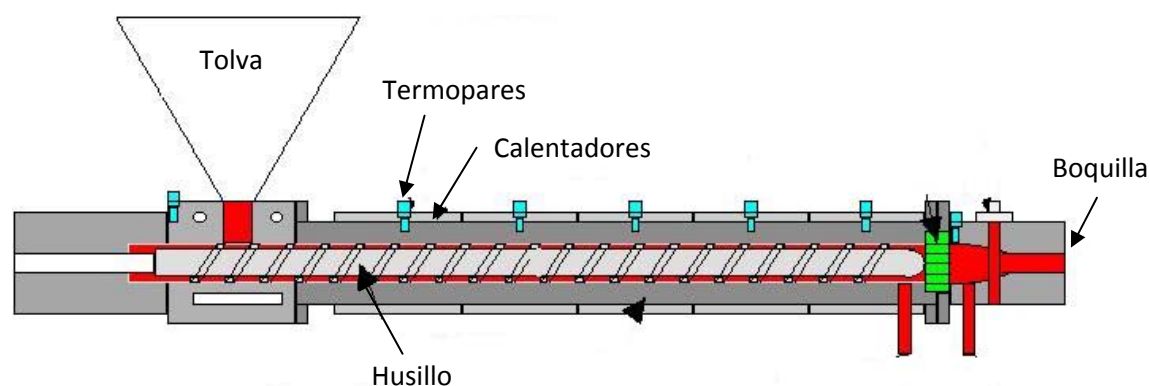
En este capítulo se ha utilizado como arcilla montmorillonítica una arcilla comercial (Nanobioter[®] AE21) permitida para contacto alimentario, a diferencia de la Cloisite[®] 20A utilizada en capítulos anteriores no permitida por la legislación de la Unión Europea para esta aplicación.

Tabla 7.1. Resumen de materiales utilizados.

<i>Descripción del material</i>	<i>Abreviación</i>	<i>Nombre comercial</i>
Polietileno de baja densidad	LDPE	Alcudia® PE 015
Polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (compatibilizador)	PEMA	Fusabond® E MB226DE
Montmorillonita organomodificada	oMMT	Nanobioter® AE21
<i>Masterbatch</i> de base caolinita	MB-K	Nanobioter® D240B

7.2. ASPECTOS BÁSICOS DE LA EXTRUSIÓN DE POLÍMEROS

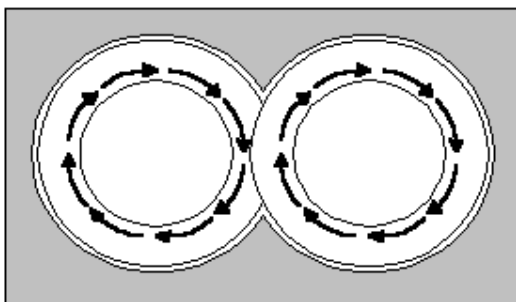
En general, la extrusión es una de las técnicas más importantes en la industria para la transformación de materiales plásticos. En las extrusoras el material polimérico se funde y es forzado a pasar a través de una boquilla, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo que gira concéntricamente en una cámara a temperaturas controladas. El equipo permite obtener productos con una forma o perfil determinado (películas, láminas, tubos). Asimismo, las extrusoras pueden formar parte de un sistema de procesado como el moldeo por inyección o por soplado, el soplado de películas o el recubrimiento de cables. En la Figura 7.1 se muestra el esquema de una extrusora sencilla.

**Figura 7.1.** Esquema de una extrusora monohusillo.

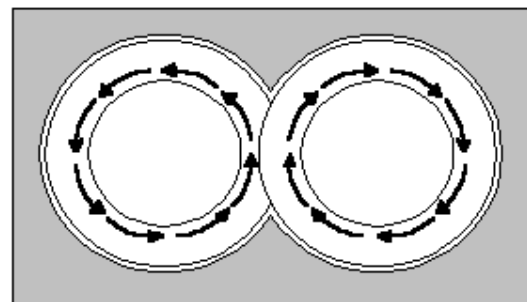
Las extrusoras más comunes son las formadas por un solo husillo. Generalmente, este tipo de extrusoras se dividen en 3 zonas [1]:

1. *Zona de alimentación:* en esta parte se lleva a cabo el transporte del material sólido. Los gránulos son comprimidos y están sujetos a fricción y esfuerzos cortantes. En esta zona empieza el calentamiento/fusión del polímero.
2. *Zona de fusión:* en esta zona se logra una fusión efectiva y se mezcla el material hasta conseguir una mezcla homogénea.
3. *Zona de dosificación:* en esta zona se impulsa la mezcla fundida hacia la boquilla.

Para operaciones en las que se requiere un mezclado más intenso se utilizan extrusoras de doble husillo, que proporcionan un mayor empuje, mayores aceleraciones del material y esfuerzos cortantes relativamente altos (ver tipos en Figura 7.2). Existen dos tipos de extrusoras de doble husillo: las que engranan y las que no engranan; y dentro de las que engranan existen dos posibilidades, las co-rotantes y las contra-rotantes, según las direcciones de giro.



Husillos co-rotantes



Husillos contra-rotantes

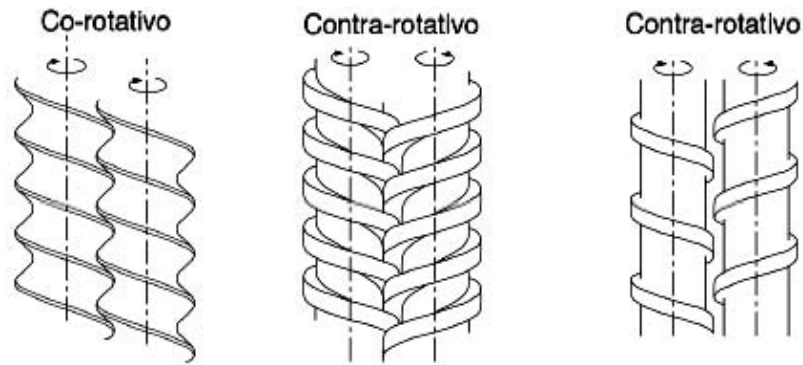


Figura 7.2. Representación esquemática de diferentes extrusoras de doble husillo [1].

Las extrusoras de doble husillo que engranan son de limpieza automática, lo que hace que se reduzcan los tiempos de producción. La principal característica de estas extrusoras es que las superficies de los husillos deslizan una sobre la otra removiendo constantemente el polímero retenido en el husillo. La extrusora de doble husillos co-rotativa es considerada como la de mayor eficiencia para muchos procesos, como la extrusión reactiva. Los sistemas co-rotativos tienen una mayor eficiencia de bombeo como consecuencia de la doble acción de transporte de los dos husillos. Por el contrario, los sistemas contra-rotativos presentan picos de temperatura elevada que los hacen inadecuados para su utilización en la extrusión reactiva, aunque por otra parte, los esfuerzos elevados que se obtienen debido a la acción de calandrado entre husillos, sí los hacen apropiados para dispersar pigmentos y lubricantes.

En el caso particular de materiales nanocompuestos polímero/arcilla la extrusora co-rotativa presenta mayor eficiencia en la dispersión de las nanoláminas [2-4]. Las fuerzas de fricción generadas por los husillos y el grado de mezclado originado por los diferentes elementos de mezclado pueden producir nanocompuestos con un alto grado de exfoliación. Existen trabajos en los que se analiza el efecto del tipo de extrusora y de la configuración de husillos sobre el grado de dispersión y de exfoliación [4-7].

Una de las características más importantes de las extrusoras de doble husillo es el diseño de los husillos. Los husillos están formados por elementos dispersivos y/o distributivos e incluso con elementos reversivos. Con los

elementos de tipo distributivo se logra que todos los materiales se encuentren en igual proporción en la muestra; con los dispersivos se consigue que los componentes no se aglomeren sino que formen partículas del menor tamaño posible y con los reversivos se produce un retroceso del material en sentido contrario al de avance de los husillos, aumentando de este modo la cizalla y el tiempo de residencia. El diseño de los husillos afecta a parámetros tales como la velocidad de alimentación, la velocidad de extrusión, la temperatura del material, el tiempo de residencia del material dentro de la extrusora y en general a la eficiencia del mezclado [8, 9]. En la elaboración de nanocompuestos poliméricos, estos parámetros influyen directamente sobre el nivel de dispersión o exfoliación de las nanocargas, y estos a su vez, sobre las propiedades finales del nanocompuesto, en particular sobre propiedades mecánicas, térmicas o de barrera [9, 14-16].

7.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

Para el desarrollo de los nanocompuestos de caolinita se ha utilizado un masterbatch de caolinita obtenido mediante el mismo procedimiento que el utilizado en el capítulo 6. Las características de este masterbatch se detallaron en el capítulo 6. En este capítulo se resumen las características de la arcilla montmorillonita utilizada (Nanobioter[®] AE21).

7.3.1. ARCILLA MONTMORILLONITA ORGANOMODIFICADA (NANOBIOTER[®] AE21)

La arcilla Nanobioter[®] AE21 (suministrada por NanoBioMatters, S.L.) es una arcilla montmorillonítica modificada químicamente con sustancias afines a la estructura molecular del polietileno, las cuales no han sido desveladas por la empresa suministradora. El patrón de difracción de rayos X realizado a esta arcilla muestra un desplazamiento del pico basal (001) hacia ángulos menores comparado con la misma arcilla sin modificaciones orgánicas (Figura 7.3). El desplazamiento del pico hacia ángulos más pequeños es debido a la intercalación de moléculas orgánicas dentro de la galería interlaminar de la arcilla y que han sido intercambiadas por cationes interlaminares. El pico (001) se ha desplazado desde 6.32° hasta 4.84° (2 θ). Aplicando la ley de Bragg se obtiene que el

espaciado basal de la arcilla se ha incrementado desde 1.40nm hasta 1.82nm. Asimismo existe también una pequeña fracción de arcilla modificada que difracta a $3.3^\circ(2\theta)$, cuyo espaciado basal es de 2.67nm.

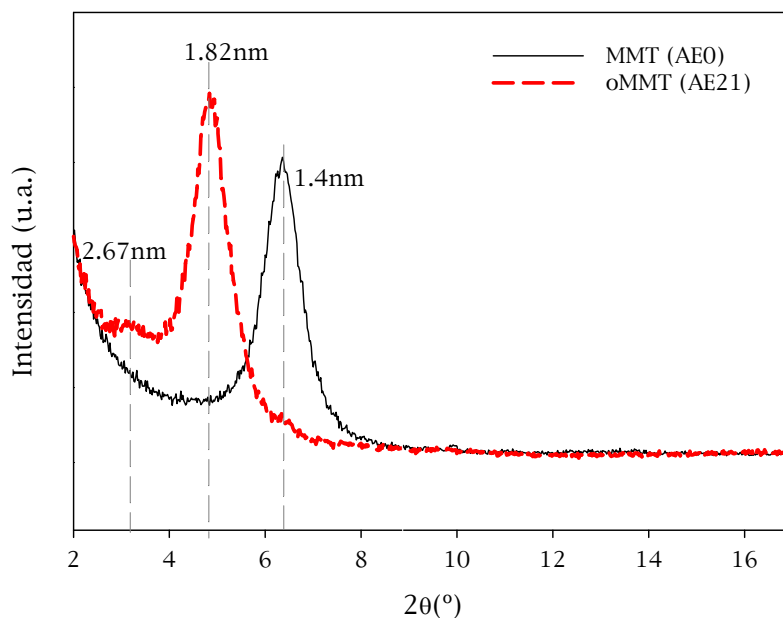


Figura 7.3. Patrones de WAXS de la montmorillonita modificada y no modificada orgánicamente (*Nanobioter*[®]).

La Figura 7.4 muestra las curvas de TGA y DTG de la montmorillonita organomodificada. Se pueden apreciar 3 etapas diferentes en la pérdida de masa: la primera correspondiente a la pérdida de agua u otros disolventes que hayan sido utilizados en el proceso de modificación de la arcilla (picos situados a 56°C y 114°C), la segunda debida a descomposición y volatilización de los agentes modificantes (pico situado a 271°C) y la tercera correspondiente a la deshidroxilación de la MMT (pico a 609°C) [17]. La pérdida total de masa, o pérdida por calcinación, es de un 19%, del cual un 2% corresponde a pérdida de agua absorbida en la arcilla.

La distribución de tamaño de partícula realizada a este tipo de arcilla muestra un $d_{100}=29.59\mu\text{m}$, un $d_{50}=11.66\mu\text{m}$ y un $d_{10}=5.83\mu\text{m}$.

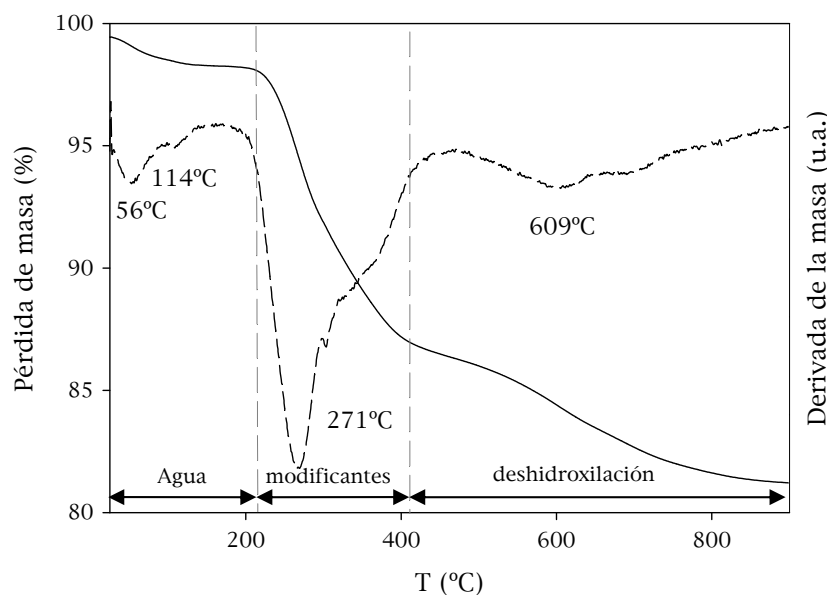


Figura 7.4. Curvas de TGA y DTG de la montmorillonita modificada (Nanobioter AE21)

7.4. PROCESADO DE NANOCOMPUESTOS POR EXTRUSIÓN

7.4.1. MÉTODO DE PREPARACIÓN

Los nanocompuestos de LDPE extruidos han sido procesados en una extrusora de doble husillo co-rotante Thermo-Prism Eurolab de 16mm de diámetro y relación L/D de 40:1. En la preparación de los nanocompuestos de montmorillonita, el polímero y la arcilla fueron añadidos de forma simultánea a través de la tolva de la extrusora (zona 1) mediante dos alimentadores diferentes. Las condiciones de alimentación del polímero y arcilla fueron ajustadas para conseguir aproximadamente un 7% en peso de carga. En el caso de los nanocompuestos de caolinita, estos fueron preparados diluyendo el *masterbatch* hasta conseguir aproximadamente el mismo contenido en carga. El material extruido fue posteriormente enfriado en un baño de agua y peletizado.

También fueron procesados nanocompuestos de montmorillonita con un bajo contenido en compatibilizador (~10% en peso) con el objetivo de favorecer la exfoliación de la montmorillonita en la matriz de LDPE. Aunque en trabajos publicados por otros autores se han utilizado mayores contenidos de

compatibilizador para conseguir nanocompuestos con un porcentaje elevado de exfoliación, en este trabajo se propone utilizar un porcentaje menor debido a que la adición de PEMA puede causar una disminución en parámetros importantes de la matriz, como pueden ser la rigidez mecánica o las propiedades barrera, además de incrementar el coste final del material.

La arcilla montmorillonítica, el compatibilizador y el masterbatch fueron secados a 80°C durante 24h en una estufa antes de ser mezclados. Todas las muestras de LDPE fueron extruidas con un perfil de temperaturas de 170-190°C (zona 2-zona 10) a lo largo de la extrusora y 190°C en la boquilla. Asimismo, las muestras fueron procesadas a 200rpm y a una velocidad de alimentación del polímero de 178g/h o 309g/h.

Se han utilizado dos tipos de configuración de husillos: configuración A y configuración B. La configuración de husillos A está diseñada para producir un elevado grado de mezclado a través de una combinación de secciones de mezclado distributivo (formadas por la combinación de varios elementos desplazados a diferentes ángulos en el sentido de avance del material) y de mezclado dispersivo (elementos no desplazados entre ellos). Además en dicha configuración hay dos elementos reversivos de longitud $D/2$ situados a una longitud de la extrusora de $32D$ directamente después de una sección de mezclado, con el objetivo de incrementar el tiempo de residencia del material dentro de la extrusora y el retroceso del material (*backmixing*). Por su parte, la configuración de husillos B está diseñada para un mezclado menos agresivo, con un menor tiempo de residencia y formada sólo por tres zonas de mezclado distributivo.

En la Figura 7.5 se puede observar la forma y las dimensiones de los elementos que componen las dos configuraciones de husillos.

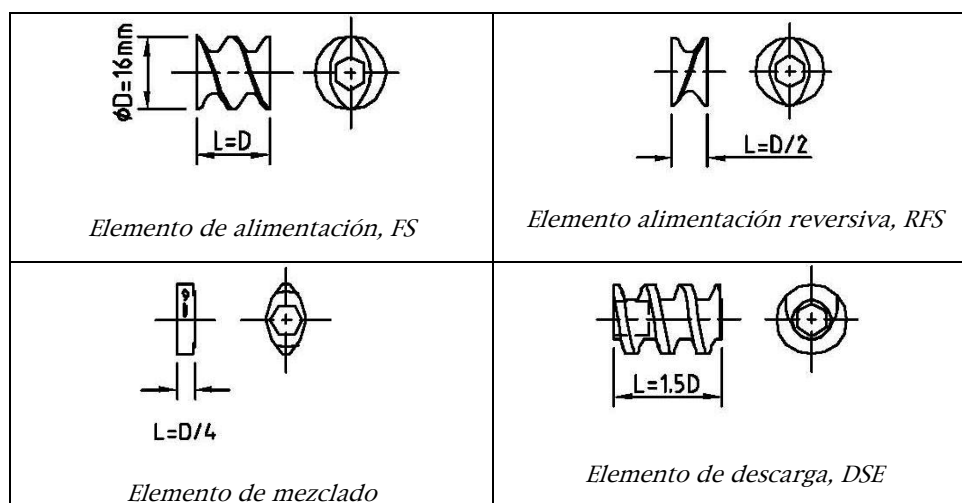


Figura 7.5. Forma y dimensiones de los diferentes elementos que forman los husillos.

En la Figura 7.6 se muestra un esquema con la descripción detallada de todos los elementos que constituyen ambas configuraciones de husillos, su longitud y su ángulo de desplazamiento (*staggering angle*). La longitud total de los husillos es de 0.64m (40D), compuesta por elementos de mezclado de longitud de 0.004m (D/4). En dicha figura aparecen las siguientes abreviaciones:

- FS:** elementos de alimentación (hacia adelante)
- RFS:** elementos de alimentación reversiva (hacia atrás)
- F30:** elementos que forman sección de mezclado distributivo con un ángulo de desplazamiento de 30°
- F60:** elementos que forman sección de mezclado distributivo con un ángulo de desplazamiento de 60°
- A90:** elementos que forman sección de mezclado distributivo con un ángulo de desplazamiento de 90°
- AO:** elementos que forman sección de mezclado dispersivo con un ángulo de desplazamiento de 0°
- DSE:** elementos de descarga del material en el cabezal

Figura 7.6. Descripción detallada de las configuraciones de husillos utilizadas

ESQUEMA EXTRUSORA PRISM EUROLAB 16mm 40:1 LD		CONFIGURACIÓN B CONFIGURACIÓN DE HUSILLOS BAJA CIZALLA	CONFIGURACIÓN A CONFIGURACIÓN DE HUSILLOS ALTA CIZALLA
D		D	D
1		1 1 D FS FS 1	1 1 D FS FS 1
2	Bloque 1	2 1 D FS FS 2	2 1 D FS FS 2
3	PRINCIPAL FUERTE ALIMENTACIÓN	3 1 D FS FS 3	3 1 D FS FS 3
4		4 1 D FS FS 4	4 1 D FS FS 4
5	Bloque 2	5 1 D FS FS 5	5 1 D FS FS 5
6		6 1 D FS FS 6	6 1 D FS FS 6
7		7 1 D FS FS 7	7 1 D FS FS 7
8		8 1 D FS FS 8	8 1 D FS FS 8
9	Bloque 3	9 1 D FS FS 9	9 1 D FS FS 9
10		10 1 D FS FS 10	10 a90 a90 a90 a90 a90 a90 8 x 90°
11		11 1 D FS FS 11	11 a0 a0 a0 a0 a0 a0 4 x 0°
12		12 FS1 FS2 FS3 FS4 4 x 30°	12 a0 a0 a0 a0 a0 a0 4 x 90°
13	Bloque 4	13 FS5 FS6 FS7 FS8 4 x 60°	13 a90 a90 a90 a90 a90 a90 4 x 90°
14		14 FS9 FS10 FS11 FS12 4 x 90°	14 1 D FS FS 10
15		15 1 D FS FS 12	15 1 D FS FS 11
16	Bloque 5	16 1 D FS FS 13	16 a0 a0 a0 a0 a0 a0 0 x 0°
17		17 1 D FS FS 14	17 a0 a0 a0 a0 a0 a0 0 x 0°
18		18 1 D FS FS 15	18 1 D FS FS 12
19		19 1 D FS FS 16	19 1 D FS FS 13
20	Bloque 6	20 1 D FS FS 17	20 a0 a0 a0 a0 a0 a0 6 x 0°
21		21 FS18 FS19 FS20 FS21 6 x 60°	21 1 D FS FS 14
22		22 1 D FS FS 18	22 a0 a0 a0 a0 a0 a0 4 x 0°
23		23 1 D FS FS 19	23 1 D FS FS 15
24	Bloque 7	24 1 D FS FS 20	24 a0 a0 a0 a0 a0 a0 4 x 0°
25		25 1 D FS FS 21	25 1 D FS FS 15
26		26 1 D FS FS 22	26 1 D FS FS 16
27		27 1 D FS FS 23	27 1 D FS FS 17
28	Bloque 8	28 1 D FS FS 24	28 1 D FS FS 18
29		29 1 D FS FS 25	29 a0 a0 a0 a0 a0 a0 4 x 0°
30		30 FS26 FS27 FS28 FS29 4 x 60°	30 a90 a90 a90 a90 a90 a90 8 x 90°
31		31 FS30 FS31 FS32 FS33 8 x 90°	31 a90 a90 a90 a90 a90 a90 8 x 90°
32	Bloque 9	32 a90 a90 a90 a90 a90 a90	32 D/2 RFS 1
33		33 1 D FS FS 25	33 D/2 RFS 2
34		34 1 D FS FS 27	34 1 D FS FS 19
35	Bloque 10	35 1 D FS FS 28	35 1 D FS FS 20
36		36 1 D FS FS 29	36 1 D FS FS 21
37		37 1 D FS FS 30	37 1 D FS FS 22
38		38 1 D FS FS 31	37 1 D FS FS 23
39		39 1.5 D DS Descarga	38 1 D FS FS 24
40		40 DS	39 1.5 D DS Descarga

La Figura 7.7 muestra tres fotografías en las que se puede observar una sección de husillo normal y dos secciones de mezclado: una distributivo y otra dispersivo.

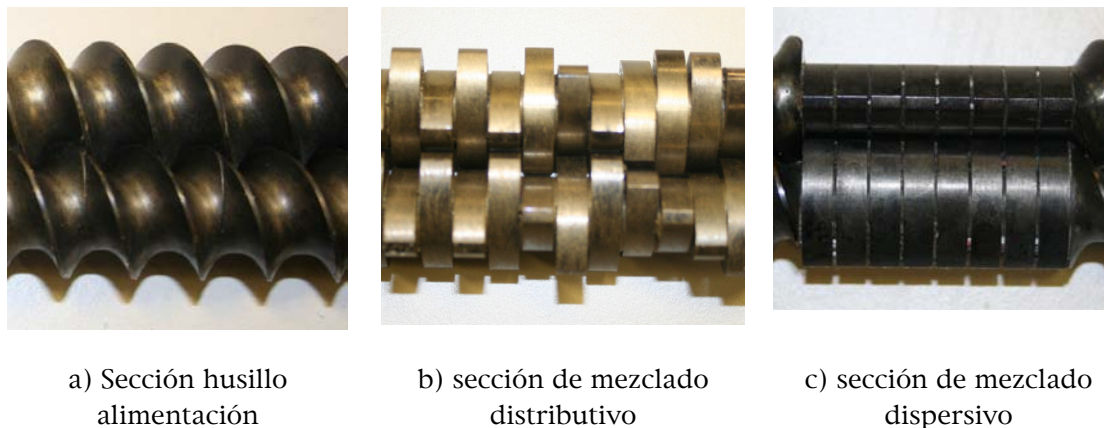


Figura 7.7. Ejemplos de fotos de las diferentes secciones de los husillos.

