

1. Introducción

El uso de nanocompuestos teóricamente ofrece grandes ventajas, ya que estas nanoestructuras poseen propiedades mecánicas excelentes con una rigidez de hasta 0.45 TPa. Sin embargo aún existen dificultades por superar para aprovechar al máximo los beneficios que estos compuestos proporcionan, como lo son: lograr una buena intercalación de las fibrillas a nivel nanométrico o su exfoliación, que es clave para lograr obtener los beneficios que estos nanocompuestos pueden ofrecer, también el uso adecuado de los compatibilizantes o una funcionalización de la matriz del polímero que logre una buena adhesión entre las fases.

El Polietileno es un material que tiene un rango muy amplio de aplicaciones, no obstante presenta ciertas limitantes como: baja resistencia al agrietamiento y, dependiendo de su densidad, alta permeabilidad a los gases y al vapor de agua. El uso de nanocompuestos provee una gran oportunidad para superar las limitantes que el PE pueda presentar.

Entre los tipos de nanocompuestos más usados están los silicatos laminados (arcillas), nanotubos de carbono y los nano-whiskers de celulosa, titanato laminado ultra fino.

2. Silicatos laminados

Los silicatos laminados usualmente empleados en nanocompuestos pertenecen a la familia denominada 2:1 filosilicatos (la mica, el talco, la montmorilonita, etc), entre los cuales los más utilizados son: la montmorilonita, la hectorita, la saponita y la laponita^[1]. Los nanocompuestos desarrollados con el uso de montmorilonita (MMT) han sido ampliamente estudiados en años recientes^[1-6]; y se ha demostrado su efecto beneficioso sobre las propiedades mecánicas y químicas del polímero al añadir pequeñas proporciones del material inorgánico (~3% en peso).

La naturaleza polar predominante en la MMT produce dificultades en su adhesión con los polímeros de naturaleza no polar como el PE, por esta razón se ha investigado también la modificación de estas arcillas orgánicamente^[2]. Lo que se hace es convertir la arcilla hidrofílica en una superficie organofílica. Esta modificación,

denominada reacción con cambio de ion ("ion-exchange reaction"), es realizada a través del uso de surfactantes como el alquilamonio. A pesar de este cambio, la dispersión de la arcilla ha mostrado no ser buena en la matriz polimérica del polietileno, en especial en el caso del polietileno de baja densidad debido a sus muchas cadenas ramificadas que impiden la apropiada intercalación de las arcillas en la matriz polimérica.

La preparación y síntesis de estos nanocompuestos puede realizarse, principalmente, a través de tres técnicas:

- a. Dispersión en solución.
- b. Polimerización In-situ.
- c. Intercalación en fundido.

a. Dispersión en solución

Nanocompuestos de polietileno de alta densidad con arcillas con superficies modificadas han sido preparados a través del método de dispersión en solución^[2], para el caso del polietileno de baja densidad, pero debido a sus muchas ramificaciones, este método no proporciona buenos resultados.

b. Polimerización In-situ

La polimerización In-situ ha mostrado lograr nanocompuestos de PE y silicatos laminados con una morfología exfoliada. Estudios en este sentido han sido realizados por Peoples *et al.*^[4] y Qi *et al.*^[22], entre otros.

El trabajo de Monasterios *et al.*^[7] utiliza diferentes arcillas tratadas con silanos de distintas funcionalidades para evaluar las propiedades mecánicas de los distintos resultados. Los nanomateriales empleados fueron preparados a través de polimerización In-situ. Las propiedades mecánicas de las mezclas preparadas mostraron una reducción en el módulo de elasticidad y la deformación a la ruptura.

c. Intercalación en fundido

El uso del método de intercalación en fundido no había proporcionado buenos resultados en la preparación de nanocompuestos de PE hasta el descubrimiento de los oligómeros modificados. Varias investigaciones se han realizado en este

campo debido a la facilidad que proporciona esta técnica en la preparación de los nanocompuestos. Debido a que el polietileno no incluye ningún grupo polar en las terminaciones de sus cadenas, no es posible dispersar los silicatos laminados, los cuales son hidrofílicos, en el polietileno sin el uso de un compatibilizante.