El tiempo de residencia del material dentro de la extrusora es un parámetro de especial importancia, ya que influye sobre el grado de exfoliación de la arcilla y sobre la degradación de los nanocompuestos. El tiempo de residencia varía con el tipo de configuración y con la velocidad de alimentación utilizada. En la Tabla 7.2 se indican los valores del tiempo de residencia medidos para el LDPE extruido con las dos configuraciones de husillos a 200rpm y dos velocidades de alimentación 309g/h y 178g/h. A partir de dicha tabla cabe destacar que:

- El material procesado con la configuración de husillos A, que contiene elementos dispersivos, distributivos y reversivos, es sometido a un mayor tiempo de residencia en comparación al procesado con la configuración B.
- Una menor velocidad de alimentación repercute en un mayor tiempo de residencia.

Tabla 7.2. Tiempo de residencia del LDPE.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>
LDPE, conf A, 309g/h	3.08
LDPE, conf B, 309g/h	1.14
LDPE, conf A, 178g/h	5.55

En la Tabla 7.3 se describe la composición y las condiciones de procesado de cada muestra preparada por extrusión.

Tabla 7.3. Composición y condiciones de procesado de las muestras extruidas a 200rpm y con un perfil de temperaturas de 170-190°C. Valores del par de fuerzas y de la presión en fundido.

<i>Muestra</i>	<i>Conf</i>	<i>Velocidad Alimentación (g/h)</i>	<i>% carga</i>	<i>ΔT zona 7 (°C)</i>	<i>Par (%)</i>	<i>Presión en fundido (bar)</i>
LDPE	A	178	--	7	75-80	31.47
LDPE/οMMT	A	178	7	6	67-70	20.23
LDPE/PEMA	A	178	--	7	72-75	27.38
LDPE/PEMA/οMMT	A	178	7	11	82-85	33.42
LDPE/MB-K	A	178	7	9	75-77	25.47
LDPE	A	309	--	7	70-75	35.40
LDPE/οMMT	A	309	7	7	75-77	28.10
LDPE/PEMA/οMMT	A	309	7		>100*	---
LDPE/MB-K	A	309	7	11	85-87	30.60
LDPE	B	309	--	0	35-37	32.92
LDPE/οMMT	B	309	7	0	32-35	32.73
LDPE/MB-K	B	309	7	0	40	32.86

* La muestra LDPE/PEMA/οMMT no ha podido extruirse a 309g/h y a 200rpm porque en estas condiciones se superaba el máximo valor del par permitido para esta extrusora.

7.4.2. PARÁMETROS EXPERIMENTALES DEL PROCESADO

7.4.2.1. Variaciones del perfil de temperaturas y del par motor

Como se indica en la tabla anterior se han extruido varias muestras para analizar el efecto de diferentes variables tales como la configuración de husillos, la velocidad de alimentación del polímero (o tiempo de residencia), la presencia

de compatibilizador y la naturaleza de la arcilla, sobre el procesado del polietileno.

Durante la extrusión de dichas muestras se han determinado los valores del par motor ejercido por la extrusora y las variaciones de la temperatura respecto al perfil fijado. El par motor (torque) es una medida de la cantidad de energía necesaria para fundir el polímero y hacerlo fluir a través de los husillos de la extrusora. El incremento de la temperatura del proceso, respecto al perfil fijado, puede dar una idea de la intensidad y grado de mezclado/cizalla entre la matriz y la arcilla.

En las muestras extruidas con la configuración de husillos A, se ha observado un incremento en la temperatura fijada en zonas del perfil de husillos próximas a los elementos reversivos. Esto puede ser debido al retroceso del material y al aumento de cizalla en dichas zonas. El incremento de la temperatura registrado parece estar influenciado por la composición de la muestra, es decir, por el tipo de arcilla añadido y por la presencia de compatibilizador. Se han alcanzado incrementos en la temperatura entre 6°C y 11°C a lo largo del perfil del husillo, aunque con una temperatura máxima en la zona 7. Estos incrementos han sido más pronunciados en los nanocompuestos de montmorillonita con compatibilizador y en los nanocompuestos formados por caolinita. Estas mismas muestras han presentado también durante el procesado un mayor par motor (ver Tabla 7.3).

De forma general el valor del par motor se incrementa en el procesado de nanocompuestos en comparación a los valores de las matrices sin carga, siendo su valor mayor a medida que se incrementa el contenido de carga [18-20]. En nuestro caso, la variación del par de fuerzas con la adición de arcilla está influenciada por la velocidad de alimentación, por la configuración de husillos y por el tipo de arcilla. Los incrementos del valor del par son mayores en las muestras extruidas a 309g/h. En las muestras procesadas a 178g/h no se producen variaciones significativas del par, o incluso se observan disminuciones cuando se añade la arcilla oMMT. Este último comportamiento puede explicarse

porque la muestra procesada a 178g/h presenta un mayor tiempo de residencia y por lo tanto puede presentar un mayor grado de degradación o bien puede ser debido a que existe menos cantidad de material en el volumen de la extrusora. En las muestras extruidas con la configuración A también se observa que la adición de compatibilizador incrementa considerablemente el valor del par en comparación a los sistemas que incorporan solo arcilla.

Durante la extrusión de los sistemas con la configuración B no se han observado variaciones de temperatura respecto al perfil de temperaturas de extrusión fijado, lo cual indica que se produce un mezclado menos intenso con dichos husillos. Como era de esperar, el valor del par generado también es menor en comparación con la muestra procesada en las mismas condiciones y para un diseño de husillos tipo A.

Las variaciones experimentales observadas en el par de fuerzas sugieren que la extrusión con la configuración de tipo A requiere de una mayor energía en comparación con la configuración de tipo B. Las observaciones llevadas a cabo indican que el tipo de configuración de husillos es de especial importancia en el desarrollo de nanocompuestos mediante un proceso industrial como la extrusión. Esto es porque se requiere de una elevada fuerza para romper los agregados en partículas más pequeñas y poder dispersar las laminillas de arcilla. Los máximos valores del par o torque se registraron para la muestra de LDPE/PEMA/oMMT extruida a 178g/h y para la de LDPE/MB-K extruida a 309g/h (sin tener en cuenta la muestra LDPE/PEMA/oMMT a 309g/h que no pudo procesarse al superar el 100% del valor máximo del par de fuerzas permitido para la extrusora utilizada).

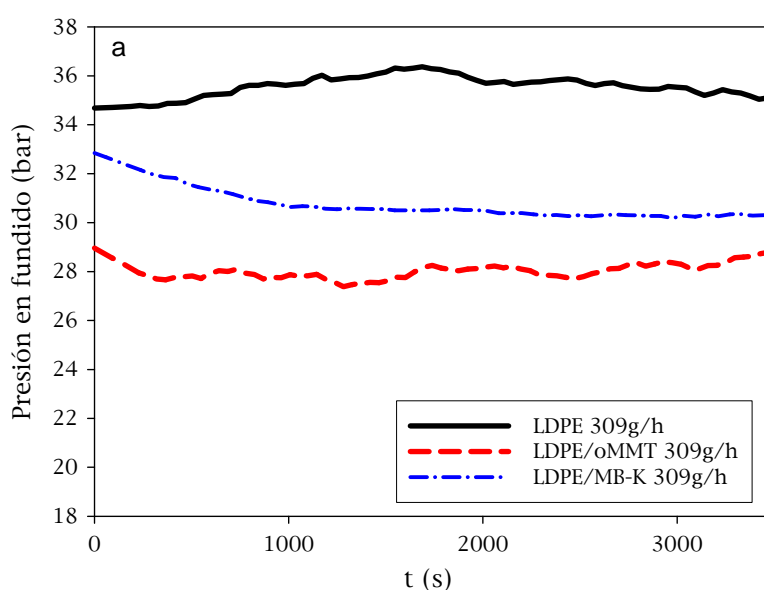
7.4.2.2. Variaciones de la presión en fundido

Las variaciones de la presión en fundido según diferentes parámetros, tales como el tipo de configuración de husillos, la velocidad de alimentación, la adición de compatibilizador y el tipo de arcilla, fueron registradas en la boquilla de la extrusora. Para cada muestra se ha obtenido un valor promedio de la presión (ver Tabla 7.3).

La velocidad de alimentación del polímero ejerce un efecto importante sobre la presión en fundido: las muestras extruidas a 309g/h ejercen una mayor presión en la boquilla que las muestras extruidas a 178g/h.

En la Figura 7.8a se representan las presiones en fundido respecto al tiempo de extrusión para el LDPE y para nanocompuestos (solo con arcilla) extruidos a 200rpm, a 309g/h y con la configuración de husillos A. La adición de arcilla (oMMT o MB-K) disminuye la presión con respecto al LDPE sin carga, aunque dicha disminución es más significativa en el caso de la organomontmorillonita. La menor presión de los sistemas LDPE/oMMT podría explicarse por la presencia de estructuras degradadas originadas como consecuencia de la degradación de la modificación de la arcilla oMMT (ver resultados de WAXS en apartado 7.5.2.1).

La Figura 7.8b muestra el efecto de la adición de compatibilizador (PEMA) en la presión en fundido de los nanocompuestos con oMMT (configuración A). La adición del compatibilizador reduce también la presión (el compatibilizador presenta un mayor índice de fluidez que el polietileno). Sin embargo, si se añade arcilla a una mezcla de LDPE/PEMA la presión en fundido tiende a incrementar por encima de los valores registrados para el LDPE sin carga, probablemente debido a las interacciones establecidas entre la arcilla y el compatibilizador.



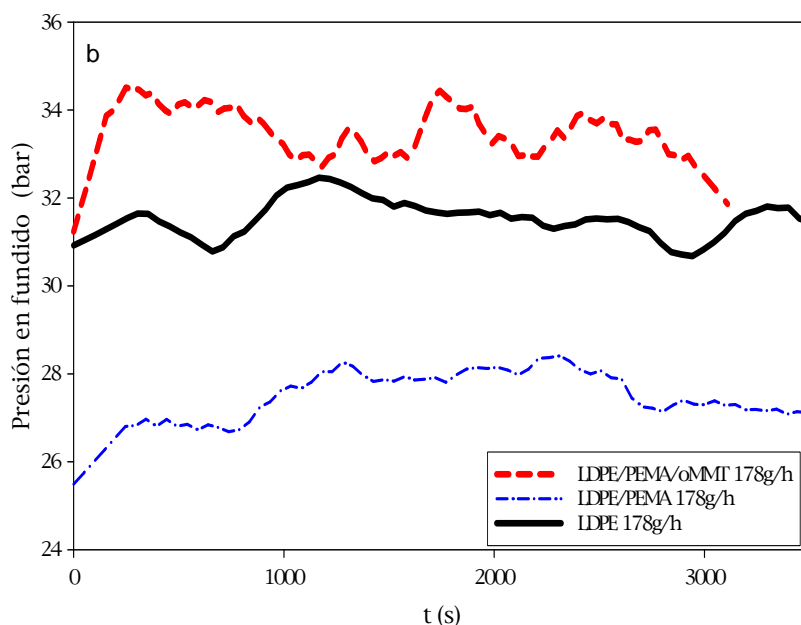


Figura 7.8. Presión en fundido de nanocompuestos de LDPE procesados a 200rpm con la configuración A: a) efecto de la adición de arcilla; b) efecto de la adición de compatibilizador.

Los valores de presión de las muestras procesadas a partir de la configuración de husillos B también han sido medidos. La presión no varió prácticamente con la adición de arcilla, pero si se observó un apreciable incremento respecto a la misma muestra con oMMT procesada en la configuración A.

7.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS EXTRUIDOS

La caracterización de los nanocompuestos extruidos se ha dividido en diferentes subapartados tales como: estudio de la degradación, estudio morfológico, estudio reológico, propiedades térmicas, propiedades mecánicas y propiedades barrera. Se realizará una correlación entre el tipo de morfología y las propiedades finales.

7.5.1. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN

Las elevadas temperaturas alcanzadas durante el proceso de extrusión junto con el elevado grado de cizalla ejercido por los husillos y el tiempo de residencia, pueden causar degradación de las sustancias utilizadas para la modificación de las arcillas y degradación de las cadenas de polietileno. La presencia de esta degradación suele causar la aparición de un color amarillento en los nanocompuestos, aunque el cambio de color de la matriz polimérica puede ser ocasionado por la adición de la arcilla que inicialmente presenta una cierta coloración.

Para estudiar el posible grado de degradación de las muestras extruidas como consecuencia del procesado térmico se realizaron ensayos de FTIR, pero no pudo apreciarse con claridad ninguna banda (tales como dobles enlaces o grupos carbonilo) indicando la presencia de degradación. Por ello, se realizaron medidas colorimétricas a partir de las cuales se obtuvieron las coordenadas CIELab (L^* , a^* , b^*) y los tres parámetros triestímulo X, Y, Z. Estas medidas permitieron calcular el índice de amarilleamiento (YI), según la ecuación 7.1 (ver norma ASTM E313).

$$YI = \frac{100(C_x X - C_z Z)}{Y} \quad \text{ec. (7.1)}$$

Donde $C_x=1.3013$ y $C_z=1.1498$ para el iluminante utilizado D65 y para un ángulo de 10° .

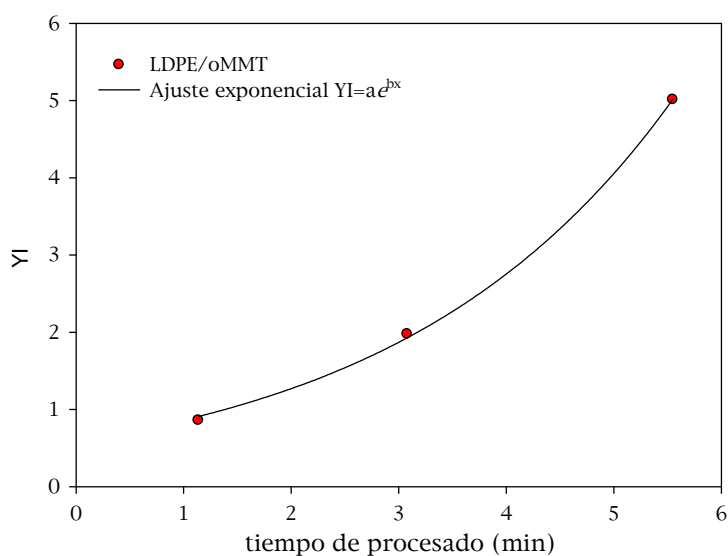
El índice de amarilleamiento es utilizado frecuentemente para comprobar la degradación de materiales por causas de la luz, temperatura, u otros factores ambientales. Es una indicación del grado en que la superficie de la muestra es diferente del blanco ideal en la dirección del amarillo. Cuando la diferencia desde el blanco ideal se incrementa, el valor numérico absoluto del índice de amarilleamiento se incrementa. Un valor de YI positivo indica una diferencia en

el color hacia el amarillo, mientras que un YI negativo indica una diferencia hacia el azul.

Se realizaron ensayos colorimétricos sobre planchas de nanocompuestos obtenidas por prensado. En la Tabla 7.4 se muestran los valores de YI para las muestras extruidas a diferentes tiempos de residencia (a diferentes velocidades de alimentación y configuración de husillos) con los dos tipos de arcilla. En esta misma tabla también se incluyen los valores calculados para una plancha de LDPE obtenida directamente de la granza (sin procesar, por lo tanto sin degradación) y los obtenidos a partir de las dos arcillas (en polvo) que forman parte de los diferentes nanocompuestos. Los valores de YI de las dos arcillas nos indican que la arcilla caolinita (K), con un índice de 24.60 es más oscura que la arcilla montmorillonita (oMMT), con un índice de 10.92. Los nanocompuestos de caolinita presentan a la vista un color marronáceo como consecuencia del color original de este tipo de arcilla. Por eso las muestras de LDPE/MB-K procesadas a diferentes tiempos presentan un alto índice YI, pero que no puede atribuirse directamente a una degradación en la muestra sino a la coloración originada por la adición de la caolinita. A partir de los valores de YI de las muestras de LDPE/MB-K se observa que no se produce una variación significativa en el color para diferentes tiempos de procesado, por lo tanto dicho sistema parece estable en las condiciones de procesado utilizadas. Por otra parte, la arcilla oMMT presenta inicialmente un color blanquecino, pero al ser procesada con el LDPE aparece una cierta coloración amarillenta como consecuencia de una posible degradación. La tendencia del índice de amarilleamiento en el sistema LDPE/oMMT indica que la degradación se incrementa de forma exponencial con el tiempo de residencia del material en la extrusora (Figura 7.9). Las muestras con un mayor grado de degradación son las procesadas con la configuración de husillos A a una velocidad de alimentación del polímero de 178g/h. Estas observaciones pueden indicarnos que la arcilla oMMT es poco estable térmicamente en las condiciones utilizadas y que incluso a pocos minutos de procesado empieza a amarillear.

Tabla 7.4. Valores de índices de amarilleamiento para muestras extruidas.

<i>Muestra</i>	<i>Condiciones procesado</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>	<i>YI</i>
LDPE (no procesado)	----	----	-1.10
Arcilla oMMT (blanca)	----	----	10.92
Arcilla K (marrón)	----	----	24.60
LDPE/oMMT	Conf B, 309g/h	1.14	0.86
LDPE/oMMT	Conf A, 309g/h	3.08	1.97
LDPE/oMMT	Conf A, 178g/h	5.55	5.01
LDPE/PEMA/oMMT	Conf A, 178g/h	5.55	4.83
LDPE/MB-K	Conf B, 309g/h	1.14	21.03
LDPE/MB-K	Conf A, 309g/h	3.08	19.87
LDPE/MB-K	Conf A, 178g/h	5.55	20.02

**Figura 7.9.** Grado de amarilleamiento (YI) frente al tiempo de residencia en la extrusora para las muestras de LDPE/oMMT.

Debido a que las muestras extruidas a 178g/h presentan un mayor grado de degradación, en la posterior caracterización realizada en este capítulo se ha decidido trabajar con las muestras extruidas a 309g/h, que han sido sometidas a un menor tiempo de procesamiento, a excepción del nanocompuesto compatibilizado LDPE/PEMA/oMMT que sólo se ha obtenido para una velocidad de 178g/h.

7.5.2. ESTUDIO MORFOLÓGICO

7.5.2.1. Evaluación de la morfología mediante difracción de Rayos X

En la Figura 7.10 se representan los patrones de difracción de rayos X (WAXS) de las muestras de LDPE/oMMT y LDPE/PEMA/oMMT. Con el objetivo de observar las variaciones en el espaciado basal de la arcilla en los nanocompuestos, dichos patrones se han comparado con el de la arcilla organomodificada (oMMT) y con el de la arcilla sin modificar (MMT). El patrón de la arcilla modificada presenta un pico de difracción situado a $4.9^\circ(2\theta)$, que corresponde a un espaciado basal de 1.8nm, y un hombro menos intenso a $3.2^\circ(2\theta)$ que corresponde a una pequeña fracción de arcilla con espaciado basal de 2.75nm. En los patrones de difracción de todos los nanocompuestos (incluso en los que llevan compatibilizador), el pico (001) de la arcilla se desplaza hasta $6.4^\circ(2\theta)$, situación que corresponde con un espaciado basal de 1.4nm (el espaciado basal de la arcilla sin modificar). Este desplazamiento de picos hacia ángulos mayores sugiere que la modificación situada en la región interlaminar se ha perdido con las condiciones de procesado y que las laminillas de arcilla colapsan hasta formar agregados como la arcilla en estado natural. Así pues, los difractogramas indican la baja estabilidad térmica de la organomontmorillonita utilizada para el perfil de temperaturas y los tiempos de residencia empleados. Sin embargo, la presencia de un hombro de difracción alrededor de $5^\circ(2\theta)$ indica que los nanocompuestos presentan una fracción residual de arcilla modificada más estable, con un espaciado basal de 1.76nm.

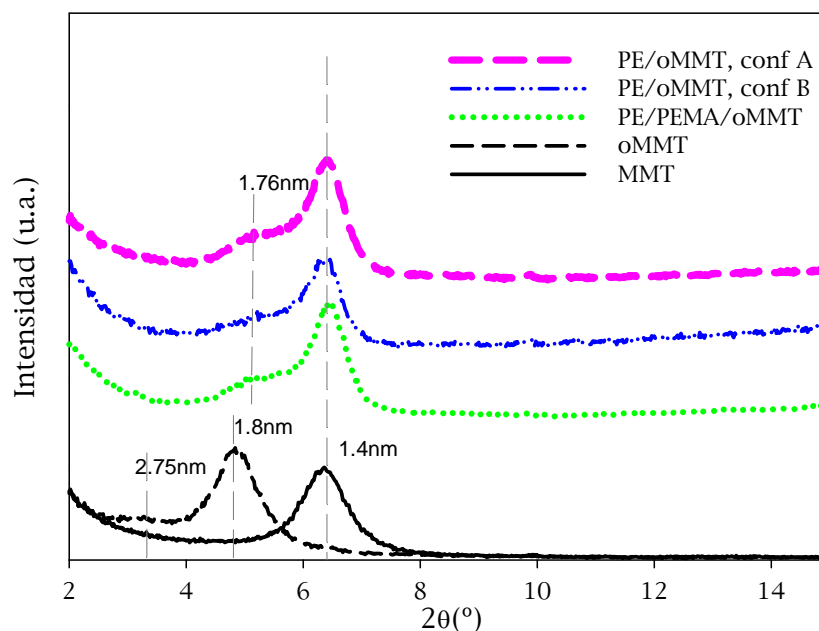


Figura 7.10. WAXS de nanocompuestos de LDPE/oMMT y de LDPE/PEMA/oMMT.

En estudios anteriores realizados por otros autores, este desplazamiento de los picos de difracción de la montmorillonita hacia ángulos mayores se ha atribuido a la degradación de la modificación orgánica de las arcillas [21, 22]. Shah et al. atribuyeron el colapso de las láminas de montmorillonita a la degradación de los surfactantes, situados en la superficie de la arcilla, con la temperatura de procesado. En uno de sus estudios se observó que la pérdida de modificación de arcillas montmorilloníticas modificadas se producía a partir de 180°C (aunque la estabilidad de la modificación dependía de la estructura química de ésta), y que los productos de degradación dispersos a lo largo de la matriz de LDPE causaban una pérdida de propiedades mecánicas.

En la Figura 7.11 se observa el difractograma del nanocompuesto LDPE/MB-K obtenido a 309g/h a partir de la configuración de tipo A, el cual es similar al obtenido para el masterbatch basado en caolinita. La caolinita que se encuentra dispersada en el nanocompuesto LDPE/MB-K difracta formando un pico situado a $12.4^\circ(2\theta)$, correspondiente con el espaciado basal de la caolinita en su estado natural (0.72nm), indicando que la arcilla se encuentra en un estado agregado.

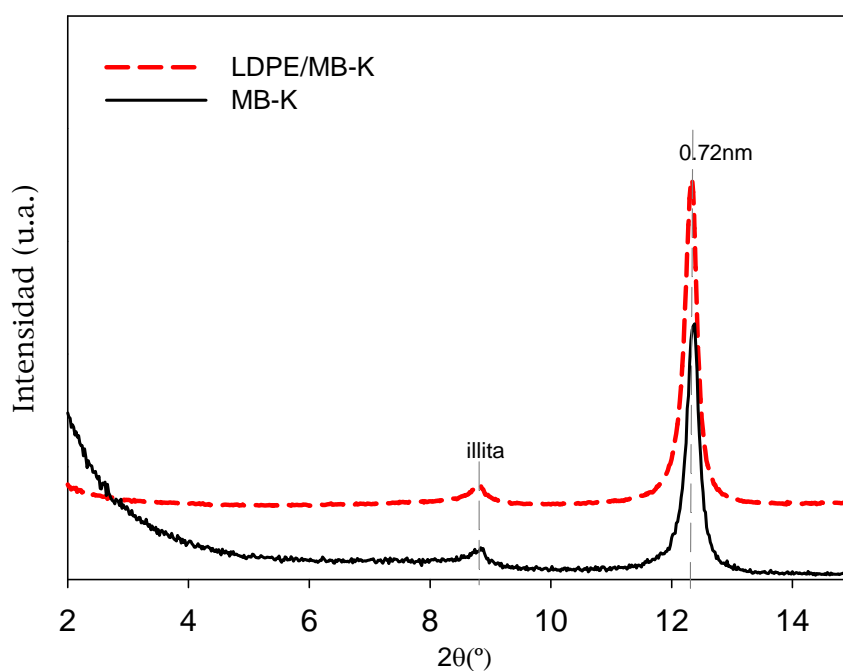


Figura 7.11. WAXS del nanocompuesto de LDPE/K.

El análisis de la morfología mediante WAXS sólo nos permite conocer que en todos los sistemas extruidos la arcilla se encuentra en estado agregado donde las láminas de arcilla se encuentran a la misma distancia que en su estado natural. Por lo tanto para evaluar el estado de la dispersión de las arcillas según su naturaleza, el tipo de configuración de husillos utilizado o la adición de compatibilizador (en el caso de la montmorillonita), es necesario recurrir al uso de técnicas microscópicas.

7.5.2.2. Evaluación de la dispersión de la arcilla mediante técnicas microscópicas

El estado de dispersión de la arcilla montmorillonítica o caolinítica en los nanocompuestos de LDPE extruidos se ha estudiado mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica (SEM, TEM).

Se ha analizado la diferencia en el estado de dispersión de los nanocompuestos dependiendo del tipo de configuración de husillos, de la adición de compatibilizador y de la naturaleza de la arcilla.

7.5.2.2.1. Efecto de la configuración de husillos

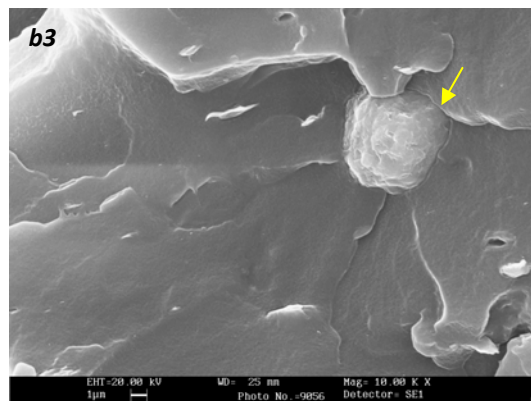
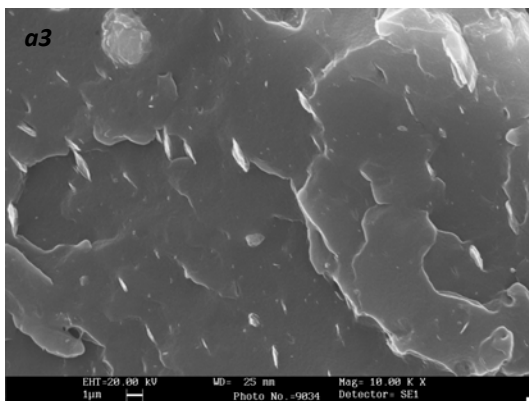
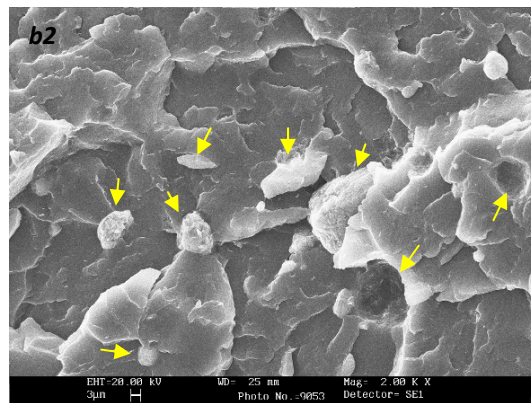
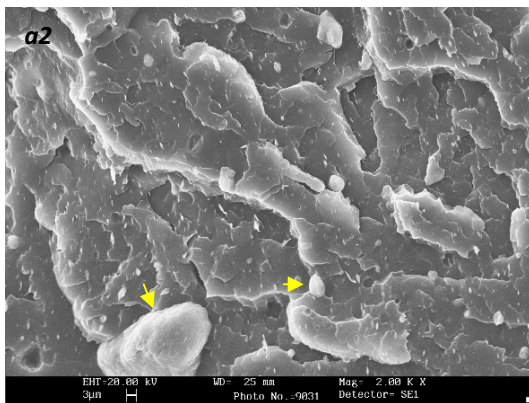
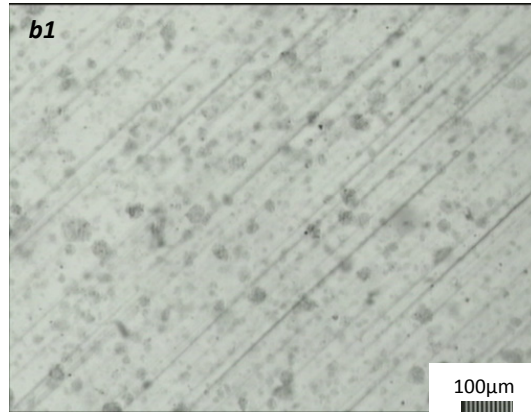
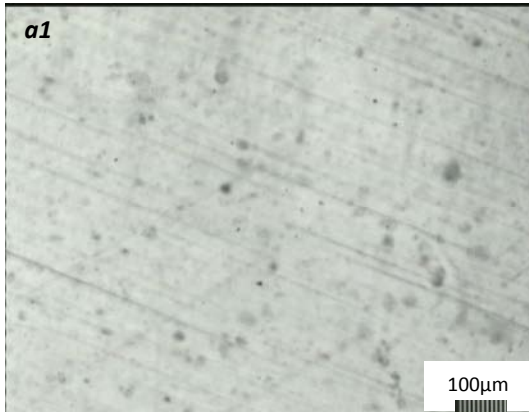
La influencia de la configuración de husillos (configuración A y configuración B) sobre el estado de dispersión de las nanocargas se ha evaluado en las muestras con arcilla montmorillonita organomodificada (oMMT) procesadas a 309g/h y 200rpm. La Figura 7.12 muestra la microestructura de la muestra LDPE/oMMT extruida con la configuración de tipo A (*Fig. a1, a2, a3, a4*) y con la configuración de tipo B (*Fig. b1, b2, b3, b4*). La comparación entre las diferentes micrografías muestra que la arcilla oMMT se encuentra mejor dispersada en la muestra procesada con la configuración de tipo A.

Las imágenes *a1* y *b1* representan la morfología de la muestra LDPE/oMMT a escala micrométrica, en las cuales se puede observar que la concentración de microagregados es mayor en la muestra procesada con la configuración B. A escala nanométrica, las imágenes de SEM confirman una morfología agregada para ambas muestras, aunque existen diferencias en el grado de dispersión: la muestra procesada con la configuración A presenta la mayor parte de la arcilla dispersada en agregados por debajo de las $3\mu\text{m}$ (*a2*) y el compuesto extruido con la configuración B muestra una gran concentración de agregados entre 3 y $10\mu\text{m}$ (señalados por flechas) incluso con algunos huecos originados por agregados con baja adhesión a la matriz polimérica que pueden haberse desprendido de la superficie en su preparación para SEM (*b2*).

En imágenes de SEM obtenidas a un mayor número de aumentos se observan agregados donde el espesor está en el orden de los nanómetros en la muestra procesada con la configuración A (imagen *a3*). La muestra de la imagen *b3* presenta una baja densidad de partículas de arcilla, sin embargo esto no indica que exista una buena exfoliación porque la arcilla está dispersada formando un gran agregado. Así pues, la muestra LDPE/oMMT procesada con la configuración B presenta la estructura de un microcompuesto o compuesto convencional.

Las imágenes de TEM (*a4* y *b4*) corroboran que no se obtiene una estructura exfoliada en ninguna de las dos muestras de LDPE/oMMT, aunque en la muestra procesada con la configuración A se obtienen pequeños tactoides de unos pocos

nanómetros de espesor. A partir de la imagen de TEM de la muestra procesada con la configuración A se ha estimado una relación de aspecto (L/W) de la montmorillonita entre 3-4 (L=300-1000nm, W=80-300nm).



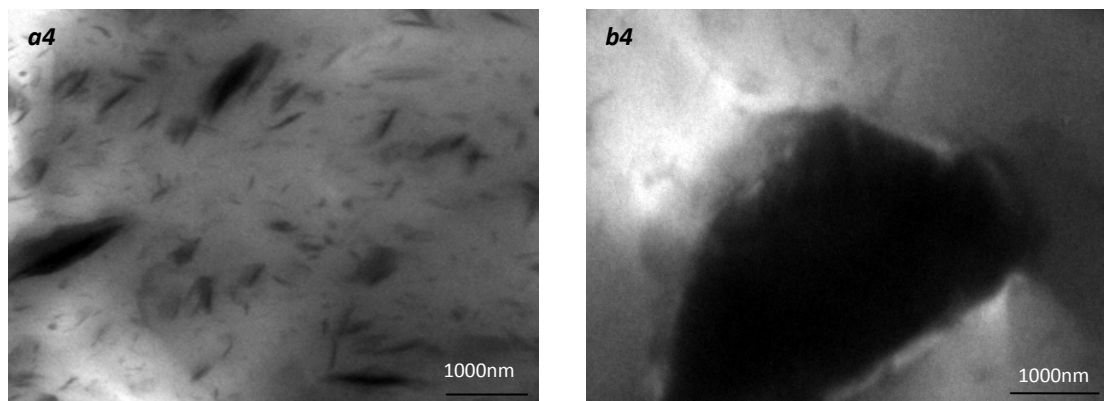


Figura 7.12. Micrografías de las muestras LDPE/oMMT obtenidas a 309g/h con la configuración tipo A (serie a) y con la configuración tipo B (serie b): (a1,b1) MO; (a2,b2,a3,b3) SEM; (a4,b4) TEM.

7.5.2.2.2. Efecto de la adición de compatibilizador

Muchos de los trabajos publicados hasta ahora sobre nanocompuestos de poliolefinas han concluido que la incorporación de oligómeros con anhídrido maleico como compatibilizadores (p.e. PEMA o PPMA) mejora el grado de exfoliación de las arcillas gracias a las interacciones que se producen entre el compatibilizador y la arcilla [16, 21, 23-25].

Debido a que en el sistema LDPE/oMMT no se ha obtenido un buen grado de exfoliación de la arcilla, se ha decidido estudiar el efecto de la adición de un pequeño contenido de PEMA (~10% en peso) utilizando la configuración de husillos A. La muestra de LDPE/PEMA/oMMT no pudo ser extruida a una velocidad de alimentación de 309g/h (para el equipo y demás condiciones de procesado utilizadas) porque se superaba el límite máximo del par motor (torque) permitido para el equipo de extrusión utilizado. Por lo tanto, para estudiar el efecto de la adición de compatibilizador se preparó una muestra a una velocidad de 178g/h.

La Figura 7.13 muestra la morfología conseguida en la muestra LDPE/PEMA/oMMT. A escala micrométrica, la imagen de MO muestra que no existe una dispersión completa de la arcilla con la incorporación de compatibilizador (Fig.7.13a). En cambio, las observaciones realizadas mediante

SEM y TEM muestran estructuras agregadas e intercaladas con espesores en el orden de los nanómetros (Fig. 7.13b,c, escala $<1\mu\text{m}$). La imagen de TEM (Fig. 7.13d) obtenida a mayor número de aumentos, representa una estructura intercalada formada por un número reducido de tactoides con una alta relación de aspecto ($L/W=10-20$, longitud $\sim 300-400\text{nm}$, espesor $\sim 20-40\text{nm}$) y algunas laminillas exfoliadas alrededor de los tactoides.

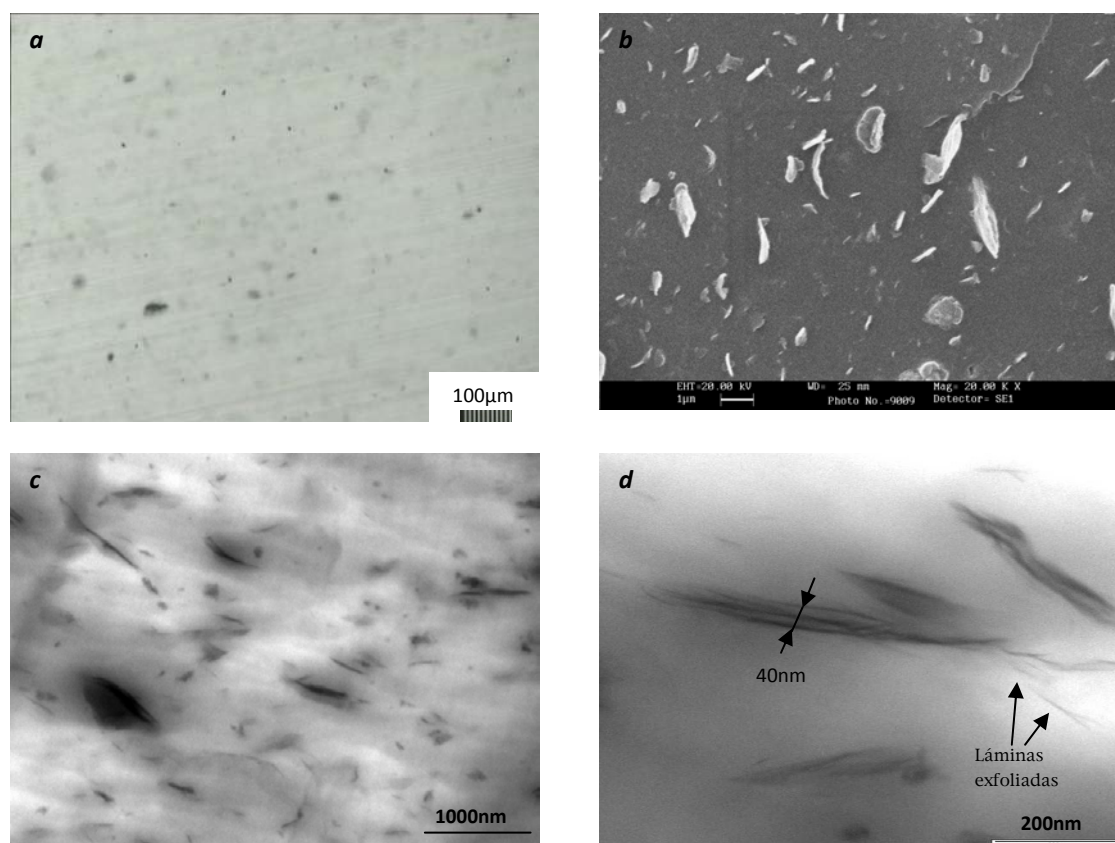


Figure 7.13. Micrografías de la muestra LDPE/PEMA/MMT obtenida a 178g/h con la configuración A: (a) MO; (b) SEM; (c,d) TEM.

En la bibliografía se han obtenido relaciones de aspecto similares. Hotta et al. [21] observaron que a mayor contenido de compatibilizador se obtenía una mayor relación de aspecto (L/W), es decir, un mayor grado de exfoliación. En un nanocompuesto con una matriz totalmente compatibilizada (100% PEMA) se obtuvo un $L/W=42$ mientras que en uno con un 13% de PEMA se obtuvo una relación de aspecto $L/W=10$. Dichos valores son muy similares a los que han sido obtenidos en esta tesis (Tabla 7.5).

Tabla 7.5. Comparación de relación de aspecto (L/W) entre los nanocompuestos de esta tesis y la bibliografía [21].

<i>Compatibilizador</i>	<i>L/W (*)</i>	<i>Compatibilizador</i>	<i>L/W (experimental)</i>
100% PEMA	42	100% PEMA (Cap.5)	30-60
13% PEMA	10	10% PEMA	10-20
9% PEMA	9.4		
0% PEMA	5	0% PEMA	3-4

*Valores extraídos de la bibliografía

Las imágenes obtenidas a escala nanométrica para el nanocompuesto compatibilizado indican que la arcilla oMMT se encuentra mejor dispersada (mayor relación de aspecto) en el sistema LDPE/PEMA/oMMT en comparación al sistema sin compatibilizador procesado en las mismas condiciones (178g/h). La Figura 7.14 representa una imagen de SEM obtenida para el compuesto no compatibilizado, donde se observan agregados de varias micras de tamaño y huecos indicando la huella dejada por algunos agregados en la superficie criofracturada.

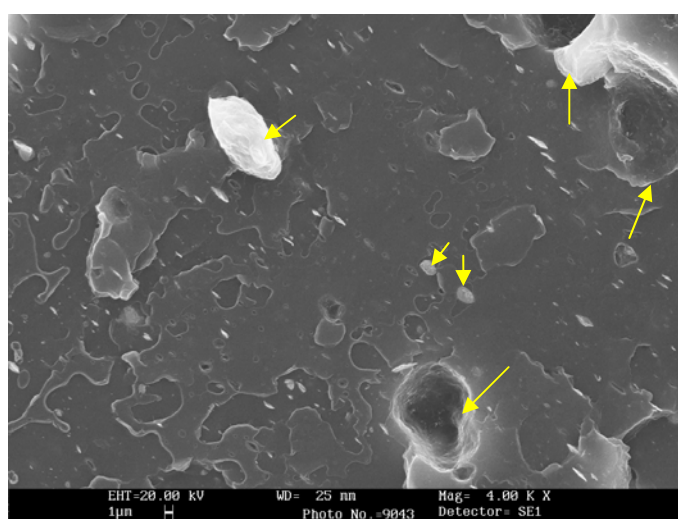


Figura 7.14. Micrografía de SEM de la muestra LDPE/oMMT extruida a 178g/h con la configuración de tipo A.

7.5.2.2.3. Efecto de la naturaleza de la arcilla

En el capítulo 6 se explicó que mediante la utilización de un *masterbatch* de caolinita se puede obtener nanocompuestos de LDPE con buena dispersión de la arcilla y con considerables incrementos en las propiedades finales del LDPE sin la necesidad de alcanzar un alto grado de exfoliación. En este apartado se pretende estudiar la morfología de un nanocompuesto de LDPE desarrollado con este *masterbatch* pero obtenido mediante un proceso de extrusión de doble husillo.

Debido a que la configuración A consigue reducir en un mayor grado el tamaño de los agregados y teniendo en cuenta que la velocidad de alimentación de 309g/h conlleva a una menor degradación, tan sólo se va a analizar detalladamente el estado de la dispersión de la muestra LDPE/MB-K obtenida en dichas condiciones. La Figura 7.15 muestra la morfología de dicha muestra. La arcilla se encuentra homogéneamente dispersada en la matriz polimérica, y la concentración y el tamaño de microagregados (Fig. 7.15a) es menor que en las muestras de LDPE/oMMT expuestas anteriormente.

La imagen de SEM (Fig.7.15b) y las de TEM (Fig. 7.16c,d) muestran una morfología donde las partículas de arcilla están bien dispersas en pequeños tactoides con un espesor de unos pocos nanómetros pero con una relación de aspecto (L/W) menor que el caso del nanocompuesto LDPE/PEMA/oMMT. La imagen 7.15e representa una estructura intercalada. Respecto a la relación de aspecto, es difícil estimar valores exactos que nos den un tamaño medio de las partículas, sin embargo la longitud de los agregados en la Figura 7.15d se encuentra entre 300-400nm y el espesor entre 30-100nm (L/W~3-8). No se puede observar exfoliación en dicha muestra.

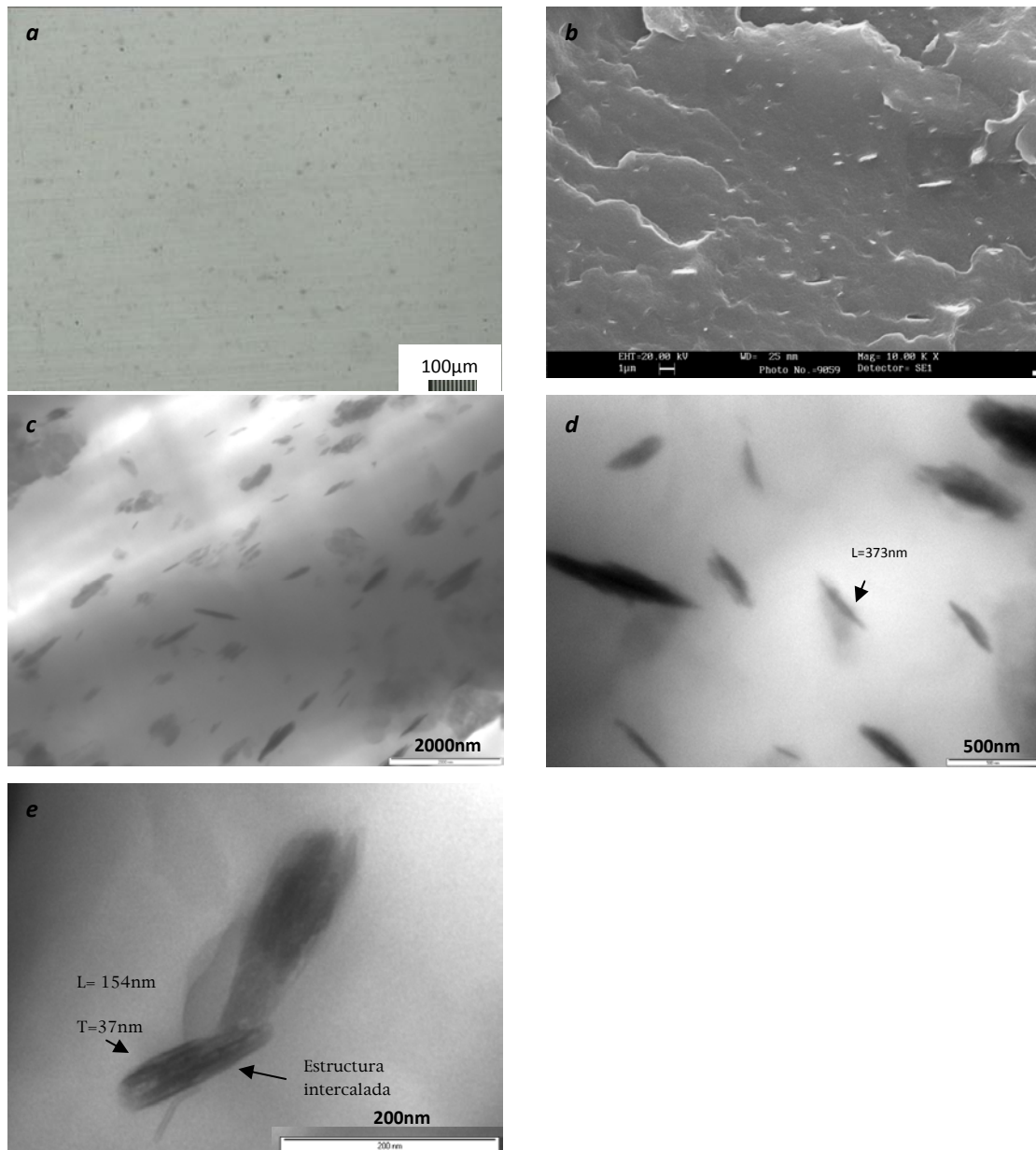


Figure 7.15. Micrografías del nanocompuesto LDPE/MB-K obtenido a 309g/h con la configuración de tipo A: (a) MO; (b) SEM; (c,d,e) TEM.

7.5.3. ESTUDIO REOLÓGICO

La viscosidad es el principal parámetro del material que se utiliza cuando se precisa determinar el comportamiento reológico de los polímeros durante su procesado. Dado que la mayoría de los procesos empleados en polímeros están gobernados por la velocidad de cizalla, la viscosidad del fundido se determina habitualmente usando equipos que miden la deformación a cizalla. Hay algunos

procesos, tales como el moldeo por soplado, el termoconformado y la extrusión de fibras, que están gobernados por la elongación o por una combinación de deformaciones elongacionales y de cizalladura. En tales procesos la resistencia del material en fundido, la elongación, y la estabilidad a la formación de burbujas también tienen una gran importancia.

Recientemente, la reología ha sido utilizada como una técnica complementaria para analizar la dispersión/exfoliación en nanocompuestos polímero-arcilla [26-29]. Varios autores han determinado que el índice de pseudoplasticidad (n , *shear thinning index*) proporciona una medida semicuantitativa del grado de exfoliación [30, 31].

En la industria hay varias formas de analizar de forma cualitativa o cuantitativa las propiedades del polímero en fundido. En este estudio se utilizará un reómetro rotacional de platos paralelos para medir la viscosidad compleja en el rango de bajas frecuencias angulares (0.1-100rad/s). La viscosidad aparente y la elongacional a altas velocidades de cizalla ($100-5000s^{-1}$), así como la resistencia en fundido se evaluará mediante un reómetro capilar tal y como se describió en el capítulo 3.

7.5.3.1. Viscosidad aparente

En primer lugar se ha intentado analizar el efecto de la configuración de husillos (cizalla y tiempo de residencia) sobre la viscosidad del polietileno virgen (en estado de suministro). En la Figura 7.16a se ha representado la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla, y en la Figura 7.16b la viscosidad en función del esfuerzo de cizalla para una muestra de LDPE puro sin procesar, una de LDPE extruido a 309g/h con la configuración A y otra con la configuración B.

En dichas gráficas se puede observar que la viscosidad del LDPE se incrementa ligeramente con el procesado por extrusión y que dicho aumento es mayor a medida que se incrementa el tiempo de residencia del material dentro

de la extrusora y/o el polietileno es extruido con una mayor cizalla, es decir, con la configuración de tipo A. Esto significa que en dicha muestra resulta más difícil estirar las cadenas de polietileno, hecho que puede deberse a un efecto de entrecruzamiento entre las cadenas de polietileno. El mismo efecto ha sido observado en estudios anteriores [32].