Reddy, M.M. *et al.* ^[8] estudiaron la relación entre la estructura del nanocompuesto de polietileno injertado con anhídrido maléico (PEgMA) con MMT órgano-modificado y las propiedades reológicas resultantes. En ese trabajo, se encontró una clara tendencia en el aumento de la viscosidad del fundido a mayor grado de intercalación y/o incluso exfoliación de la nanoarcilla, de igual manera la resistencia a la tensión aumenta y la permeabilidad disminuye.

Sánchez, Saúl *et al.* ^[5] estudiaron la preparación y el grado de exfoliación conseguido en nanocompuestos de PE con arcilla empleado como compatibilizantes PEgDA y PEgAOH, los cuales fueron preparados mediante la reacción del PE injertado con anhídrido maléico (PEgAM) y una diamina (DA) o amino alcohol (AOH).

Otros compatibilizantes como el EVA y el polietileno oxidado (PEO) han sido probados para cuantificar el grado de intercalación en la matriz polimérica^[9,10]. Es de especial interés que, de acuerdo a Durmus *et al.* ^[10], las propiedades de barrera al oxígeno, conseguidas a través del compatibilizante polietileno oxidado de bajo peso molecular, son mejores que aquellas conseguidas con compatibilizantes como el polietileno injertado con anhídrido maléico.

3. Nanotubos de carbono (CNT)

Descubierto por el investigador Sumio Iijima en el año 1991, los nanotubos de carbonos son los nanomateriales más prometedores debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas^[1]. Los nanotubos de carbono son láminas enrolladas en forma cilíndricas, de arreglos hexagonales de átomos de carbonos, cuyos diámetros varían entre unos pocos Angstroms a unas cuantas décimas de nanómetros. Pueden configurarse de pared sencilla (SWNT) o de multi-paredes (MWNT), caso en el cual existen varios cilindros concéntricos de nanotubos.

La interacción de los nanotubos y el polietileno se encuentra en una etapa aún incipiente, algunos trabajos se pueden encontrar brevemente explicados y resumidos en ^[1,2,11]. Entre las técnicas investigadas para mejorar la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica para distintos materiales están:

- Funcionalización de los nanotubos en solución química.
- Recubrimiento de la superficie de los nanotubos a través de polímeros.
- Polimerización *In-situ* del nanocompuesto.
- Dispersión ultrasónica en solución.
- Procesamiento en fundido:
- Por medio de surfactantes.

Es de especial interés el estudio de Tang, W.Z. *et al.* ^[12] quienes prepararon mezclas de CNT y PEAD por procesamiento en fundido, encontrado un buen grado de intercalación.

4. Nanowhiskers de celulosa

Los nanowhiskers de celulosa son la porción cristalina, en forma cilíndrica, de las fibras de celulosa que se extraen de la celulosa microcristalina a través de un proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico. Las dimensiones típicas de longitud están en el rango de 200-400 nm y menos de 10 nm de ancho. Este bio-nanocompuesto puede mejorar las propiedades de los polímeros tales como: mecánicas (tenacidad, módulo de elasticidad, y elongación en la ruptura), estabilidad térmica, disminuye la permeabilidad, mejora la bio-degradabilidad.

Para la preparación de este tipo de nanocompuestos se han probado, principalmente, dos métodos: dispersión en solución y mezclado durante el procesamiento del fundido ^[13, 14].

Este campo de investigación se encuentra aún muy joven y existen técnicas que deben ser estudiadas, mejoradas y/u optimizadas. Entre los desafíos que deben ser superados están: técnicas de aislamiento de nano fibrillas/whiskers a gran escala, desarrollo de métodos de secado, procesamiento de los compuestos. También es necesario el desarrollo de tratamientos superficiales para una apropiada dispersión de las fibrillas en medios orgánicos.