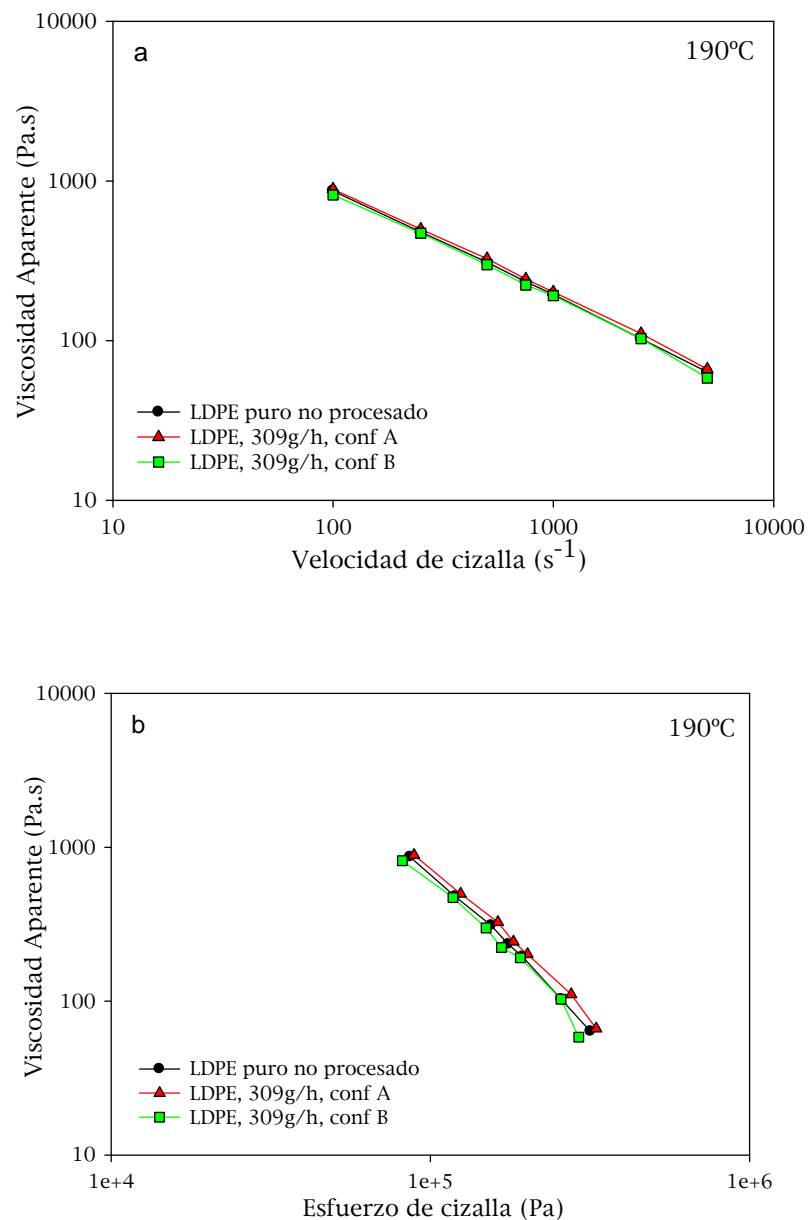
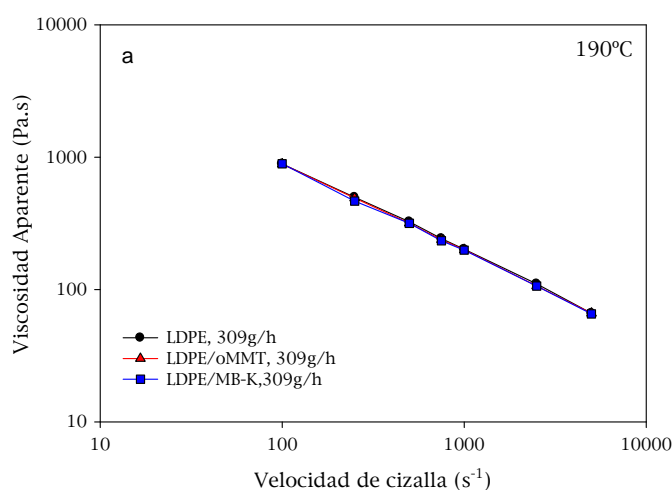


Figura 7.16. Viscosidad aparente del polietileno para diferentes condiciones de procesado: a) en función de la velocidad de cizalla; b) en función del esfuerzo de cizalla.

En la Figura 7.17 se representan las curvas de viscosidad (en función de la velocidad de cizalla y del esfuerzo de cizalla) para las muestras con montmorillonita y caolinita. Se puede apreciar que la adición de arcilla (oMMT o MB-K), en el rango de velocidades de cizalla $100\text{-}5000\text{s}^{-1}$, no produce variaciones significativas de la viscosidad del polietileno procesado en las mismas condiciones.

Anteriormente se ha comprobado que a altas velocidades de cizalla, la viscosidad de los nanocompuestos es comparable a la de la matriz sin carga, es decir, ambos materiales tienen una procesabilidad similar. Estas observaciones sugieren que a altas velocidades de cizalla, las láminas de arcilla están orientadas en la dirección del flujo, aproximándose la viscosidad del nanocompuesto a la del polímero puro [33]. En cambio, hay estudios en los que se ha reportado un descenso de la viscosidad con la adición de arcilla debido al deslizamiento de las cadenas poliméricas sobre las láminas de arcilla o debido a una reducción del peso molecular como consecuencia de una degradación y una escisión de cadena de la matriz polimérica durante el procesado [34, 35].



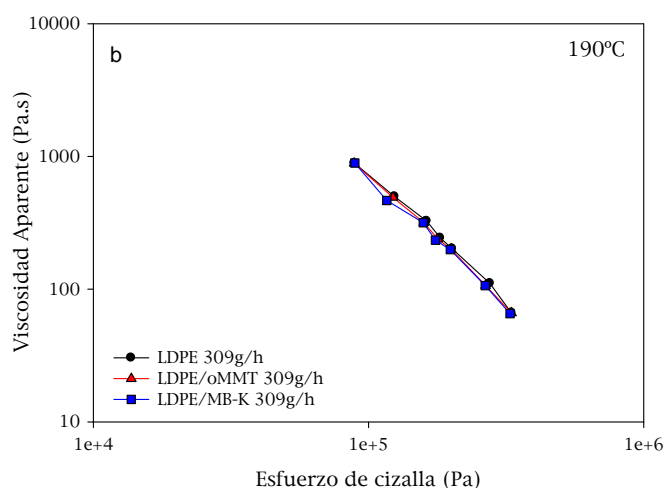


Figura 7.17. Viscosidad aparente de compuestos procesados a 309g/h con la configuración de husillos A: a) en función de la velocidad de cizalla; b) en función del esfuerzo de cizalla.

En la Figura 7.18 se ha representado la curva de viscosidad del nanocompuesto que contiene un 10% de PEMA. En la gráfica de dicha figura se puede observar que la adición del PEMA a la matriz de polietileno no produce una variación significativa de la viscosidad, sin embargo cuando se añade un 7% de arcilla oMMT se produce un ligero incremento de la viscosidad en todo el rango de velocidades de cizalla ensayado. Esto puede ser debido a las interacciones que se producen entre el compatibilizador y la arcilla dificultan en mayor medida el desenredado de todas las cadenas poliméricas.

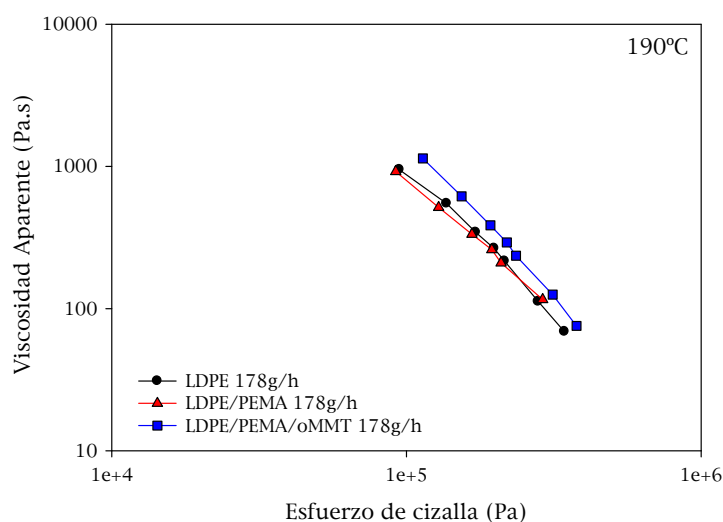


Figura 7.18. Efecto de la adición de compatibilizador sobre la viscosidad aparente.

7.5.3.2. Viscosidad compleja

En la Figura 7.19 se han representado las curvas de viscosidad compleja (Fig.7.19a,b) y de módulo de almacenamiento, G' (Fig. 7.19c,d) determinadas mediante ensayos realizados a 190°C en un reómetro rotacional en el rango de frecuencias angulares entre 0.1-100rad/s.

La adición de arcilla provoca una reducción de la viscosidad compleja y del módulo de almacenamiento en comparación al LDPE procesado. Sin embargo, cuando la arcilla oMMT se añade al sistema de LDPE/PEMA se produce un ligero incremento de la viscosidad y del módulo para bajos valores de la frecuencia angular. Esto puede atribuirse al mayor grado de intercalación-exfoliación y la mayor relación de aspecto como consecuencia de las interacciones compatibilizador-arcilla [36, 37].

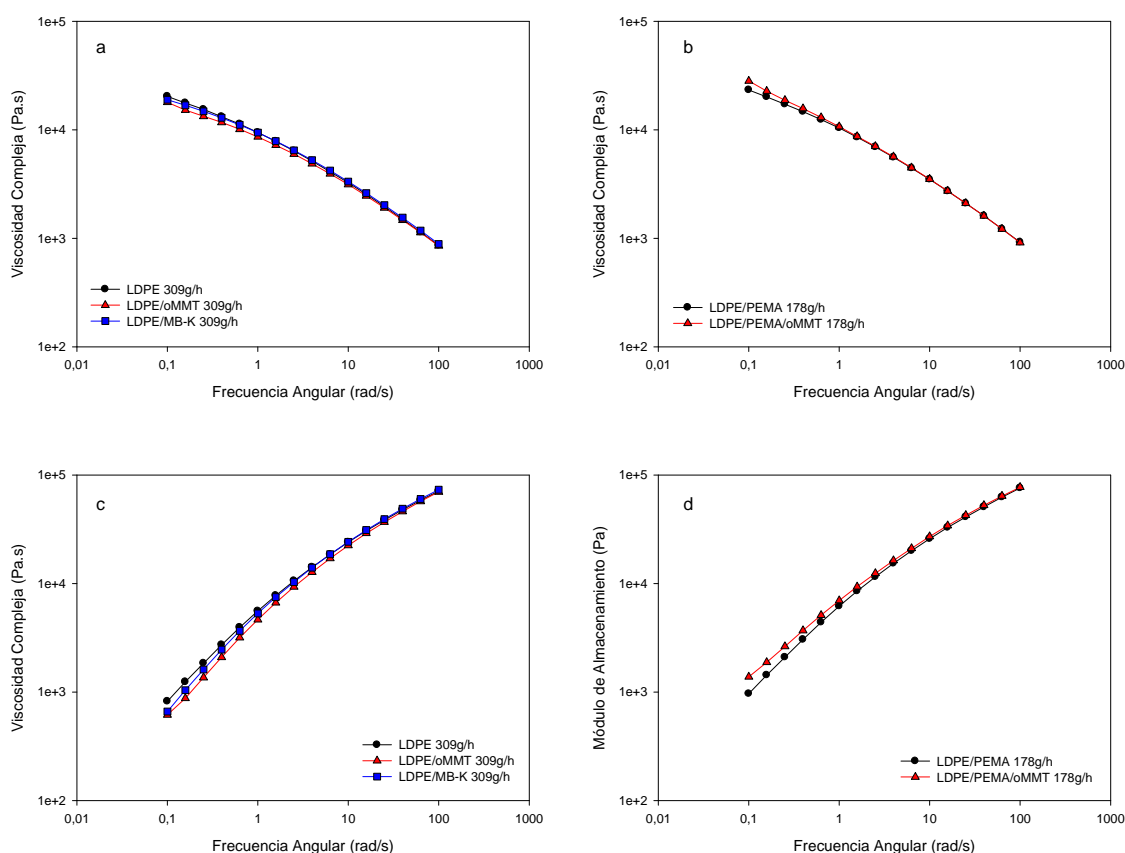


Figura 7.19. Efecto de la adición de arcilla y de compatibilizador en a,b) viscosidad completa, c,d) módulo de almacenamiento.

Estas variables reológicas pueden correlacionarse con el estado de dispersión y la presencia de interacciones en los nanocompuestos [31, 38], de modo que por lo general un marcado incremento en la curva de módulo de almacenamiento o de la viscosidad indica la formación de una estructura sólida de laminillas de arcillas bien dispersas. Aunque en nuestro caso, el pequeño aumento que se obtiene en la viscosidad compleja puede ser debido a la presencia de microagregados tal y como se ha observado para todas las muestras procesadas. Gahleitner et al. [39] observaron que las curvas de viscosidad aumentaban poco para nanocompuestos de PP/PA6 con cargas micrométricas mientras que el aumento era mucho mayor para cargas en el orden de los nanómetros.

7.5.3.3. Viscosidad elongacional

A partir del reómetro capilar y aplicando el modelo desarrollado por Cogswell se puede estimar la viscosidad elongacional [40]. El flujo elongacional es muy importante en muchos de los procesos industriales tales como el hilado de fibras (*fiber spinning*), el *casting*, el termoconformado y la extrusión o el soplado de película.

En el termoconformado de películas, la viscosidad elongacional da una idea de la facilidad de un material para ser deformado en fundido, siendo un material más deformable a medida que disminuye la viscosidad elongacional. En la extrusión de película, un material con una mayor viscosidad elongacional proporcionará una mayor estabilidad ante la formación de burbujas y capacidad para formar una película con espesor uniforme [41].

En la Figura 7.20 se han representado las curvas de la viscosidad elongacional en función del esfuerzo elongacional de las muestras con arcilla: se muestra de forma separada el efecto de la adición de la arcilla (oMMT y MB-K) sobre la matriz de LDPE extruida o sin extruir.

La adición de arcilla por sí sola a la matriz de LDPE, provoca una disminución de la viscosidad elongacional respecto a la matriz de polietileno

extruida en las mismas condiciones, lo cual sugiere que los nanocompuestos presentan una mayor facilidad de deformación (Fig. 7.20a). En cambio si las curvas de los nanocompuestos se comparan con el polietileno puro no extruido se observa que la adición de caolinita apenas varía la viscosidad elongacional, mientras que la adición de montmorillonita produce una disminución, en el rango de velocidades de cizalla ensayado (Fig. 7.20b). En este segundo caso, se puede observar que a bajos esfuerzos elongacionales (bajas velocidades de cizalla) la viscosidad elongacional de los nanocompuestos tiende a ser superior a la del polietileno puro. El diferente comportamiento analizado en las dos gráficas puede deberse, como se ha comentado anteriormente, a un efecto de entrecruzamiento del polietileno con el procesado. Aunque este efecto tratará de analizarse con mayor detalle en el siguiente apartado.

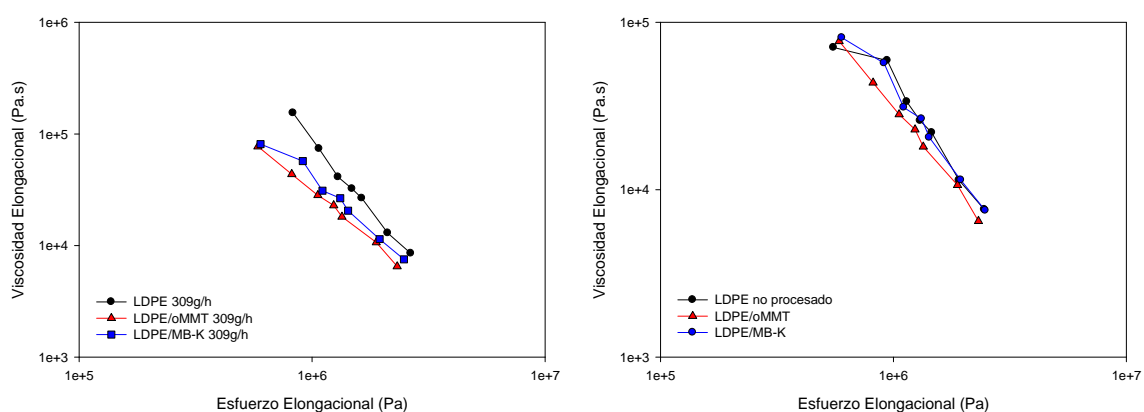


Figura 7.20. Viscosidad elongacional de LDPE/oMMT y LDPE/MB-K: a) comparación con LDPE extruido; b) comparación con LDPE no extruido.

En la Figura 7.21 se ha representado la viscosidad elongacional del nanocompuesto compatibilizado LDPE/PEMA/oMMT. La adición de la arcilla no produce una variación significativa respecto a la muestra de referencia LDPE/PEMA.

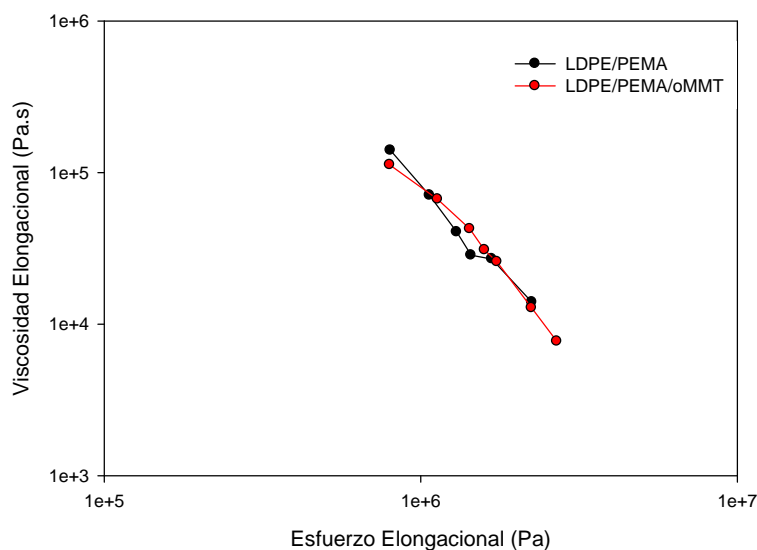


Figura 7.21. a) Efecto de la adición de arcilla sobre LDPE; b) Efecto de la adición de arcilla sobre LDPE/PEMA.

7.5.3.4. Resistencia en fundido

En aplicaciones del polietileno donde el material tenga que ser transformado mediante procesado por soplado o termoconformado, la resistencia del material en fundido, la estabilidad a la formación de burbujas y la capacidad para obtener película con un espesor uniforme tienen una gran importancia. Por eso, en este capítulo hemos considerado de gran importancia medir la resistencia en fundido (*melt strength*) y analizar las variaciones según el tipo de arcilla y las condiciones de procesado. Entre las diferentes técnicas que existen para evaluar la resistencia en fundido en este estudio se ha escogido el reómetro capilar. La descripción del método se detalló en el capítulo 3.

A continuación se va a evaluar de forma separada el efecto de la configuración de husillos (o cizalla de mezclado), la adición de arcilla y la adición de compatibilizador sobre la resistencia en fundido del polietileno.

a) Efecto de la configuración de husillos sobre la resistencia en fundido del LDPE

En la Tabla 7.6 se han representado los valores de la resistencia en fundido para muestras de LDPE extruidas en ambas configuraciones de husillos.

Tabla 7.6. Resistencia en fundido del LDPE según el tipo de configuración de husillos.

<i>Muestra</i>	<i>Resistencia en fundido (cN)</i>	<i>Velocidad de estiramiento (m/min)</i>
LDPE sin procesar	22.11	15.14
LDPE, 309g/h, conf A	32.05	6.81
LDPE, 309g/h, conf B	24.41	13.50

La resistencia en fundido del LDPE aumenta después de ser extruido, aunque dicho incremento depende del tiempo de residencia y de la cizalla ejercida por los husillos. Se puede observar que en el polietileno procesado con la configuración A se produce un gran incremento de la resistencia en fundido, al mismo tiempo que disminuye la velocidad de estiramiento para la cual se produce la rotura (máxima velocidad que es capaz de soportar la fibra en fundido antes de romperse).

El incremento de la resistencia en fundido observado en este caso puede deberse a que se haya producido un entrecruzamiento entre las cadenas de polietileno y un aumento en el peso molecular del LDPE. Para confirmar dichas hipótesis se han realizado ensayos de cromatografía de permeación de gel (GPC) de estas muestras.

En la Tabla 7.7 se representa el peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y el índice de polidispersidad (Mw/Mn). La muestra de LDPE extruida con la configuración A presenta un mayor incremento en el peso molecular medio y en el índice de polidispersidad.

Estos incrementos explican las variaciones observadas en la resistencia en fundido y en las viscosidades [32].

Tabla 7.7. Valores del peso molecular y de polidispersidad obtenidos por GPC.

<i>Muestra</i>	<i>Mw</i>	<i>Mn</i>	<i>Polidispersidad</i>
LDPE sin procesar	237000	11900	20
LDPE, 309g/h, conf A	280500	10200	28
LDPE, 309g/h, conf B	242000	12600	19.5

b) Efecto de la adición de arcilla sobre la resistencia en fundido del LDPE

Los ensayos de resistencia en fundido indican una clara diferencia en el comportamiento de las muestras dependiendo del tipo de arcilla (Tabla 7.8).

Tabla 7.8. Resistencia en fundido de nanocompuestos de polietileno.

<i>Muestra</i>	<i>Resistencia en Fundido</i> (cN)	<i>Velocidad de estiramiento</i> (m/min)
LDPE sin procesar	22.11	15.14
LDPE, 309g/h, conf A	32.05	6.81
LDPE/oMMT, 309g/h, conf A	16.96	11.78*
LDPE/MB-K, 309g/h, conf A	27.07	13.12

*: Muestra con hinchamiento y formación de burbujas

La adición de ambas arcillas disminuye la resistencia en comparación a la matriz de LDPE extruida en las mismas condiciones, posiblemente porque la arcilla impide el entrecruzamiento entre las cadenas. En cambio, si los valores de los compuestos son comparados con los del LDPE sin procesar, se puede observar

una clara diferencia según la naturaleza de la arcilla. La muestra LDPE/oMMT, presenta una disminución de la resistencia en fundido y del valor de la velocidad en el punto de rotura de la fibra. En cambio el nanocompuesto con caolinita, el cual presenta un mayor nivel de dispersión de la arcilla en comparación a la muestra con montmorillonita, presenta un aumento de la resistencia en fundido y alcanza su rotura a una velocidad de estiramiento mayor. La razón de este comportamiento puede explicarse por dos motivos:

- El nanocompuesto LDPE/MB-K está formado por tactoides más pequeños y con una mayor relación de aspecto que los de montmorillonita (tal y como se ha determinado por microscopía).
- El nanocompuesto LDPE/MB-K no presenta pérdida de modificación ni aumento del grado de amarilleamiento con el tiempo de procesado.

En la literatura se ha reportado un mayor incremento en la resistencia en fundido y en la velocidad de estiramiento en nanocompuestos con un mayor de exfoliación y con una mayor interacción entre la matriz y la carga [42].

Durante la realización del ensayo de la muestra LDPE/oMMT, en la fibra de nanocompuesto en estado fundido se ha producido un gran hinchamiento a su salida por la boquilla del reómetro capilar y se ha producido formación de burbujas. Esto puede explicar que la resistencia del nanocompuesto sea menor y que la fibra haya roto a velocidades de estiramiento menores. Como se comentó anteriormente en los nanocompuestos con montmorillonita se observó una pérdida de toda la modificación durante la extrusión y la aparición de una coloración amarillenta. Las moléculas de modificante libremente dispersas en la matriz polimérica en combinación con las condiciones de tiempo, temperatura y elevada cizalla (velocidad en el reómetro capilar) durante el ensayo de resistencia en fundido, pueden causar la creación de esas burbujas y en parte el hinchamiento del material (ver Figura 7.22). Sin embargo, el nanocompuesto de caolinita presenta un comportamiento diferente. La superficie de la fibra de la muestra LDPE/MB-K es prácticamente lisa (sin distorsiones o inestabilidades) y no se observan burbujas como consecuencia de degradación. En la Figura 7.22 se muestra una foto obtenida mediante MO de un trozo de fibra de LDPE, de

LDPE/oMMT y de LPDE/MB-K, donde se pueden apreciar las observaciones anteriormente explicadas.

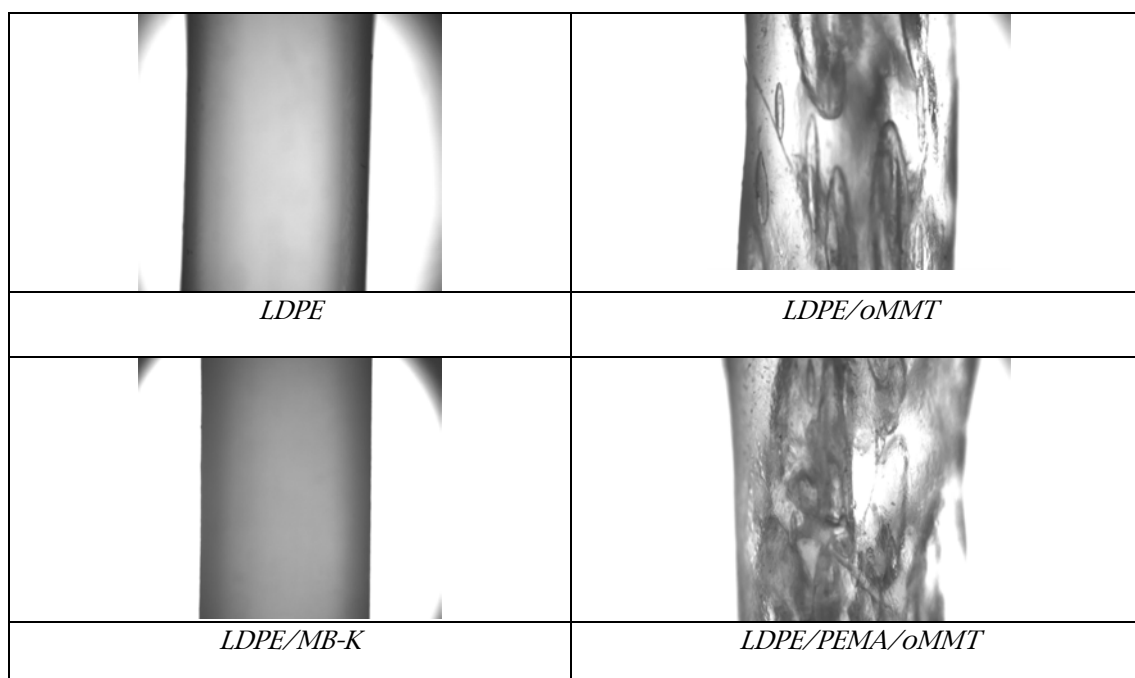


Figura 7.22. Micrografías obtenidas mediante MO de fibras obtenidas del ensayo de resistencia en fundido.

c) Efecto de la adición de arcilla oMMT sobre la resistencia en fundido de LDPE/PEMA

En la Tabla 7.9 se puede observar el efecto de la adición de compatibilizador en el polietileno y el efecto de la adición de arcilla montmorillonita en un nanocompuesto compatibilizado. La adición de PEMA reduce ligeramente la resistencia en fundido y aumenta la velocidad de rotura respecto al LDPE extruido en las mismas condiciones. Cuando se añade arcilla oMMT a la mezcla LDPE/PEMA se observa una disminución de la resistencia y también del valor de la velocidad en el punto de rotura. En el nanocompuesto LDPE/PEMA/oMMT también se observó hinchamiento y formación de burbujas causadas por la modificación de la arcilla (ver Fig. 7.23).

Tabla 7.9. Valores de resistencia en fundido de muestras con PEMA.

<i>Muestra</i>	<i>Resistencia en fundido (cN)</i>	<i>Velocidad de estiramiento (m/min)</i>
LDPE, 178g/h, conf A	32.47	5.15
LDPE/PEMA, 178g/h, conf A	30.26	15.08
LDPE/PEMA/oMMT, 178g/h, conf A	20.20	5.15*

*: Muestra con hinchamiento y formación de burbujas

7.5.4. PROPIEDADES TÉRMICAS

7.5.4.1. Estabilidad térmica de los nanocompuestos en condiciones inertes

Para analizar el efecto de las arcillas en la estabilidad térmica del polietileno se han realizado ensayos de TGA en atmósfera de argón. Las temperaturas de degradación de las muestras LDPE/oMMT, LDPE/PEMA/oMMT y LDPE/MB-K se han representado en la Tabla 7.10. Tal y como ya se observó en los capítulos anteriores la caolinita no varía sensiblemente la estabilidad térmica del polietileno puro. La adición de oMMT produce una aceleración en la degradación del polietileno en el nanocompuesto LDPE/oMMT, posiblemente debido al efecto catalítico que ejercen los productos de degradación generados como consecuencia de la descomposición de los modificantes [22, 43-50]. Aunque en el nanocompuesto con compatibilizador no se produce dicha aceleración en la degradación, lo cual puede explicarse debido a que la mayor relación de aspecto observada en el nanocompuesto LDPE/PEMA/oMMT incrementa la barrera al transporte de calor o por la interacción entre las cadenas de PEMA y la arcilla.

Tabla 7.10. Temperaturas de degradación obtenidas a partir de ensayos en argón.

<i>Muestra</i>	<i>T_d (°C)</i>
LDPE procesado, 309g/h, conf A	465
LDPE/oMMT, 309g/h, conf A	457
LDPE/PEMA/oMMT, 178g/h, conf A	465
LDPE/MB-K, 309g/h, conf A	468

7.5.4.2. Estabilidad térmica de los nanocompuestos en condiciones termo-oxidativas

Para estudiar el comportamiento de los nanocompuestos en condiciones termo-oxidativas se han realizado ensayos de TGA en atmósfera de aire.

En capítulos anteriores se comprobó que la capacidad del nanocompuesto para incrementar la temperatura de degradación en condiciones termo-oxidativas depende del estado de dispersión de las nanocargas y de la relación de aspecto alcanzada en la muestra.

En la Tabla 7.11 se comparan las temperaturas $T_{0.1}$ y $T_{0.5}$ de los nanocompuestos LDPE/oMMT y LDPE/MB-K con las del LDPE puro (procesado), y las del nanocompuesto LDPE/PEMA/oMMT con las de la muestra de referencia LDPE/PEMA.

Tabla 7.11. Temperaturas de degradación $T_{0.1}$ y $T_{0.5}$ obtenidas a partir de ensayos de TGA en aire.

<i>Muestra</i>	<i>T_{0.1} (°C)</i>	<i>T_{0.5} (°C)</i>	<i>ΔT_{0.5}</i>
LDPE procesado, 309g/h, conf A	348	387	----
LDPE/oMMT, 309g/h, conf A	349	411	24°C
LDPE/MB-K, 309g/h, conf A	361	418	31°C
LDPE/PEMA, 178g/h, conf A	392	419	----
LDPE/PEMA/oMMT, 178g/h, conf A	393	432	13°C

La adición de ambos tipos de arcilla incrementa la temperatura de degradación termo-oxidativa, siendo este incremento superior en el caso de la arcilla caolinita (31°C), lo cual está relacionado con la mejor dispersión obtenida en el nanocompuesto con caolinita.

El nanocompuesto compatibilizado LDPE/PEMA/oMMT incrementa la $T_{0.5}$ en 13°C respecto a la matriz LDPE/PEMA y en 45°C respecto al LDPE. La mayor relación de aspecto obtenida en este nanocompuesto y el incremento de estabilidad termo-oxidativa como consecuencia de la adición de PEMA, pueden explicar el mayor incremento en esta muestra.

7.5.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas se han medido a partir de ensayos de tracción realizados en una máquina universal de ensayos (Instron), sobre probetas obtenidas por inyección. La Tabla 7.12 muestra datos de módulo elástico, de esfuerzo de rotura (máximo esfuerzo) y de deformación a rotura, para los ensayos realizados en muestras de LDPE, LDPE/oMMT, LDPE/MB-K y LDPE/PEMA/oMMT. El objetivo de estos ensayos es conocer el grado de mejora en las propiedades mecánicas sobre una matriz de LDPE al añadir dos arcillas de distintas naturaleza y sobre una matriz de LDPE/PEMA al añadir la arcilla oMMT.

Tabla 7.12. Propiedades mecánicas de muestras inyectadas: módulo elástico (E), esfuerzo de rotura (σ_r), deformación de rotura (ϵ_r).

<i>Muestra</i>	<i>E (MPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>	<i>ϵ_r (%)</i>
LDPE, 309g/h	109.37 (± 4.10)	16.60 (± 0.24)	109 (± 4)
LDPE/oMMT, 309g/h, conf A	114.31 (± 6.01)	14.85 (± 0.26)	113 (± 7)
LDPE/MB-K, 309g/h, conf A	170.27 (± 10.84)	17.43 (± 0.35)	106 (± 2)
LDPE/PEMA, 178g/h, conf A	113.29 (± 4.33)	17.54 (± 0.30)	117 (± 5)
LDPE/PEMA/MMT, 178g/h, conf A	161.52 (± 2.11)	16.69 (± 0.26)	101 (± 1)

La adición de la arcilla oMMT en la matriz de LDPE no produce una mejora sensible en las propiedades mecánicas: el módulo apenas varía y el esfuerzo de rotura disminuye respecto al polietileno puro. Esto puede deberse a la gran concentración de microagregados como se han observado por microscopía y también a la liberación de productos de degradación-descomposición de los modificantes de la arcilla en la matriz polimérica, que producen un empeoramiento de las propiedades mecánicas [22]. En los apartados anteriores se ha comprobado que la arcilla oMMT se degrada durante el proceso de extrusión, pero esta degradación puede incrementarse durante el proceso de inyección en el cual se han utilizado también elevadas temperaturas (215°C).

En la muestra LDPE/MB-K se observa un notable incremento del módulo elástico (56%), debido al efecto reforzante de la caolinita que se encuentra dispersa en tactoides nanométricos. También se comprueba que existe una buena afinidad entre el LDPE y la caolinita porque se produce un aumento del esfuerzo de rotura (σ_r) respecto a la matriz de LDPE.

En el caso de la muestra LDPE/PEMA/oMMT se comprobó una pérdida de la modificación de la arcilla, sin embargo se produce un incremento notable en la rigidez de la muestra respecto a la matriz de referencia LDPE/PEMA (el valor del módulo aumenta en un 43%). El incremento obtenido se puede atribuir a las

interacciones que se establecen entre la arcilla y las cadenas de compatibilizador que causan una mejor dispersión y una mayor relación de aspecto de la arcilla en comparación al sistema no compatibilizado. Por otra parte, se observa que la adición de PEMA al polietileno incrementa ligeramente la elongación a rotura, aunque una posterior incorporación de arcilla hace disminuir la elongación.

Respecto a la elongación a rotura cabe destacar que los valores obtenidos son inferiores a los que anteriormente se han calculado a partir de probetas de tracción obtenidas por prensado en fundido. Esta diferencia se puede atribuir principalmente a la diferencia en el espesor entre las probetas prensadas ($\sim 200\mu\text{m}$) y las inyectadas ($\sim 2\text{mm}$), ya que la resistencia a la propagación de un grieta depende del espesor. En el caso de probetas de gran espesor, la propagación de grietas originadas como consecuencia de la presencia de agregados de arcilla se produce con mayor facilidad ya que la resistencia a la fractura disminuye hasta que se alcanza un valor mínimo, K_{IC} , se alcanzan las condiciones de deformación plana (*plane strain*). En cambio, en el caso de probetas muy finas existe una mayor resistencia a la propagación de una grieta y se puede considerar despreciable en la dirección del espesor, condiciones de tensión plana (*plane stress*) [51].

7.5.6. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Finalmente, se ha medido la permeabilidad al oxígeno de tres nanocompuestos extruidos: uno con arcilla montmorillonita, otro con arcilla caolinita y otro con compatibilizador y arcilla montmorillonita. Se han escogido tres muestras extruidas con la configuración de husillos A porque presentan mayor nivel de dispersión que las muestras con la configuración B.

Los resultados obtenidos se han representado en la Tabla 7.13. El nanocompuesto con caolinita es el que presenta una mayor reducción en la barrera a oxígeno (30%). Las mejoras en las muestras con oMMT son menores. Aunque la adición de PEMA parece mostrar una ligera mejora en la barrera al oxígeno, los resultados obtenidos para las dos muestras con arcilla oMMT

pueden estar afectados por la degradación tanto de la matriz polimérica como de los modificantes de la montmorillonita.

Tabla 7.13. Resultados de permeabilidad a oxígeno de muestras de nanocompuestos obtenidas por extrusión con la configuración A.

<i>Muestra</i>	<i>Permeabilidad a Oxígeno (m³m²/s.m.Pa)</i>	<i>Disminución (%)</i>
LDPE	2.22*10 ⁻¹⁷	---
LDPE/oMMT, 309g/h, conf A	2.02*10 ⁻¹⁷	9
LDPE/PEMA/oMMT, 178g/h, conf A	1.79*10 ⁻¹⁷	19.36
LDPE/MB-K, 309g/h, conf A	1.55*10 ⁻¹⁷	30.18

7.6. COMPARACIÓN ENTRE PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS MEZCLADOS Y NANOCOMPUESTOS EXTRUIDOS

A modo de resumen se han elaborado unas tablas para comparar los resultados obtenidos en este capítulo (proceso de mezclado en extrusora) con los obtenidos en capítulos anteriores (proceso de mezclado en mezclador interno).

En la Tabla 7.14 se han resumido los valores de temperaturas de degradación termo-oxidativa, donde se observa la influencia del tipo de proceso, tipo de arcilla y presencia de compatibilizador. A partir de dicha tabla se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- a) En el caso de los compuestos con arcilla montmorillonítica, el incremento en el inicio de la degradación termo-oxidativa se ve favorecido en las muestras con una buena dispersión de la arcilla, con mayor relación de aspecto, es decir, en el nanocompuesto con compatibilizador y en el nanocompuesto con arcilla obtenido mediante mezclado en fundido. El

tipo de equipo de mezclado, la temperatura del proceso y/o la estabilidad térmica de la organoarcilla influyen sobre la temperatura de inicio de la degradación.

- b) En el caso de los nanocompuestos con caolinita, el aumento en la $T_{0.1}$ es similar en todas las muestras debido a que existe una buena dispersión en todos los casos estudiados. En las muestras preparadas a partir del *masterbatch*, el tipo de equipo de mezclado no ejerce un efecto notable sobre la degradación.

Tabla 7.14. Resumen de mejoras en temperaturas de degradación termo-oxidativa de muestras estudiadas en esta tesis.

<i>Muestra</i>	<i>Dispersión</i>	<i>T_{0.1} (°C)</i>	<i>T_{0.5} (°C)</i>
<i>LDPE/oMMT mezclado en fundido (Cap.4)</i>	Buena	359	407
<i>LDPE/MB-MMT mezclado en fundido (Cap.6)</i>	Mala	348	409
<i>LDPE/oMMT extrusión (Cap.7)</i>	Mala	349	411
<i>LDPE/PEMA/oMMT extrusión (Cap.7)</i>	Buena	393	432
<i>LDPE/oK mezclado en fundido (Cap.4)</i>	Buena	361	408
<i>LDPE/MB-K mezclado en fundido (Cap.6)</i>	Buena	364	421
<i>LDPE/MB-K extrusión (Cap.7)</i>	Buena	361	418

A continuación se comparan los incrementos obtenidos en el módulo elástico para los sistemas extruidos en comparación a los obtenidos para los nanocompuestos de LDPE preparados mediante el mezclado en fundido y a una menor temperatura de procesado. Los sistemas indicados en la Tabla 7.15 hacen referencia a muestras que se han preparado con aproximadamente el mismo contenido en carga (7%). A partir de dicha tabla se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- a) En el caso de los nanocompuestos con arcilla montmorillonita, el mejor balance de propiedades mecánicas se obtiene para la muestra preparada con arcilla modificada mediante mezclado en fundido (bajas temperaturas). Aunque en el sistema formado por el *masterbatch* MB-MMT se obtiene el máximo incremento en el valor del módulo, la resistencia mecánica se empeora debido a la mala dispersión de la arcilla.
- b) El incremento en la rigidez obtenido para los nanocompuestos de montmorillonita extruidos es menor en comparación a los nanocompuestos mezclados. Este comportamiento puede explicarse por las diferentes temperaturas utilizadas en los procesos de mezclado y extrusión así como la diferente historia térmica de las probetas de tracción (prensado o inyección). El bajo incremento en la rigidez obtenido en los sistemas extruidos con oMMT puede asociarse a una baja estabilidad térmica de la modificación de la arcilla (Nanobioter® AE21) en las condiciones de procesamiento utilizadas.
- c) En el caso de los nanocompuestos con caolinita, el aumento en la rigidez es mayor si la arcilla es añadida en forma de *masterbatch*. Los nanocompuestos preparados con el *masterbatch* presentan un incremento del módulo similar, por lo que se deduce que el procesamiento por extrusión no mejora ni empeora el estado de la dispersión de la caolinita en comparación a lo obtenido en el sistema mezclado (el MB-K es estable en las condiciones utilizadas).

Tabla 7.15. Resumen de mejoras en el módulo elástico de muestras estudiadas en esta tesis.

<i>Muestra</i>	<i>Incremento módulo</i>	<i>Historia térmica probetas</i>
<i>LDPE/oMMT mezclado fundido (Cap.4)</i>	63.29%	Prensado
<i>LDPE/MB-MMT mezclado en fundido (Cap.6)</i>	100% (microcompuesto)	Prensado
<i>LDPE/oMMT extrusión (Cap.7)</i>	4.5%	Inyección
<i>LDPE/PEMA/oMMT extrusión (Cap.7)</i>	43%	Inyección
<i>LDPE/oK mezclado en fundido (Cap.4)</i>	26.12%	Prensado
<i>LDPE/MB-K mezclado en fundido (Cap.6)</i>	62.36%	Prensado
<i>LDPE/MB-K extrusión (Cap.7)</i>	56%	Inyección

En la Tabla 7.16 se muestra un resumen de las disminuciones alcanzadas en la permeabilidad al oxígeno para las muestras de LDPE estudiadas en esta tesis. A partir de la comparación de todos los resultados se puede observar el efecto de la arcilla y de las temperaturas de procesado:

- a) Los resultados mostrados para los nanocompuestos con arcilla de tipo montmorillonítico indican que con este tipo de arcilla se obtiene una mejor barrera cuando la arcilla organomodificada es procesada a bajas temperaturas por mezclado en fundido (se consigue buena relación de aspecto y no hay degradación). En cambio si el material se prepara mediante un proceso industrial como la extrusión de doble husillo, las temperaturas de procesado utilizadas degradan parcialmente el material y por lo tanto perjudican a las propiedades barrera.
- b) En el caso de los nanocompuestos con caolinita se observa una disminución de la permeabilidad muy similar para todos los sistemas estudiados independientemente de la temperatura del proceso. Asimismo se obtienen mejores resultados en comparación a los sistemas con montmorillonita. La utilización de un *masterbatch* preparado a partir de

caolinita, permite reducir la permeabilidad a niveles similares a los obtenidos mediante la adición directa de caolinita organomodificada. A diferencia de los sistemas con montmorillonita, en el caso de utilizar un *masterbatch* de caolinita, el resultado obtenido no se ve afectado por la temperatura del proceso (mezclado o extrusión).

Tabla 7.16. Resumen de mejoras en la permeabilidad a oxígeno de muestras estudiadas en esta tesis.

Muestra	Disminución en Poz
<i>LDPE/oMMT mezclado fundido (Cap.4), 140°C</i>	25%
<i>LDPE/MB-MMT mezclado fundido, 140°C</i>	20%
<i>LDPE/oMMT extrusión (Cap.7), 170-190°C</i>	9%
<i>LDPE/PEMA/oMMT extrusión (Cap.7), 170-190°C, 10%PEMA</i>	19%
<i>LDPE/oK mezclado fundido (Cap.4), 140°C</i>	37%
<i>LDPE/MB-K mezclado fundido (Cap.6), 140°C</i>	31%
<i>LDPE/MB-K extrusión (Cap.7), 170-190°C</i>	30%

7.6. CONCLUSIONES

A partir del estudio morfológico realizado se puede observar que el diseño de la configuración de husillos juega un papel importante en el nivel de dispersión alcanzado de las nanocargas laminares: una configuración de husillos formada por varias secciones de mezclado distributivo y mezclado dispersivo (configuración A) permite conseguir mejores morfologías en comparación con configuraciones formadas solo por secciones de mezclado distributivo y que por tanto son de menor cizalla (configuración B).

Los nanocompuestos con la arcilla de tipo caolinita, añadida en forma de *masterbatch*, presentan una morfología más favorable que los de montmorillonita. En el caso de los nanocompuestos basados en la arcilla oMMT

la morfología es mejorada cuando la mezcla incorpora un 10% de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico. En este último caso la presencia del compatibilizador favorece la intercalación y la exfoliación parcial consiguiéndose una relación de aspecto de los tactoides mayor que en caso de las muestras de LDPE/oMMT y de LDPE/MB-K.

La modificación de la arcilla montmorillonítica utilizada no es estable con el perfil de temperaturas de extrusión (170-190°C) y con los tiempos de residencia utilizados durante el procesado de las mezclas. La mayor parte de modificante se libera desde la región interlamina de la arcilla y se dispersa en la matriz de polietileno, causando el colapso de las láminas de montmorillonita. Para evitar la degradación por extrusión de los nanocompuestos con montmorillonita estudiados, se podría utilizar modificaciones más estables térmicamente, añadir agentes antioxidantes o bien utilizar configuraciones de equipo que permitan extruir el material a temperaturas inferiores.

Las moléculas de modificante ejercen un efecto negativo en los sistemas LDPE/oMMT acelerando la degradación del polietileno. En el caso de los sistemas que incorporan PEMA, la modificación también se pierde, pero no se produce una catálisis significativa de la degradación del polietileno con la temperatura.

Los nanocompuestos de caolinita (LDPE/MB-K) son los más estables durante el procesado térmico. Asimismo también incrementan en mayor grado la temperatura de degradación oxidativa.

Los resultados obtenidos de resistencia en fundido indican que la caolinita, que se dispersa mejor que la montmorillonita, al ser más estable durante el procesado térmico, produce un ligero incremento de la resistencia en fundido al mismo tiempo que mantiene una alta relación de estiramiento en fundido. En cambio los nanocompuestos con montmorillonita presentan un empeoramiento de la resistencia en fundido provocado posiblemente por la mala dispersión de la arcilla y por la degradación de la modificación de esta arcilla.

El nanocompuesto con caolinita, LDPE/MB-K, presenta un mejor balance estructura-propiedades y un mejor comportamiento del sistema en estado fundido. Presenta mejor estabilidad térmica en condiciones inertes y una mayor resistencia en fundido en comparación con los nanocompuestos de montmorillonita. En lo que se refiere a las propiedades mecánicas el incremento que se obtiene en la rigidez es también superior al de las muestras con montmorillonita.