5. Referencias Bibliográficas

- [1] Mai, Yiu-Wing y YU, Zhong-Zhen. Polymer nanocomposites. Boca Raton, Florida, USA : Woodhead Publishing in Materials, 2006.
- [2] Bhattacharya, Sati N. y Gupta, Rahul K. y Kamal, Musa R. Polymeric Nanocomposites - Theory and Practice. Cincinnati, Ohio, USA : Hanser Gardner Publications, Inc., 2008.
- [3] Polyethylene/Clay Hybrid Composite: Preparation and Characterization. Horst, Maria Fernanda y Filla, Marcelo D. y Quinzani, Lidia M. Lima, Perú : SLAP, 2008. XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros.
- [4] Polyethylene Clay Nanocomposites Generated by In-Situ Polymerization. Peoples, B.C., y otros. Lima, Perú : SLAP, 2008. XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros.
- [5] Nanocompuestos de PE-MMT Usando PE Modificados con Grupos Bifuncionales. Sánchez, Saúl, y otros. Lima, Perú : SLAP, 2008. XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros.
- [6] Preparation and Properties of Polyethylene-Clay Nanocomposites by an In Situ Graft Method. Qi, Rongrong, Jin, Xing y Zhou, Chixing. s.l. : Wiley Periodicals, Inc., 2006, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, págs. 4921-4927.
- [7] Estudio del Comportamiento del HDPE Modificado con Nanomateriales. Monasterio, F.E., y otros. Lima, Peru: SLAP, 2008. XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros.
- [8] Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites. Reddy, M.M., y otros. 3, November de 2007, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 19, págs. 133 - 139.
- [9] The Dynamic Viscoelasticity of Polyethylene Based Montmorillonite Intercalated Nanocomposites. Yang, Hong Mei y Zheng, Qiang. 1, 2004, Chinese Chemical Letters, Vol. 15, págs. 74 - 76.
- [10] Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties. Durmus, Ali, y otros. s.l. : Elsevier, 2007, European Polymer Journal, Vol. 43, págs. 3737 - 3749.
- [11] Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. Hussain, Farzana, y otros. 17, s.l. : SAGE Publications, 2006, Journal of Composite Materials, Vol. 40, págs. 1511 - 1575.
- [12] Melt Processing and Mechanical Property Characterization of Multi-walled Carbon Nanotube/High Density Polyethylene (MWNT/HDPE) Composite Films. Tang, W.Z. y Santare, M.H. y Advani, S.G. 14, s.l. : Carbon, 2003, Vol. 41, págs. 2779 - 2785.
- [13] Lulea University of Technology. Publication with wood and bionanocomposites. [En línea] [Citado el: 2 de octubre de 2008.] <http://www.ltu.se/ske/madewood/d6873/2.6880/publikationer?l=en>.
- [14] Bio Based Nanocomposites. Oksman, Kristiina. Stockholm, Sweden : s.n., 2008. 13 European Conference on Composite Materials.

Este boletín ha sido elaborado por la Gerencia de Mercadeo de Polinter con el apoyo de los especialistas de Investigación y Desarrollo, C.A. (INDESCA). El mismo está dirigido a todos los clientes usuarios de las resinas Venelene® y confiamos en que la información contenida en el mismo sea de su máximo provecho y utilidad.

En caso de que desee hacemos llegar cualquier comentario o sugerencia le agradecemos nos escriba a la siguiente dirección electrónica: info@polinter.com.ve o a través de nuestro agente comercial: Corporación Americana de Resinas (CORAMER), con sucursales en Venezuela y Colombia (<http://www.coramer.com>)

La información descrita en esta documento es, según nuestro mejor conocimiento, precisa y veraz. Sin embargo, debido a que el uso particular y condiciones de transformación están enteramente fuera de nuestro control, el ajuste de los parámetros que permiten alcanzar el máximo desempeño de nuestros productos para una aplicación específica, es potestad y responsabilidad del usuario.

Para obtener información más detallada de los aspectos de seguridad relativos al manejo y disposición de nuestros productos le invitamos a consultar las hojas de seguridad (MSDS) de los Polietileno Venelene®.