Finalmente la mejora en la barrera al oxígeno conseguida en los sistemas LDPE/PEMA/oMMT y LDPE/MB-K es muy pequeña, causado probablemente por la presencia de agregados micrométricos y por la degradación, en el primer sistema; y por la pequeña relación de aspecto o por la degradación parcial de las cadenas poliméricas en el segundo sistema.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. Osswald and E. Giménez, *Procesado de Polímeros. Fundamentos*. Ed. Guadales (2008).
2. J.H. Liaw, T.Y. Hsueh, T.S. Tan, Y. Wang, S.M. Chiao, *Twin-screw compounding of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites: effects of compounding temperature and matrix molecular weight*, *Polymer International*, **56** (2007) 1045
3. M.A. Treece, W. Zhang, R.D. Moffitt, J.P. Oberhauser, *Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: Influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence*, *Polymer Engineering and Science*, **47** (2007) 898
4. W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites*, *Polymer Engineering and Science*, **47** (2007) 2100
5. H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*, *Polymer*, **42** (2001) 9513
6. W. Gianelli, G. Camino, N.T. Dintcheva, S. Lo Verso, F.P. La Mantia, *EVA-montmorillonite nanocomposites: Effect of processing conditions*, *Macromolecular Materials and Engineering*, **289** (2004) 238
7. G.M. Russo, V. Nicolais, L. Di Maio, S. Montesano, L. Incarnato, *Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders*, *Polymer Degradation and Stability*, **92** (2007) 1925
8. M. Mehrabzadeh, M.R. Kamal, *Melt processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites*, *Polymer Engineering and Science*, **44** (2004) 1152
9. F. Chavarria, R.K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites*, *Polymer Engineering and Science*, **47** (2007) 1847
10. W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder*, *Polymer Engineering and Science*, **46** (2006) 314
11. B.S. Chiou, E. Yee, D. Wood, J. Shey, G. Glenn, W. Orts, *Effects of processing conditions on nanoclay dispersion in starch-clay nanocomposites*, *Cereal Chemistry*, **83** (2006) 300
12. K. Yang, R. Ozisik, *Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites*, *Polymer*, **47** (2006) 2849
13. A.L.F.D. Giraldi, M.T.M. Bizarria, A.A. Silva, J.I. Velasco, M.A. d'Avila, L.H.I. Mei, *Effects of extrusion conditions on the properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/nanoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder*, *Journal of Applied Polymer Science*, **108** (2008) 2252

14. Q. Zhang, K. Wang, Y. Men, Q. Fu, *Dispersion and tensile behavior of polypropylene/montmorillonite nanocomposites produced via melt intercalation*, Chinese Journal of Polymer Science, **21** (2003) 359
15. A. Vassiliou, D. Bikiaris, E. Pavlidou, *Optimizing melt-processing conditions for the preparation of iPP/fumed silica nanocomposites: Morphology, mechanical and gas permeability properties*, Macromolecular Reaction Engineering, **1** (2007) 488
16. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, *Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids*, Polymer Engineering and Science, **43** (2003) 1312
17. M. Onal, Y. Sarikaya, *Thermal analysis of some organoclays*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **91** (2008) 261
18. H. Ardhyananta, H. Ismail, T. Takeichi, *Effects of organoclay loading and ethylene glycol on mechanical, morphology and thermal properties of ethylene vinyl acetate/organoclay nanocomposites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, **26** (2007) 789
19. N. Artzi, M. Narkis, A. Siegmann, *Review of melt-processed nanocomposites based on EVOH/organoclay*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **43** (2005) 1931
20. N. Artzi, A. Tzur, M. Narkis, A. Siegmann, *The effect of extrusion processing conditions on EVOH/clay nanocomposites at low organo-clay contents*, Polymer Composites, **26** (2005) 343
21. S. Hotta, D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, Polymer, **45** (2004) 7639
22. R.K. Shah, D.R. Paul, *Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites*, Polymer, **47** (2006) 4075
23. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, Polymer, **43** (2002) 5483
24. W. Lertwilmolnun, B. Vergnes, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*, Polymer, **46** (2005) 3462
25. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*, Journal of Applied Polymer Science, **67** (1998) 87
26. C. Lotti, C.S. Isaac, M.C. Branciforti, R.M.V. Alves, S. Liberman, R.E.S. Bretas, *Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites*, European Polymer Journal, **44** (2008) 1346
27. R. Wagener, T.J.G. Reisinger, *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*, Polymer, **44** (2003) 7513

28. M.M. Reddy, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, R. Parthasarathy, *Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites*, Korea-Australia Rheology Journal, **19** (2007) 133
29. W. Lertwimolnun, B. Vergnes, *Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder*, Polymer Engineering and Science, **46** (2006) 314
30. R. Wagener, T.J.G. Reisinger, *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites*, Polymer, **44** (2003) 7513
31. A. Durmus, A. Kasgoz, C.W. Macosko, *Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology*, Polymer, **48** (2007) 4492
32. A.L. Kelly, M. Woodhead, P.D. Coates, D. Barnwell, K. Martin, *In-process rheometry studies of LDPE compounds - Part I: Unfilled resin*, International Polymer Processing, **15** (2000) 355
33. J. Aalaie, G. Khanbabaie, A.R. Khoshniyat, A. Rahmatpour, *Study on steady shear, morphology and mechanical behavior of nanocomposites based on polyamide 6*, Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, **46** (2007) 305
34. T. McNally, W.R. Murphy, C.Y. Lew, R.J. Turner, G.P. Brennan, *Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending*, Polymer, **44** (2003) 2761
35. S.S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda, *New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties*, Macromolecules, **35** (2002) 3104
36. Y.T. Lim, O.O. Park, *Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites*, Rheologica Acta, **40** (2001) 220
37. D. Martin, P. Halley, R. Truss, M. Murphy, O. Jackson, O.Y. Kwon, *Polyethylene-layered silicate nanocomposites for rotational moulding*, Polymer International, **52** (2003) 1774
38. J.S. Choi, S.T. Lim, H.J. Choi, A. Pozsgay, L. Szazdi, B. Pukanszky, *Viscoelastic properties of exfoliated polyamide-6/layered silicate nanocomposite*, Journal of Materials Science, **41** (2006) 1843
39. M. Gahleitner, B. Kretzschmar, D. Pospiech, E. Ingolic, N. Reichelt, K. Bernreitner, *Morphology and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6 nanocomposites prepared by a two-step melt-compounding process*, Journal of Applied Polymer Science, **100** (2006) 283
40. F.N. Cogswell, *Measuring Extensional Rheology of Polymer Melts*, Transactions of the Society of Rheology, **16** (1972) 383
41. P. Micic, S.N. Bhattacharya, *Rheology of LLDPE, LDPE and LLDPE/LDPE blends and its relevance to the film blowing process*, Polymer International, **49** (2000) 1580
42. K.H. Wang, M. Xu, Y.S. Choi, I.J. Chung, *Effect of aspect ratio of clay on melt extensional process of maleated polyethylene/clay nanocomposites*, Polymer Bulletin, **46** (2001) 499

43. J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodriguez, H. Vazquez-Torres, L.F. Garfias-Mesias, D.R. Paul, *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*, *Thermochimica Acta*, **457** (2007) 92
44. W. Xie, Z.M. Gao, K.L. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermal characterization of organically modified montmorillonite*, *Thermochimica Acta*, **367** (2001) 339
45. W. Xie, Z.M. Gao, W.P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*, *Chemistry of Materials*, **13** (2001) 2979
46. K. Stoeffler, P.G. Lafleur, J. Denault, *Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties*, *Polymer Degradation and Stability*, **93** (2008) 1332
47. R. Scaffaro, M.C. Mistretta, F.P. La Mantia, *Compatibilized polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites: Effect of the degradation and stabilization of the clay modifier*, *Polymer Degradation and Stability*, **93** (2008) 1267
48. T.D. Fornes, P.J. Yoon, D.R. Paul, *Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites*, *Polymer*, **44** (2003) 7545
49. O. Monticelli, Z. Musina, A. Frache, F. Bellucci, G. Camino, S. Russo, *Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, **92** (2007) 370
50. F. Bellucci, G. Camino, A. Frache, A. Saffa, *Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, **92** (2007) 425
51. M. M. Farag, *Materials selection for engineering design*. Prentice Hall Europe (1997).

CAPÍTULO 8

ANÁLISIS DE LA DISPERSIÓN DE ARCILLAS MEDIANTE ULTRASONIDOS

8.1. INTRODUCCIÓN

Los resultados obtenidos en los capítulos anteriores nos indican que, en general, el tipo de morfología obtenida en nanocompuestos de polietileno/arcilla está formado por la combinación de estructuras agregadas e intercaladas, siendo sólo posible conseguir un alto grado de exfoliación utilizando matrices compatibilizadas. La morfología de los nanocompuestos ha sido estudiada mediante técnicas convencionales como WAXS, SEM, TEM o microscopía óptica, del mismo modo que se ha venido realizando en los últimos años. Dichas técnicas evalúan puntualmente el estado de dispersión de las arcillas sobre muestras sólidas, en pequeñas fracciones del polímero ya procesado. En el caso particular de la evaluación del estado de dispersión de las nanocargas a escala nanométrica es necesario utilizar la microscopía electrónica de transmisión (TEM), una técnica que además de ser muy costosa y de requerir mucho tiempo para la preparación de muestras, en algunas ocasiones no permite establecer diferencias sobre el estado de dispersión de morfologías agregadas para sistemas con diferente composición o que se han obtenido a diferentes condiciones de procesado.

En este capítulo se pretende utilizar una nueva técnica basada en la aplicación de ondas ultrasónicas de baja energía durante el proceso de extrusión, para evaluar *'in-line'* la variación en el estado de dispersión de las nanocargas laminares (en toda la masa polimérica) dependiendo de las condiciones de procesado y de los materiales utilizados. Con esta técnica se pretende conseguir una información a tiempo real sobre la dispersión de la carga en la matriz polimérica. Asimismo, esta técnica puede resultar muy útil para caracterizar el material durante procesos industriales, dado que permite dar una respuesta rápida, es una técnica cuyo coste es bajo y no es destructiva. Estudios anteriores reportan la implementación de esta técnica en el estudio de la dispersión en polímeros cargados con cargas minerales micrométricas. Las ondas ultrasónicas son sensibles al porcentaje de carga y al estado de la dispersión o tamaño de las cargas [1-6]. En este capítulo, la aplicación de ondas ultrasónicas se va a realizar como técnica complementaria a las técnicas

microscópicas con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos en el estudio morfológico realizado en las muestras extruidas del capítulo 7.

En este trabajo, las ondas ultrasónicas se aplicarán a la salida del material extruido en la boquilla, sobre muestras de polietileno puro y sobre los compuestos con arcilla, preparados tal y como se detalló en el capítulo 7. Las ondas registradas después de atravesar la masa polimérica permitirán extraer información de la muestra a través de parámetros tales como el tiempo de tránsito, la atenuación de la onda o la máxima amplitud de la onda.

A pesar de que los resultados que se presentan en este capítulo forman parte de un estudio preliminar, se correlacionarán con el estudio morfológico recogido en el capítulo 7 (apartado 7.5.2).

8.2. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ULTRASONIDOS EN SISTEMAS POLIMÉRICOS

Los ultrasonidos son ondas acústicas cuya frecuencia está por encima del límite perceptible por el oído humano (20kHz). En la Figura 8.1 se muestra el espectro de vibraciones acústicas donde se puede observar que las ondas ultrasónicas se encuentran en el rango de frecuencias entre 20kHz y 500MHz.

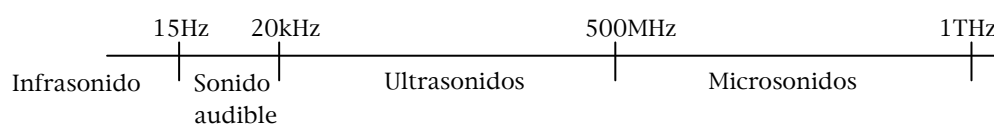


Figura 8.1. Espectro de frecuencias de las vibraciones acústicas.

Los ultrasonidos aplicados a sistemas poliméricos pueden clasificarse de forma general en dos grandes grupos que se refieren, respectivamente al uso de bajas y altas intensidades (energía). En las aplicaciones de alta energía se trata de producir modificaciones permanentes en el material sobre el que se actúa. En estos casos, las ondas ultrasónicas se aplican en el campo de frecuencia entre 20 y 100kHz y con intensidades acústicas que varían desde aproximadamente

0.1W/cm² hasta varios kW/cm² [7]. En cambio, los ultrasonidos de baja energía oscilan en el rango de los μ J y no provocan cambios en las propiedades del material. Se utilizan para evaluar el comportamiento y las propiedades del material durante el procesado (*in-line*) dado que la velocidad de propagación y la atenuación de las ondas se relacionan con las propiedades del material tales como la viscosidad, la composición, la presencia de una segunda fase, la presencia de inclusiones, u otras variables como se explicará más adelante [8, 9].

A continuación se expondrán algunas de las principales aplicaciones de los ultrasonidos de alta y baja energía en matrices poliméricas o en sistemas con cargas.

8.2.1. ULTRASONIDOS DE ALTA ENERGÍA

Generalmente, el uso de ultrasonidos de alta energía ha sido aplicado en disoluciones líquidas para controlar la dispersión, la aceleración de reacciones o la disgregación de estructuras. Ejemplos de este tipo de aplicaciones son los estudios basados en los efectos de las ondas ultrasónicas sobre disoluciones de nanoarcillas [10-12].

El uso de ultrasonidos ha sido aplicado también en sistemas poliméricos. La introducción de irradiación ultrasónica ha mejorado la compatibilidad de mezclas poliméricas a través de la formación de una morfología más estable con una reducción del tamaño de la fase dispersa. Los ultrasonidos de alta energía hacen que se formen macroradicales, que al combinarse generan copolímeros que actúan como compatibilizadores en la mezcla de polímeros inmiscibles. Tales efectos se han reportado, por ejemplo, en mezclas basadas de HDPE/PA6 [13] o en mezclas de PP/PS [14].

En el caso concreto de nanocompuestos poliméricos, los ultrasonidos han sido utilizados para dispersar nanoarcillas en disoluciones monoméricas de baja viscosidad, como etapa previa a la polimerización '*in situ*' [15] y para la dispersión directa de las arcillas u otras cargas en nanocompuestos preparados por disolución [16], o durante el mezclado en fundido [13, 17-21]. Anand et al.

aplicaron un tratamiento ultrasónico de alta intensidad para la dispersión de nanotubos de carbono en una disolución de PET [22]. Una reducción del tamaño de agregados de arcilla en nanocompuestos de PMMA [18] y de PS/LDPE [20] con el tratamiento ultrasónico ha sido observado por diferentes autores.

Algunos estudios han reportado que la introducción directa de irradiación ultrasónica durante los procesos de extrusión de polímeros es un método eficaz para mejorar la dispersión, la intercalación y la exfoliación de nanoarcillas en nanocompuestos de matrices termoplásticas [18, 20, 21, 23]. Li et al. [21] observaron que mediante la aplicación de ultrasonidos de una intensidad de 100W se conseguía un mayor nivel de exfoliación en nanocompuestos de PA6/montmorillonita desarrollados por extrusión. El tratamiento de ultrasonidos repercutió también en una mejora de la resistencia mecánica y resistencia al impacto de los nanocompuestos.

Por otra parte, el tratamiento de ultrasonidos durante la extrusión de nanocompuestos de HDPE/montmorillonita también ha favorecido la intercalación de las cadenas de polietileno entre las laminillas de arcilla y ha mejorado las propiedades finales de estos. Swain et al. [23] estudiaron las propiedades mecánicas y reológicas de los nanocompuestos HDPE/montmorillonita en función de la concentración de arcilla y de la amplitud ultrasónica. Propiedades mecánicas tales como la elongación a rotura, la resistencia mecánica o la resistencia al impacto se vieron sensiblemente mejoradas para los nanocompuestos tratados mediante ultrasonidos. La viscosidad y el módulo de almacenamiento también se incrementaron después del tratamiento ultrasónico. Asimismo, la barrera al oxígeno mejoró respecto a muestras no tratadas a pesar de que el tratamiento de ultrasonidos redujo la cristalinidad.

Aunque un tratamiento ultrasónico durante el desarrollo de nanocompuestos repercute en una reducción del tamaño de las partículas de carga dispersas en la matriz polimérica al favorecer la intercalación de las cadenas poliméricas, un tratamiento prolongado (10-20min) o una elevada

intensidad de las ondas ultrasónicas, puede dar lugar a una degradación sustancial de la matriz polimérica o bien de la modificación de la arcilla [18, 19].

8.2.2. ULTRASONIDOS DE BAJA ENERGÍA

Actualmente existe una técnica, aplicada al procesado de polímeros, que utiliza ultrasonidos de baja energía para caracterizar, *'in-line'*, propiedades físicas o químicas como la reología, o cambios durante el procesado a tiempo real. Para registrar esos cambios es necesario conectar transductores directamente en la cámara de la extrusora a lo largo de la configuración de husillos o bien en la boquilla, capaces de generar impulsos ultrasónicos que se propagarán a través del polímero fundido y serán recogidos también por los transductores. La propagación de dichos impulsos ultrasónicos dependerá de las propiedades del material fundido y de las condiciones del procesado (temperatura, presión, viscosidad, porcentaje de cargas). La Figura 8.2 muestra una imagen con dos ejemplos de transductores ultrasónicos. Normalmente los transductores ultrasónicos son materiales piezoeléctricos (p.e. cerámicas tipo perovskita: titanato de circonio y plomo, titanato de bario) que están diseñados para soportar altas temperaturas.

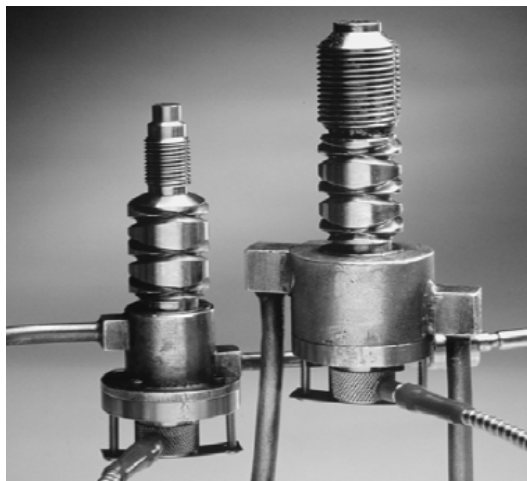


Figura 8.2. Ejemplos de transductores ultrasónicos [8].

La aplicación de esta técnica en las extrusoras industriales no requiere de modificaciones en los equipos ya que los sensores/transductores ultrasónicos

están diseñados para ser colocados en cualquier puerto de la extrusora. El sistema de emisión de ondas puede operar en el modo impulso/eco, en el cual el sistema actúa de emisor y receptor de las ondas, o en el modo impulso/transmisión en el cual existen dos sondas diferentes que se encargan de emitir y de recoger las ondas transmitidas por separado. Mediante el software adecuado se pueden registrar todas las fluctuaciones en las ondas ultrasónicas en continuo, durante todo el proceso de extrusión. Los grandes beneficios de esta técnica se deben a que permite:

- Caracterizar propiedades del material a tiempo real, permitiendo de ese modo la optimización del proceso y de las propiedades durante el procesado;
- Controlar la calidad de la producción ya que registra cambios o anomalías en el proceso a través de variaciones en el comportamiento del flujo en fundido como por ejemplo, variaciones en la composición o concentración de cargas y aditivos.

8.2.2.1. Aspectos básicos de la técnica

Los impulsos acústicos de amplitud A_0 , emitidos desde el transductor ultrasónico emisor se dirigen hacia la interfase entre el transductor y el polímero fundido, donde parte de la energía se transmite al interior de la masa polimérica (Figura 8.3). A medida que la onda se transmite a través del polímero se producen una serie de reflexiones entre las dos interfases transductor-polímero que hacen que la onda se vaya atenuando y vaya disminuyendo la intensidad-amplitud del impulso residual. De este modo, se producen una serie de señales eco desde la segunda interfase que son recogidas por el transductor receptor. La Figura 8.4 representa un ejemplo de la forma que tiene un impulso ultrasónico transmitido a través de una muestra polimérica y registrado por un osciloscopio.

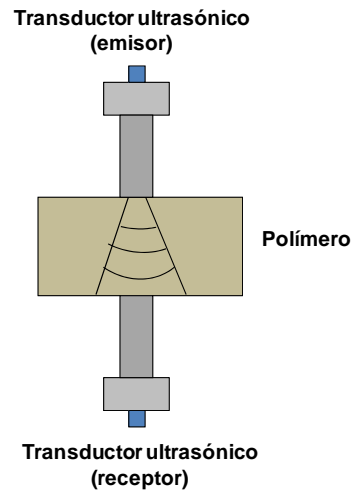


Figura 8.3. Esquema de la transmisión del impulso acústico en la masa polimérica.

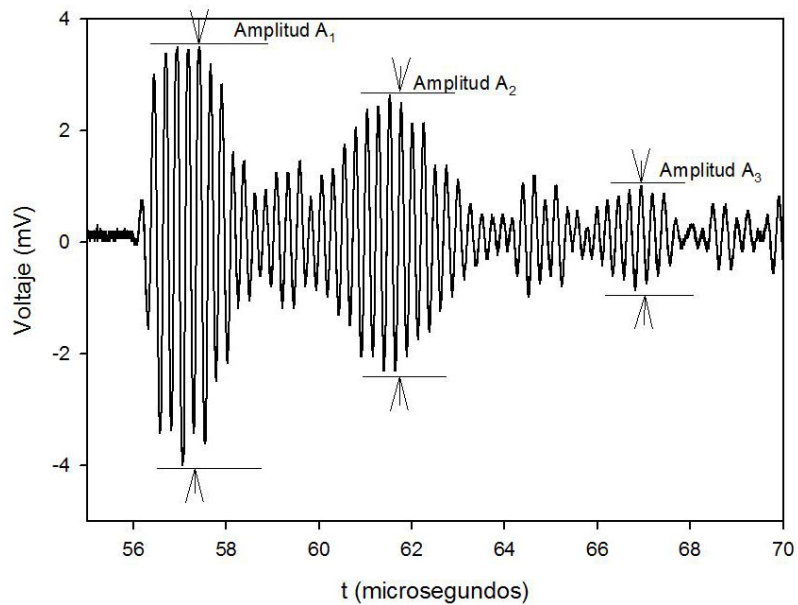


Figura 8.4. Ejemplo de onda de ultrasonidos recibida y registrada en el osciloscopio.

A partir de las ondas ultrasónicas registradas pueden determinarse los siguientes parámetros:

- a) **Tiempo de tránsito:** es el tiempo total transcurrido desde que una onda de amplitud A_0 se emite desde un transductor impulsor hasta que la primera señal de amplitud A_1 , es recibida por un transductor receptor después de haber atravesado el polímero fundido. Dicho tiempo está

relacionado con la velocidad media a la que las ondas atraviesan el polímero fundido.

- b) **Atenuación de la onda:** la atenuación representa la pérdida de energía de una onda que atraviesa un determinado medio como consecuencia de su propagación, dispersión y disipación. El coeficiente de atenuación (α) puede ser calculado a partir de los cambios registrados entre la amplitud de dos ecos consecutivos mediante la siguiente ecuación [3]:

$$\alpha = 20 \log \left(\frac{A_{n+1}}{A_n} \right) / 2e \quad \text{ec. (8.1)}$$

Donde e es el espesor de la masa polimérica.

A partir de las amplitudes de dos picos consecutivos (A_1 y A_2) de una onda como la que muestra la Figura 8.3 se puede calcular la pérdida de señal como,

$$\text{Pérdida de señal} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 \quad (\%) \quad \text{ec. (8.2)}$$

- c) **Amplitud o altura del primer pico de la onda transmitida (A_1):** este parámetro proporciona también una estimación de la cantidad de energía transmitida a través de un determinado medio, y puede proporcionar información interesante cuando se desea comparar muestras.

El análisis de las fluctuaciones que sufren las ondas ultrasónicas al propagarse a través de un polímero fundido proporciona información útil sobre diferentes propiedades muestras poliméricas, tales como [8]:

a) Concentración y dispersión de cargas

Esta técnica ha sido utilizada para estudiar diferentes sistemas poliméricos cargados con cargas convencionales y evaluar el porcentaje de carga incorporado o el nivel de dispersión [2-4]. La respuesta ultrasónica de sistemas poliméricos con cargas depende de la concentración, del tamaño de partícula y de la dispersión de las cargas.

b) Composición de mezclas de polímeros

Se ha comprobado también que la respuesta de las ondas ultrasónicas depende de la composición del polímero o mezcla de polímeros. Esta aplicación es de especial interés cuando se procesan polímeros reciclados ya que la composición exacta del material puede resultar desconocida o puede ser variable. De acuerdo con las variaciones registradas mediante la monitorización de ondas ultrasónicas es posible ajustar parámetros de extrusión para optimizar la consistencia del producto.

Se ha comprobado que durante la extrusión de mezclas poliméricas de PE/PP el tiempo de tránsito aumenta a medida que se incrementa el contenido de polipropileno en la mezcla. En el estudio de Coates et al. se observa que el tiempo de tránsito mantiene una relación lineal con el porcentaje de PP en la mezcla hasta tal punto que se pueden registrar cambios al variar un 1% la composición de la mezcla [24].

Otro ejemplo de la aplicación de esta técnica ha sido la evaluación del contenido de vinil acetato (VA) en copolímeros de etileno vinil acetato (EVA) durante la extrusión [25].

c) Degradación polimérica

La técnica de ultrasonidos ha sido también utilizada para detectar cambios asociados con la degradación durante el proceso de extrusión. Ejemplos de este tipo de aplicaciones han sido la degradación hidrolítica del PET o la degradación de poliolefinas a través de peróxidos [26].

d) Distribución de peso molecular

En procesos de extrusión reactiva, las condiciones del proceso (p.e. velocidad alimentación del iniciador) pueden ser ajustadas también según los cambios observados en el registro de ondas ultrasónicas y controlando de dicho modo el peso molecular. Por ejemplo, durante la degradación del polipropileno a través de peróxidos, la velocidad de las ondas ultrasónicas puede ser utilizada para registrar los cambios en el peso molecular [26].

e) Inestabilidades del flujo durante la extrusión

La monitorización de ondas ultrasónicas en la boquilla de la extrusora puede detectar inestabilidades en el flujo del polímero, es decir, alteraciones en el flujo laminar (p.e. *sharkskin*, *melt fracture*). Se ha comprobado que la respuesta ultrasónica depende de la naturaleza del régimen de flujo.

f) Extrusión de espumas poliméricas

Es posible evaluar la separación de fases entre matriz polimérica/agente de soplado y la nucleación de burbujas en procesos de extrusión de espumas poliméricas [9, 27]. Bu-Zahara et al. midieron la densidad de espumas de PVC y el contenido del agente de soplado (azodicarbonamida) [27].

g) Desgaste o mala alineación de los husillos

El comportamiento del flujo en una extrusora está directamente influenciado por la geometría de los husillos. La fricción que van sufriendo los husillos, o la corrosión que pueden causar algunos materiales extruidos pueden ocasionar desgaste de los husillos. El gran par de fuerzas ejercido sobre los husillos durante la extrusión o un error en el montaje de la extrusora, puede originar que los husillos se deformen y se desvíen de su posición alineada. Tanto un desgaste de los husillos como una mala alineación causan una mala calidad del producto final, siendo el análisis *in-line* mediante ultrasonidos una técnica válida para el control de calidad en estos casos.

8.2.2.2. Montaje Experimental

En este capítulo la investigación se ha centrado en nanocompuestos de LDPE extruidos. Durante la extrusión de los nanocompuestos se han realizado medidas *'in-line'* de la variación y modificación de ondas ultrasónicas (de baja energía, $32\mu\text{J}$) que han atravesado la masa de polímero fundida. La emisión-recepción de ondas de ultrasonidos se ha realizado por medio de dos transductores ultrasónicos conectados en la boquilla de la extrusora y alineados en la misma dirección, pero dispuestos perpendicularmente al flujo del polímero (Figura 8.5), los cuales están conectados a un impulsor-receptor de ultrasonidos (Panametrics 5900PR, 200MHz). El impulsor-receptor, a su vez, está conectado a un osciloscopio digital que muestra la forma de las ondas ultrasónicas transmitidas (LeCroy 9359AM, 500MHz) y a un sistema automático de adquisición de datos (Universidad de Bradford) (ver Figura 8.6). La frecuencia de las ondas longitudinales generadas por los transductores fue de 3.5MHz y las señales transmitidas fueron monitorizadas en el osciloscopio utilizando una frecuencia alta (1GHz). Estas señales a su llegada al osciloscopio son convertidas en una serie de valores de voltaje (que representan la magnitud de la onda recibida) y de tiempo calculados a partir de la frecuencia de adquisición de datos. El análisis a tiempo real de las señales transmitidas ha sido realizado a una frecuencia de 1Hz utilizando un software de la Universidad de Bradford (Inglaterra).

A partir de la curva de voltaje-tiempo se han tomado medidas del tiempo de tránsito como una indicación de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas. También fueron medidas la altura del primer pico de la onda transmitida y la caída en porcentaje entre el primer y segundo pico de la onda, como medidas indicativas de la energía transmitida y de la atenuación (o pérdida de señal), respectivamente.

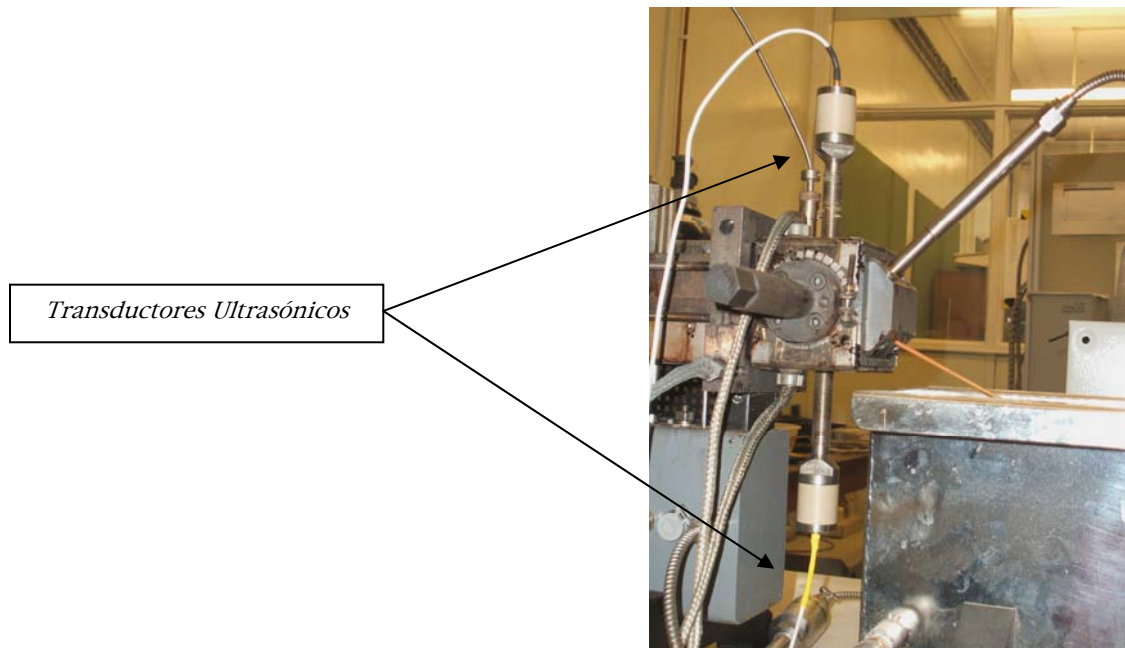


Figura 8.5. Montaje de los transductores ultrasónicos en la boquilla de la extrusora.

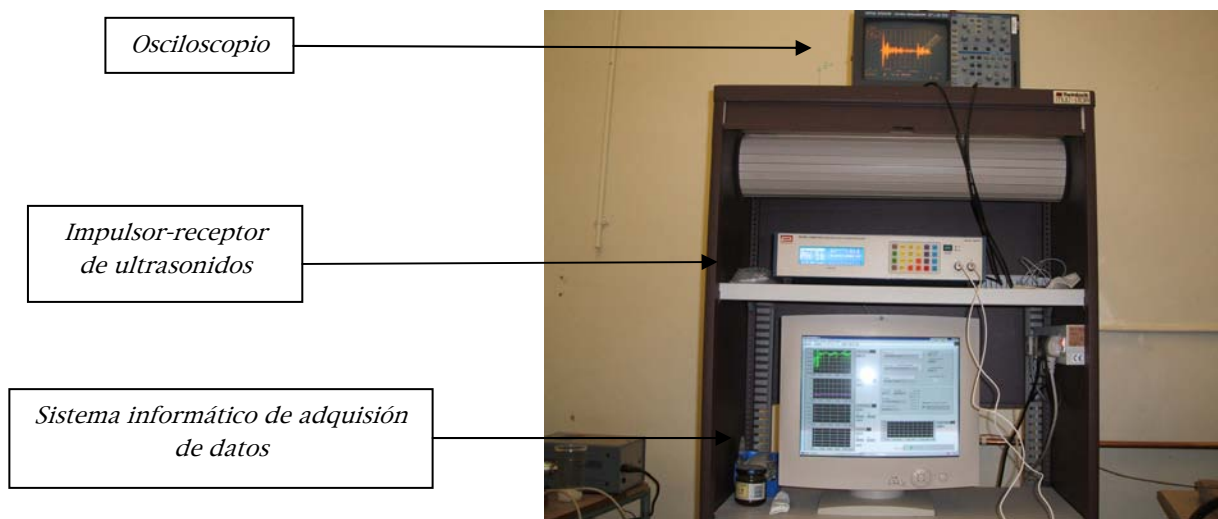


Figura 8.6. Equipos utilizados para la emisión y captación de ondas ultrasónicas.

8.3. ANÁLISIS DE LA DISPERSIÓN DE ARCILLA EN NANOCOMPUESTOS DE LDPE MEDIANTE ONDAS ULTRASÓNICAS

En la Tabla 8.1 se resumen las muestras extruidas, preparadas tal y como se detalló en el capítulo 7, en las cuales se ha realizado el análisis por ultrasonidos.

Tabla 8.1. Descripción de muestras extruidas.

	Muestra	Velocidad Alimentación (g/h)	% carga
Configuración A	LDPE	178	--
	LDPE/oMMT	178	7
	LDPE/PEMA	178	--
	LDPE/PEMA/oMMT	178	7
	LDPE/MB-K	178	7
Configuración A	LDPE	309	--
	LDPE/oMMT	309	7
	LDPE/PEMA/oMMT	309	7
	LDPE/MB-K	309	7
Configuración B	LDPE	309	--
	LDPE/oMMT	309	7
	LDPE/MB-K	309	7

El porcentaje de arcilla añadido en cada muestra es del 7%, y el contenido de compatibilizador añadido en el sistema LDPE/PEMA/oMMT es del 10%. Se han utilizado dos configuraciones de husillos diferentes que se diferencian principalmente por su grado de cizalla, siendo la configuración de tipo A la de mayor cizalla, tal y como se explicó en el capítulo anterior. Se han preparado también mezclas a dos velocidades de alimentación diferentes (178g/h y 309g/h), aunque no se va a comparar el efecto de este parámetro ya que las muestras procesadas a 178g/h, presentan un mayor grado de degradación al estar sometidas a un mayor tiempo de residencia. Sin embargo, los resultados del nanocompuesto compatibilizado LDPE/PEMA/oMMT serán analizados en una muestra procesada a 178g/h, debido a que a mayores velocidades se superaba el

máximo par de fuerzas (torque) permitido para el equipo utilizado para la extrusión.

En el capítulo anterior se estudió el efecto del diseño de los husillos, de la adición de compatibilizador y del tipo de arcilla sobre la dispersión de nanocompuestos de polietileno. En dicho capítulo dicha dispersión fue estudiada mediante técnicas tradicionales como la difracción de rayos X o técnicas de microscopía.

En este capítulo, se han obtenido valores del tiempo de tránsito, de pérdida de señal y de altura del primer pico para las diferentes muestras extruidas, los cuales han intentado correlacionarse con los niveles de dispersión y el tamaño de agregado observados mediante las diferentes técnicas morfológicas ya comentadas en el capítulo 7.

Sin embargo, cabe destacar que la técnica sería más precisa en el caso de evaluar los niveles de dispersión en sistemas con un nivel alto de exfoliación. Las diferencias de los parámetros medidos entre los distintos sistemas estudiados por extrusión son muy pequeñas debido a que las diferencias en el nivel de dispersión son también pequeñas, observándose en todos los casos una la formación de estructuras agregadas micrométricas.

8.3.1. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ARCILLA SOBRE EL TIEMPO DE TRÁNSITO

El *tiempo de tránsito* es indicativo de la velocidad de propagación de la onda ultrasónica a través del polímero fundido. Este parámetro depende principalmente de la densidad del material en fundido, de la viscosidad, del módulo, de la presión, de la temperatura, y en el caso de nanocompuestos, de la cantidad de carga añadida y de las posibles interacciones entre componentes.

La adición de arcilla causa de forma general un incremento en los valores del tiempo de tránsito respecto a la matriz sin carga, hasta el valor de $57.3\mu\text{s}$ alcanzado en la muestra de LDPE/oMMT procesada con la configuración de

husillos A. Tal y como se ha observado en estudios anteriores, las variaciones entre las diferentes muestras son muy pequeñas porque los cambios producidos en el material son muy sensibles a los valores el tiempo de tránsito [28].

En la Figura 8.7 se ha representado la tendencia del tiempo de tránsito para los compuestos LDPE/oMMT y LDPE/MB-K preparados con la configuración A, donde puede apreciarse que el tiempo es menor en la muestra con caolinita, lo cual puede estar asociado con un menor tamaño de los agregados de caolinita. Anteriormente, se observó en compuestos de HDPE/negro de carbono que un mayor grado de dispersión se correlacionaba con una disminución en el tiempo de tránsito [4]. Sin embargo, no hay una correlación directa entre la dispersión observada por microscopía y el tiempo de tránsito si se compara el efecto de la configuración de husillos (A y B). En este caso, el tiempo de tránsito puede ser muy sensible a cambios en parámetros como la densidad o la temperatura causados durante el mezclado con ambos tipos de configuración de husillos.

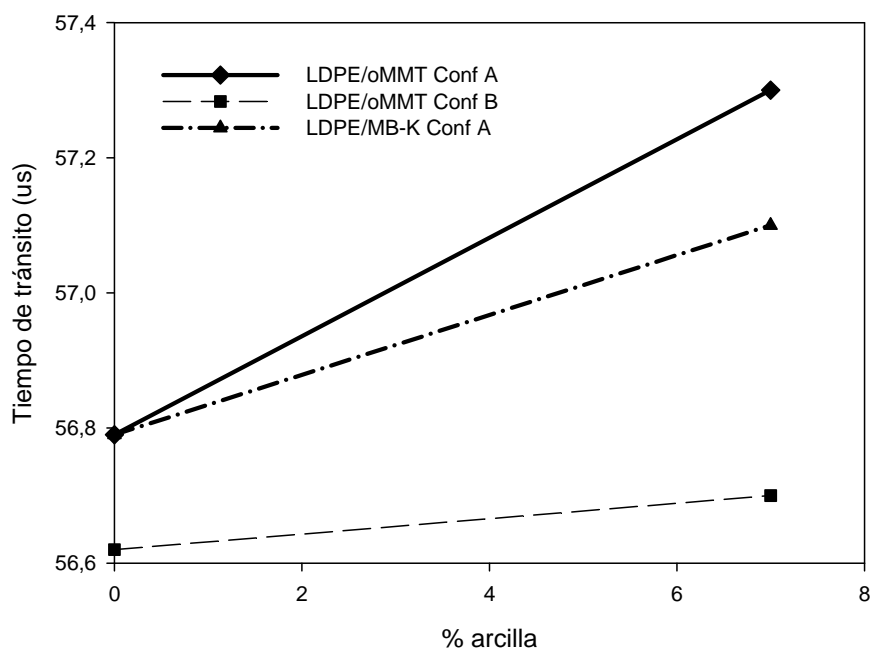


Figura 8.7. Efecto del tipo de configuración de husillo y del tipo de arcilla en el tiempo de tránsito de compuestos de LDPE extruidos a 309g/h.

En la Figura 8.8 se representa la evolución del tiempo de tránsito en función de la adición de compatibilizador. La adición de un 10% de PEMA no produce una variación significativa del tiempo de tránsito en el sistema sin carga respecto a las muestra de LDPE. La adición de compatibilizador en la muestra LDPE/oMMT produce una disminución del tiempo.

El análisis del tiempo de tránsito en los sistemas compatibilizados es más complejo ya que está influenciado por los cambios en densidad y viscosidad en fundido producidos por la adición de PEMA, así como de las posible interacciones establecidas entre el compatibilizador y la arcilla. En el sistema LDPE/PEMA/oMMT se han determinado mayores presiones y viscosidades en fundido respecto a la matriz LDPE/PEMA. Sin embargo la disminución del tiempo (aumento de la velocidad) en el nanocompuesto compatibilizado respecto al que no lleva compatibilizador, puede indicar que el tamaño de agregado es menor en el primer caso.

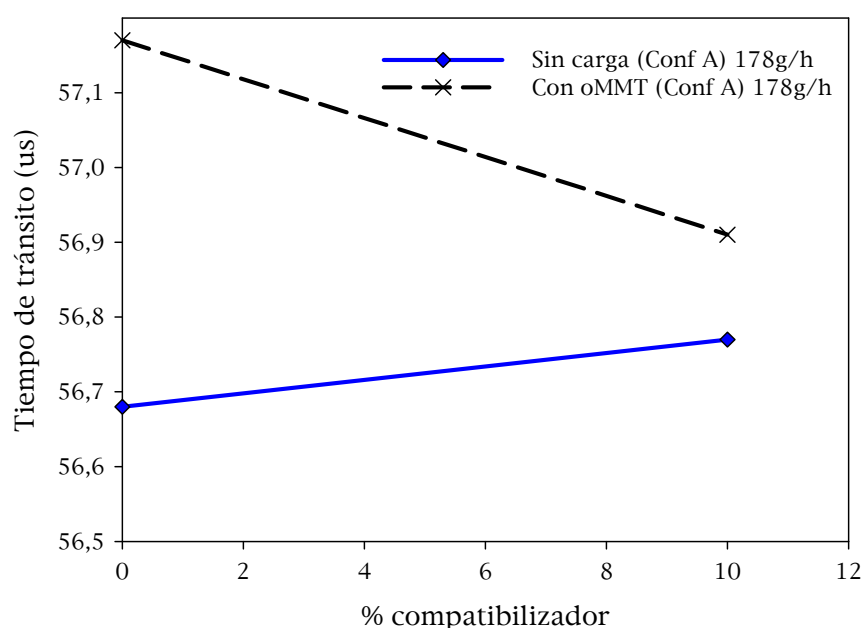


Figura 8.8. Efecto de la adición de compatibilizador en el tiempo de tránsito.

8.3.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ARCILLA SOBRE LA ATENUACIÓN DE LA ONDA TRANSMITIDA

Cuando una onda ultrasónica atraviesa un material formado por un polímero que contiene partículas de una segunda fase dispersa se producen una serie de reflexiones del impulso ultrasónico al incidir sobre las partículas dispersas de manera que la cantidad de energía que atraviesa el material es menor en comparación con el sistema polimérico sin carga (Figura 8.9). El impulso ultrasónico sufre una atenuación como consecuencia de dichas reflexiones.

Existen estudios que correlacionan la atenuación de la onda ultrasónica con la miscibilidad en mezclas de polímeros. A medida que disminuye el tamaño de las partículas de la fase o polímero disperso en una fase mayoritaria, se produce una disminución de la atenuación, es decir va aumentando la amplitud de la onda transmitida (Figura 8.10) [29]. En el caso particular de polímeros con cargas minerales, un aumento de la atenuación se ha correlacionado con un aumento del contenido en carga [3] o con un aumento del diámetro de las partículas dispersas [5, 6]. No existen referencias bibliográficas acerca de la relación entre atenuación y el grado de exfoliación de nanocargas laminares en sistemas poliméricos, aunque según los datos consultados en sistemas con cargas micrométricas, la atenuación de un nanocompuesto disminuirá a medida que se incremente el grado de exfoliación.

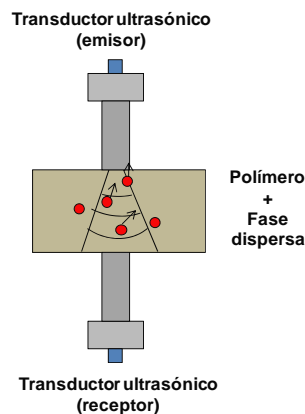


Figura 8.9. Esquema de la transmisión de ondas ultrasónicas en un nanocompuesto.

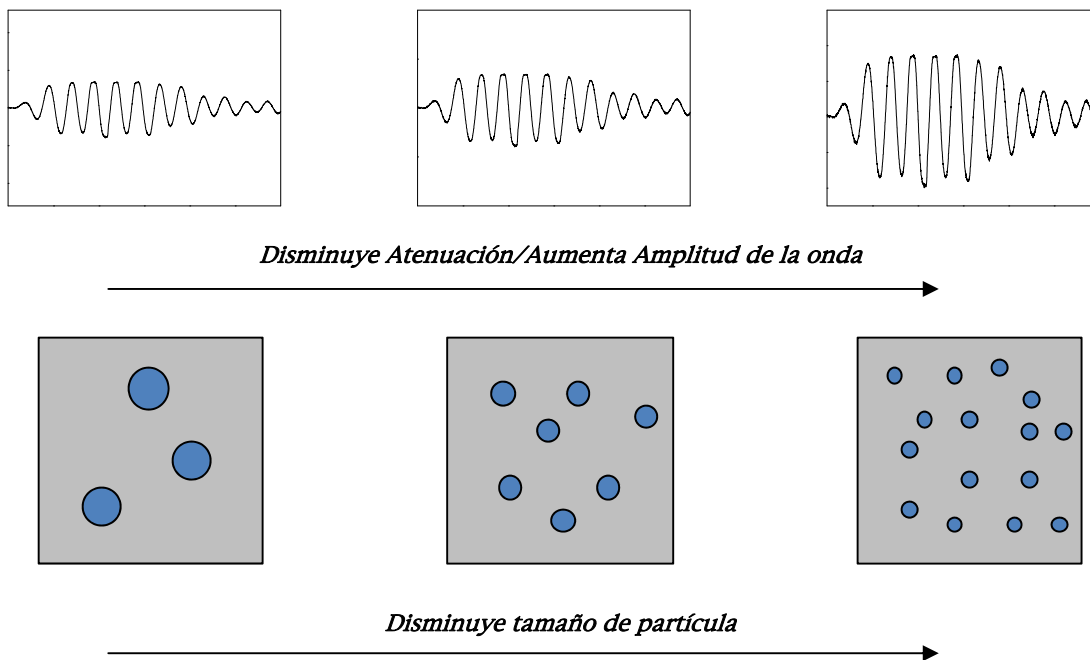


Figura 8.10. Relación entre la dispersión de una fase secundaria en una fase mayoritaria y la atenuación o amplitud de las ondas ultrasónicas.

En la Figura 8.11 se observa que los valores de la pérdida de señal (o atenuación) se incrementan con la adición de arcilla. Dichos valores parecen mostrar una clara relación entre el nivel de dispersión observado mediante el estudio morfológico, de manera que las muestras que presentan un mayor nivel de dispersión de la arcilla presentan una menor pérdida de señal. Por ejemplo, la atenuación de la muestra LDPE/oMMT procesada con la configuración A y a 309g/h es de 42.2%, sin embargo cuando la misma muestra se extruye con la configuración B se obtiene una pérdida de señal del 45.33%, muestra en la que se observó una pobre dispersión de la arcilla. En la muestra LDPE/oMMT, conf B se observó una mayor concentración de microagregados. La morfología observada a escala nanométrica está directamente influenciada con los valores de atenuación: la muestra procesada con la configuración A esta formada por estructuras agregadas aunque del orden de los nanómetros (nanocompuesto), mientras que la muestra procesada con la configuración B está compuesta por estructuras agregadas de varios micrómetros de tamaño (microcompuesto).

En la Figura 8.11 también se puede ver el efecto del tipo de arcilla sobre la atenuación de la onda. Se puede observar un menor valor de atenuación en el sistema con arcilla caolinítica (41.28%). Dicho comportamiento puede relacionarse con un menor tamaño de agregado y con una mejor dispersión en los sistemas LDPE/K en comparación con los sistemas LDPE/oMMT. En el capítulo 7 se comprobó que la caolinita alcanza un mayor grado de dispersión que la montmorillonita, bajo las mismas condiciones de extrusión.

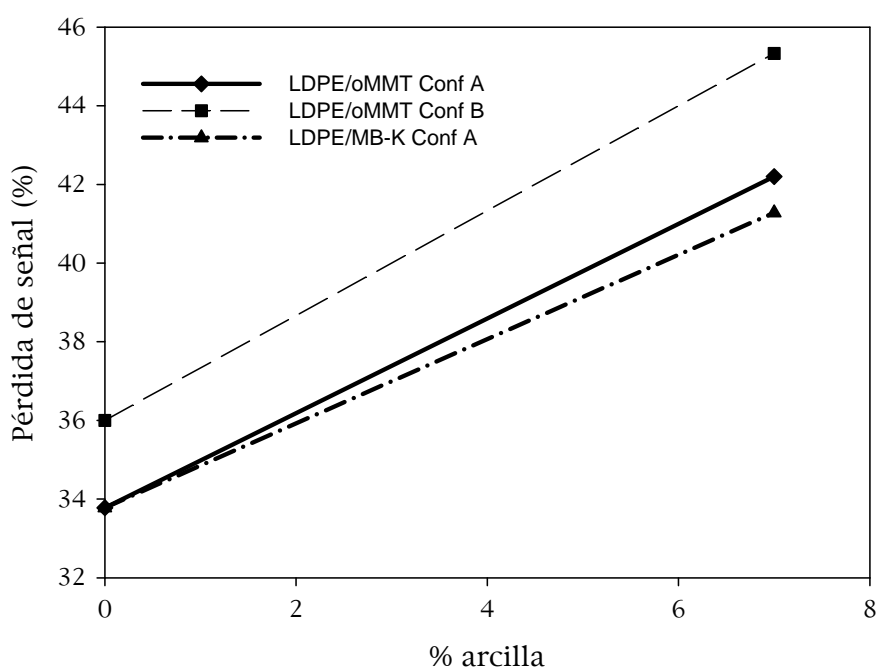


Figura 8.11. Efecto de la configuración de husillos y del tipo de arcilla en la atenuación de la onda.

La adición de compatibilizador al sistema LDPE/oMMT causa una reducción del porcentaje de atenuación desde 53.98% hasta 47.49% (Fig. 8.12). Si el valor de atenuación de la muestra de referencia LDPE/PEMA se sustrae al valor de la muestra LDPE/PEMA/oMMT se obtiene la atenuación atribuida directamente al efecto de la arcilla. En este caso, se obtiene que el valor de atenuación disminuye desde 18% hasta 7% debido probablemente a un aumento de la relación de aspecto de los tactoides de oMMT. Por lo tanto, las medidas de la atenuación de ondas ultrasónicas pueden resultar ser un método viable para monitorizar el nivel de dispersión en materiales compuestos.

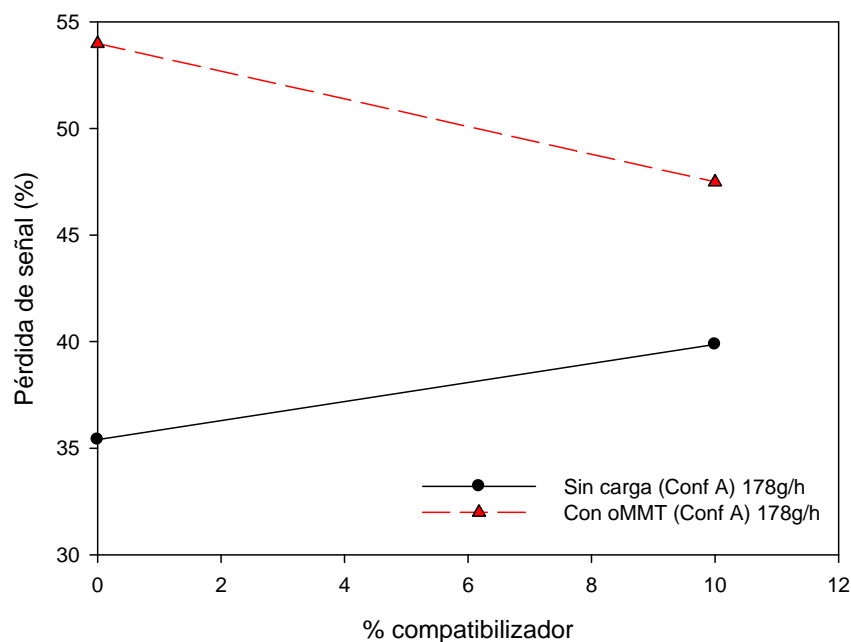


Figura 8.12. Efecto de la adición de compatibilizador en la atenuación de la onda.

8.3.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ARCILLA SOBRE LA ALTURA MÁXIMA DE LA ONDA TRANSMITIDA

La altura del pico disminuye con la adición de arcilla, siendo el mínimo valor que se obtiene de 0.72mV, correspondiente a la muestra LDPE/oMMT extruida con la configuración de tipo B. Generalmente, la tendencia que siguen los valores correspondientes a la altura máxima de la onda transmitida son inversos a los de atenuación, es decir, la altura disminuye con la adición de arcilla, pudiéndose correlacionar una mejor dispersión de la arcilla o un menor tamaño de las partículas dispersadas con una menor disminución de la altura.

Las mayores diferencias en relación al efecto de la naturaleza de la arcilla (montmorillonita o caolinita) se observan en los valores de la altura del pico. En la Figura 8.13 se muestra la tendencia de los valores en compuestos según el tipo de arcilla y según la configuración de husillos. La adición de caolinita produce una ligera disminución de la altura del primer pico de la onda respecto al LDPE extruido en las mismas condiciones, sin embargo la adición de montmorillonita produce una reducción drástica de dicha altura. Esto se correlaciona bien con las

diferencias en el tamaño de las partículas de arcilla dispersas: se observó que el tamaño de los agregados de caolinita está en el orden de los nanómetros, mientras que en el caso de la montmorillonita los agregados son de mayor tamaño. Aunque las diferencias en la altura según la configuración de husillos es menor, se observan ligeramente mayores valores de la altura para la configuración A.

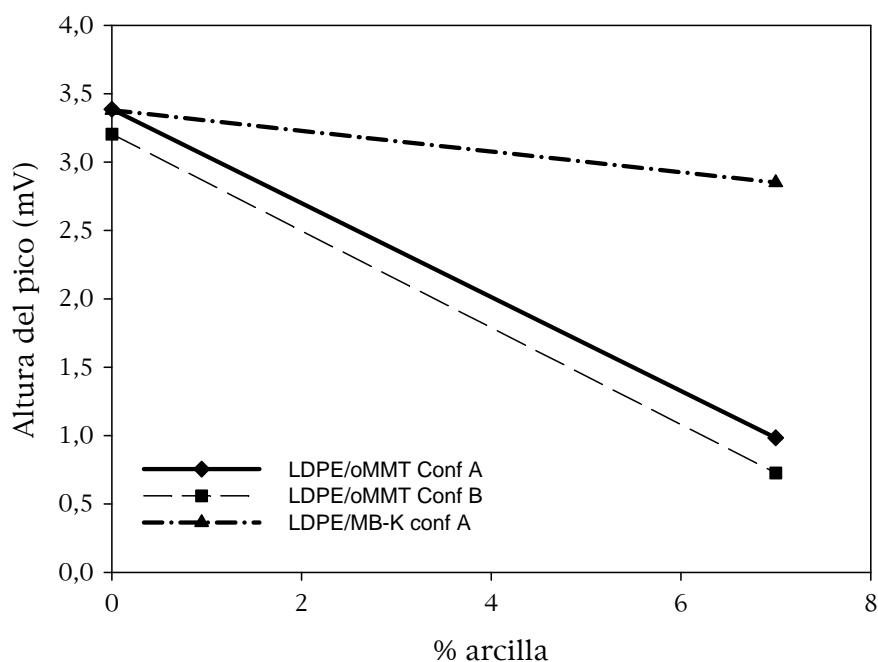


Figura 8.13. Efecto de la configuración de husillos y del tipo de arcilla en la altura del primer pico.

La adición de compatibilizador al sistema LDPE/oMMT produce un pequeño incremento en la altura del pico (Figura 8.14) respecto al compuesto no compatibilizado, lo cual puede estar asociado a una reducción en el tamaño de agregado. En el capítulo 7 se observó un mayor grado de dispersión y una mayor relación de aspecto de la arcilla oMMT con la adición de compatibilizador.

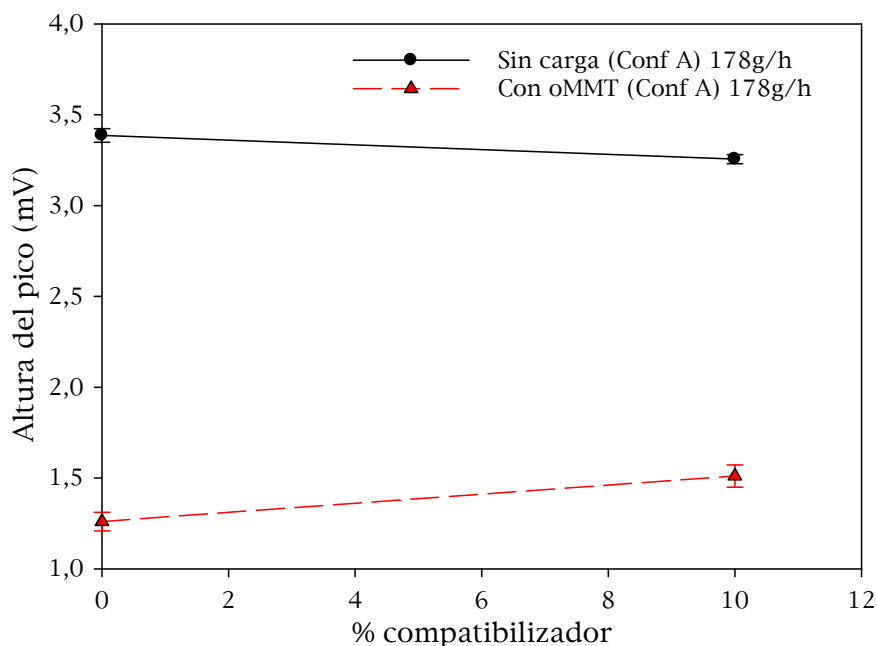


Figura 8.14. Efecto de la adición de compatibilizador sobre la altura del primer pico.

Por último, en la Figura 8.15 se han representado tres ondas ultrasónicas pertenecientes a las muestras de LDPE, LDPE/oMMT y LDPE/MB-K, donde claramente se aprecia que en el nanocompuesto con montmorillonita se transmite menos energía (menor amplitud de onda) a través del polímero fundido, comparado con la muestra de LDPE y con el nanocompuesto de caolinita.

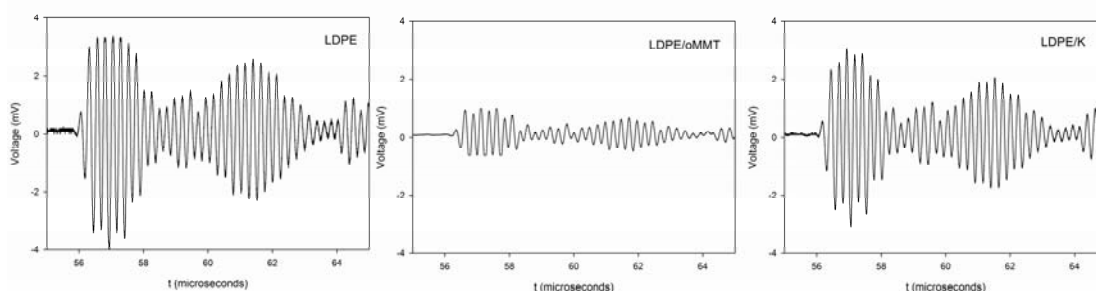


Figura 8.15. Ondas ultrasónicas registradas para una muestra de LDPE, de LDPE/oMMT y de LDPE/MB-K.

8.4. CONCLUSIONES

Los experimentos desarrollados en este capítulo fueron realizados con el objetivo de poder correlacionar las mediciones basadas en ondas ultrasónicas con el estado de dispersión en nanocompuestos de polietileno.

Las mediciones realizadas sobre ondas ultrasónicas transmitidas a través de nanocompuestos durante su proceso de extrusión, indican que la técnica puede ser útil para evaluar el estado de dispersión durante un proceso en continuo (*in-line*), aunque las relaciones entre las señales medidas y la morfología son complejas y requieren de una investigación más detallada.

El tiempo de tránsito y la atenuación muestran información sensible sobre el nivel de dispersión de la arcilla en nanocompuestos de polietileno, siendo, por lo general, estos parámetros menores a mayor grado de dispersión. La altura del primer pico de la onda muestra la diferencia más clara entre los dos tipos de arcilla, posiblemente debido al tamaño de partícula y a la distribución.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Gendron, L.E. Daigneault, J. Tatibouet, M.M. Dumoulin, *Residence time distribution in extruders determined by in-line ultrasonic measurements*, Advances in Polymer Technology, **15** (1996) 111
2. Z.G. Sun, C.K. Jen, J. Yan, M.Y. Chen, *Application of ultrasound and neural networks in the determination of filler dispersion during polymer extrusion processes*, Polymer Engineering and Science, **45** (2005) 764
3. T.H. Nayfeh, N.H. Abu-Zahra, W.M. Fedak, A.A. Salem, *Ultrasound measurement of two-filler concentrations in polypropylene compounds. Part 1: static calibration*, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, **20** (2002) 313
4. G.D. Smith, E.C. Brown, D. Barnwell, K. Martin, P.D. Coates, *Use of ultrasound to determine variation of carbon dispersion in carbon black filled HDPE melts*, Plastics Rubber and Composites, **32** (2003) 167
5. I. Alig, D. Lellinger, B. Steinhoff, D. Fischer, *Ultrasonic spectroscopy for in-line monitoring*, Kunststoffe International, **96** (2006) 60
6. J. Tatibouet, M.A. Huneault, *In-line ultrasonic monitoring of filler dispersion during extrusion*, International Polymer Processing, **17** (2002) 49
7. www.iai.csic.es/ritul/PubCartagena/Transductores%20de%20potencia.doc
8. http://imi.cnrc-nrc.gc.ca/Carrefour_d_informations/Factsheets/ultrasons_polymeres_e.html
9. J. Tatibouet, R. Gendron, A. Hamel, A. Sahnoune, *Effect of different nucleating agents on the degassing conditions as measured by ultrasonic sensors*, Journal of Cellular Plastics, **38** (2002) 203
10. Y. Zhong, S.Q. Wang, *Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay*, Journal of Rheology, **47** (2003) 483
11. A. Perez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, R. Molina, S. Moreno, *The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions*, Catalysis Today, **133** (2008) 526
12. S.P. Katdare, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy, *Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics*, Microporous and Mesoporous Materials, **37** (2000) 329
13. J. Li, M. Liang, S.Y. Guo, V. Kuthanova, B. Hausnerova, *Linear viscoelastic properties of high-density polyethylene/polyamide-6 blends extruded in the presence of ultrasonic oscillations*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **43** (2005) 1260
14. H. Kim, J.G. Ryu, J.W. Lee, *Evolution of phase morphology and in-situ compatibilization of polymer blends during ultrasound-assisted melt mixing*, Korea-Australia Rheology Journal, **14** (2002) 121

15. V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P. Pissis, I.M. Bei, F. Dalmas, L.M. Egorova, Y.P. Gomza, S. Kriptomou, P. Maroulos, P.N. Yakushev, *Polycyanurate-organically modified montmorillonite nanocomposites: Structure-dynamics-properties relationships*, Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, **47** (2008) 555
16. S.T. Lim, H.J. Choi, M.S. Jhon, *Dispersion quality and rheological property of polymer/clay nanocomposites: Ultrasonification effect*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **9** (2003) 51
17. S. Lapshin, A.I. Isayev, *Ultrasound-aided extrusion process for preparation of polypropylene-clay nanocomposites*, Journal of Vinyl & Additive Technology, **13** (2007) 40
18. J.G. Ryu, J.W. Lee, H. Kim, *Development of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites by using power ultrasonic wave*, Macromolecular Research, **10** (2002) 187
19. E.C. Lee, D.F. Mielewski, R.J. Baird, *Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication*, Polymer Engineering and Science, **44** (2004) 1773
20. J.G. Ryu, H. Kim, J.W. Lee, *Characteristics of polystyrene/polyethylene/clay nanocomposites prepared by ultrasound-assisted mixing process*, Polymer Engineering and Science, **44** (2004) 1198
21. J. Li, L.J. Zhao, S.Y. Guo, *Ultrasound assisted development of structure and properties of polyamide 6/montmorillonite nanocomposites*, Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, **46** (2007) 423
22. A.A. K, U.S. Agarwal, A. Nisal, R. Joseph, *PET-SWNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation*, European Polymer Journal, **43** (2007) 2279
23. S.K. Swain, A.I. Isayev, *Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology, structure and properties*, Polymer, **48** (2007) 281
24. P.D. Coates, S.E. Barnes, M.G. Sibley, E.C. Brown, H.G.M. Edwards, I.J. Scowen, *In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion*, Polymer, **44** (2003) 5937
25. S.E. Barnes, E.C. Brown, M.G. Sibley, H.G.M. Edwards, P.D. Coates, *Vibrational spectroscopic and ultrasound analysis for the in-process monitoring of poly(ethylene vinyl acetate) copolymer composition during melt extrusion*, Analyst, **130** (2005) 286
26. www.ndt.ca/pdf/PET_Degrade_PPS_99.pdf
27. N.H. bu-Zahra, H. Chang, *In-line density monitoring of rigid PVC foam during extrusion process*, International Polymer Processing, **15** (2000) 348
28. P.D. Coates, S.E. Barnes, M.G. Sibley, E.C. Brown, H.G.M. Edwards, I.J. Scowen, *In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion*, Polymer, **44** (2003) 5937

29. Z. Sun, J. Tatibout, Jen.C.K, H.L. Liang, C.Y. Su, *In-Line Ultrasonic Monitoring of Polymer Blending in a Twin-Screw Extruder*, 16th WCNDT 2004- World Conference on NDT, Montreal, Canada, 2004)

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

9.1. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis se ha centrado en el desarrollo de nanocompuestos de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante la ruta de mezclado en fundido. Los nanocompuestos estudiados están formados por nanocargas laminares de tipo arcilloso como la caolinita y la montmorillonita. El principal objetivo de esta tesis es mejorar las propiedades del polietileno consiguiendo un buen balance entre propiedades mecánicas, térmicas y de barrera mediante la incorporación de un bajo contenido de nanocarga a la matriz polimérica.

Esta tesis se ha dividido en diferentes estudios o capítulos a partir de los cuales se extraen principalmente las siguientes conclusiones:

A) Estudio de nanocompuestos LDPE/arcilla organomodificada:

1. La arcilla montmorillonita (Cloisite[®] 20A) y la caolinita (Nanobioter[®] D14), ambas modificadas orgánicamente y añadidas en forma de polvo a la matriz de LDPE, se dispersan formando mayoritariamente estructuras agregadas e intercaladas (en el orden de los nanómetros), para un contenido de nanocarga en torno al 7%. No obstante, la modificación de la caolinita utilizada no es estable a las temperaturas de procesado empleadas.
2. La modificación de la montmorillonita comercial es estable a las condiciones de mezclado utilizadas, en cambio los altos contenidos de sal utilizados para modificar esta arcilla aceleran la degradación del polietileno en condiciones inertes. Por el contrario, en condiciones termo-oxidativas la adición de ambas arcillas consigue incrementar al mismo nivel la temperatura de degradación.
3. Contenidos de arcilla de un 7% producen un incremento en la rigidez del LDPE del 63% para el caso de la montmorillonita, frente al 26% que se obtiene con la caolinita.
4. La reducción de la permeabilidad a oxígeno resulta ser mayor para el nanocompuesto con caolinita. Atendiendo a la morfología resultante se podría pensar que con la utilización de una caolinita modificada

más estable térmicamente se podría conseguir un mayor nivel de mejora en las propiedades finales, ya que la dispersión de la arcilla es bastante buena.

B) Estudio de nanocompuestos basados en compatibilizadores y arcillas organomodificadas:

1. La adición de arcillas organomodificadas de tipo montmorillonítico o caolínítico en una matriz de PEAA (con un alto contenido de ácido acrílico) resulta en un sistema prácticamente inmiscible. Similares resultados fueron obtenidos en una matriz de EVA.
2. Debido a la mayor afinidad química, las arcillas montmorillonita y caolinita organomodificadas presentan mayor grado de dispersión en matrices de PEMA e ionómero. Los nanocompuestos formados por la matriz de PEMA son los que presentan un mayor grado de exfoliación y una mayor relación de aspecto.
3. Los nanocompuestos que incorporan la montmorillonita presentan mejor barrera al oxígeno y mayor incremento en la temperatura de degradación en condiciones termo-oxidativas, debido a la mayor relación de aspecto de los tactoides dispersos en comparación a los nanocompuestos de caolinita.
4. La arcilla caolinita resulta ser más favorable para aumentar las propiedades mecánicas. Según los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, la adhesión interfacial en los nanocompuestos de PEMA y de ionómero es mayor con la arcilla caolínítica.

C) Estudio de nanocompuestos de LDPE basados en *masterbatches*:

1. Se comparó la incorporación de arcillas sin modificar orgánicamente en forma de polvo con la aditivación de arcillas en forma de masterbatch, desarrollado en colaboración con una empresa. Se ha observado que mediante la adición de caolinita en polvo se obtiene la estructura típica de un microcompuesto o de un sistema inmiscible,

mientras que la adición de un masterbatch basado en caolinita y desarrollado durante la ejecución de esta tesis y en proceso de ser patentado conduce a un nanocompuesto con pequeños tactoides en el orden de los nanómetros y con exfoliación parcial.

2. La adición de este masterbatch consigue unas buenas propiedades finales para el caso de la caolinita. Un contenido de caolinita de aproximadamente el 7% incrementa la rigidez del polietileno en un 62%; incrementos muy superiores a los obtenidos mediante la adición directa de caolinita o mediante la incorporación de un masterbatch basado en montmorillonita. Este mismo contenido de caolinita consigue incrementar las propiedades térmicas (aumento de 45°C en la $T_{0.5}$ en condiciones termo-oxidativas) y la barrera al oxígeno (disminución en un 31% de la permeabilidad).
3. Contenidos de caolinita en torno al 10-15% añadidos mediante la ruta de *masterbatch* incrementan la rigidez del polietileno hasta un 91% sin detrimento considerable en las características de ductilidad, a pesar de que la arcilla tiende a formar agregados más grandes (de menor relación de aspecto).
4. La ruta del masterbatch permite obtener nanocompuestos con buenas propiedades finales sin la necesidad del uso de agentes compatibilizantes.

D) Estudio de nanocompuestos de LDPE/arcillas desarrollados por extrusión:

1. A partir del estudio morfológico llevado a cabo para nanocompuestos extruidos se deduce que el tipo de configuración de husillos utilizado influye en el nivel de dispersión. Una configuración de husillos formada por secciones de mezclado dispersivo en combinación con secciones de mezclado distributivo (mayores esfuerzos de cizalla) consigue un mayor nivel de dispersión (menor tamaño de agregado) en comparación a unos husillos formados tan sólo por secciones de mezclado distributivo.

2. Los nanocompuestos de montmorillonita (Nanobioter[®] AE21) presentan una estructura formada por una alta concentración de microagregados que puede tender a la formación de estructuras intercaladas con mayores relaciones de aspecto, a través de la adición de un 10% de PEMA. En el sistema LDPE/PEMA/oMMT se producen incrementos en la viscosidad en fundido así como en el par motor medido durante el proceso de extrusión debido a las interacciones entre la arcilla y el PEMA. Estas interacciones posiblemente son también las responsables del incremento que se produce en el módulo elástico de esta muestra (43%). La mayor relación de aspecto observada en este nanocompuesto puede explicar también la mayor temperatura de degradación en condiciones termo-oxidativas.
3. Todos los nanocompuestos de montmorillonita pierden la modificación de la arcilla debido a las elevadas temperaturas de extrusión. La degradación de las muestras provoca que los nanocompuestos de LDPE/oMMT apenas presenten un incremento en sus propiedades mecánicas.
4. El sistema extruido basado en el masterbatch de caolinita está formado por una combinación de estructuras: agregada, intercalada y exfoliada. Presenta mejor balance de estructura-propiedades en comparación a los sistemas con oMMT y/o compatibilizados. El nanocompuesto LDPE/K presenta una mayor rigidez (56%), una mayor estabilidad ante la formación de burbujas, una mayor resistencia en fundido, una mayor estabilidad térmica en condiciones inertes e incluso una menor permeabilidad al oxígeno.

E) Evaluación de la dispersión de las arcillas mediante ultrasonidos:

1. El análisis de ondas ultrasónicas de baja energía transmitidas a través de nanocompuestos durante la extrusión permite evaluar y comparar de forma cualitativa el estado de dispersión entre varios nanocompuestos. Mediante la interpretación del tiempo de tránsito de la onda, la pérdida de señal (o atenuación) y la altura de la onda

transmitida, se puede extraer información relevante acerca del estado de dispersión y del tamaño de los agregados.

2. Los nanocompuestos que presentan un mayor grado de dispersión o un menor tamaño de agregado, presentan menores valores de atenuación (pérdida de señal), mayores amplitudes de la onda transmitida, y por lo general menores valores de tiempo de tránsito.
3. Los nanocompuestos de caolinita, debido al pequeño tamaño de los agregados, son los que transmiten una mayor cantidad de energía de la onda ultrasónica. Los nanocompuestos de montmorillonita con compatibilizador presentan una menor atenuación y una mayor amplitud que los no compatibilizados.

9.2. TRABAJOS FUTUROS

A partir de las conclusiones establecidas en esta tesis se pueden plantear como trabajos futuros los siguientes aspectos:

- Dado que la ruta del *masterbatch* de caolinita es la que presenta una alternativa más favorable para la obtención de nanocompuestos por extrusión, resultaría interesante continuar los estudios mediante esta ruta.
- El sistema de extrusión influye directamente sobre las propiedades del nanocompuesto obtenido. Así pues se plantea profundizar en las condiciones de procesado empleadas durante la extrusión (diferentes relación L/D, configuración de husillos, cabezales, etc.) así como cambiar la zona de alimentación de la arcilla a diferentes secciones del perfil de husillos.
- Aunque en esta tesis se han utilizado solamente silicatos modificados, se podría abordar el estudio de otro tipo de modificaciones más estables térmicamente, de sistemas laminares sintéticos como los LDH o de nanofibras.
- Debido a que la técnica de ultrasonidos se presenta como una herramienta útil para evaluar el nivel de dispersión de las nanocargas, se

plantea utilizar esta técnica para estudiar nanocompuestos en un amplio rango de contenidos de carga así como en sistemas con un mayor grado de exfoliación.

- Aunque en esta tesis no se ha incluido un estudio sobre propiedades de retardo de llama de los nanocompuestos de polietileno, se ha comprobado que la adición de arcillas mejora en cierto modo el comportamiento de éste al fuego. Por lo tanto, la incorporación conjunta de nanocargas con retardantes de llama puede resultar una ruta interesante para hacer del LDPE un material con mejores características ignífugas.
- El polietileno de alta densidad (HDPE) ocupa también actualmente un especial interés dentro de la investigación de los nanocompuestos, por ello resultaría conveniente abarcar un estudio sobre desarrollo y caracterización de nanocompuestos de HDPE.