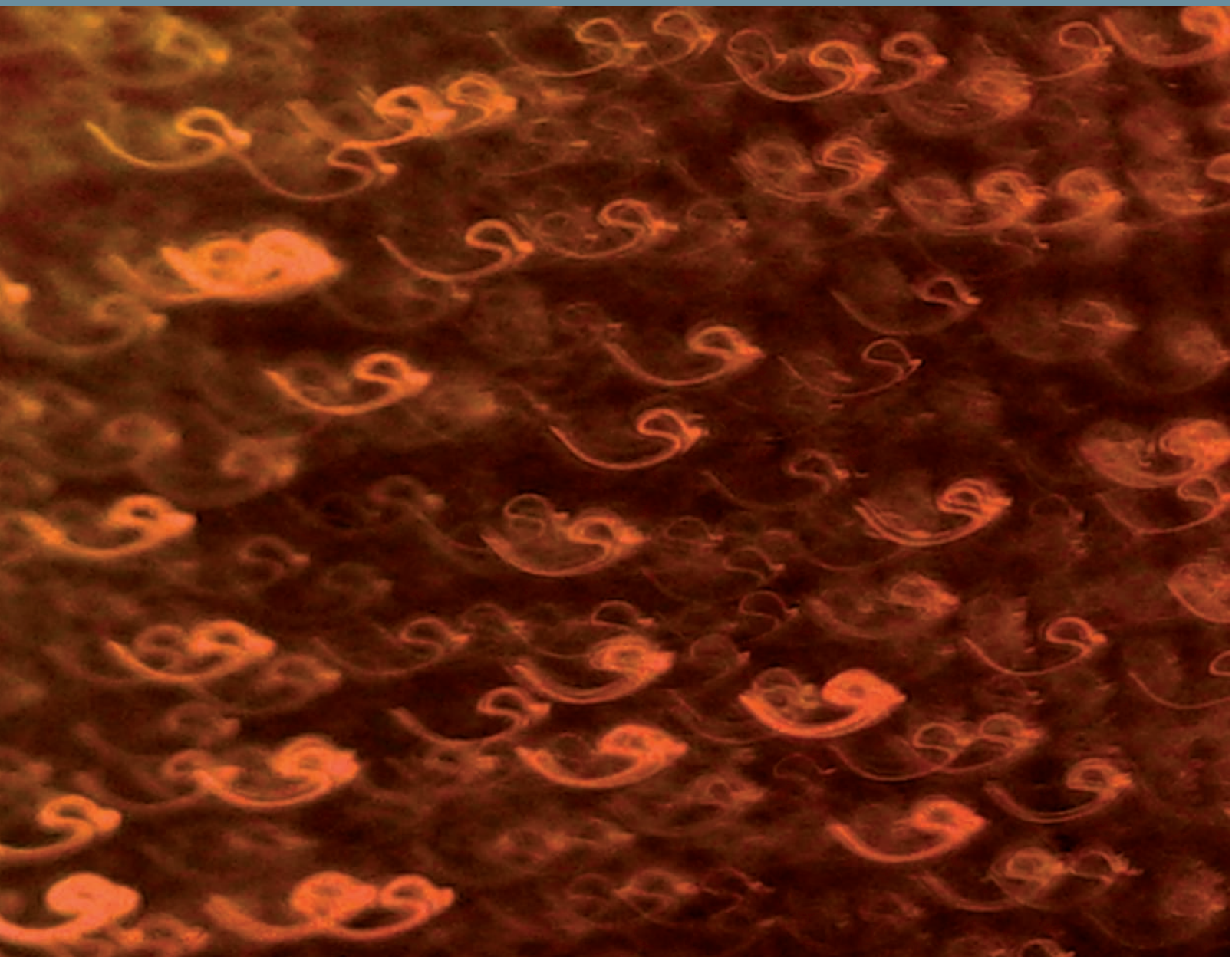


Nanocompuestos de arcilla-polímero

DAVID ARADILLA ZAPATA, RAMÓN OLIVER PUJOL Y FRANCESC ESTRANY CODA

Los clay-nanocomposites son un tipo de nanocompuestos de polímero y silicatos que presentan unas propiedades físicas muy superiores al compuesto convencional



Introducción

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Entre los diferentes materiales empleados para nanocomposites se encuentran las nanofibras, nanotubos, silsesquioxanos y arcillas. Las arcillas se han utilizado a través del tiempo como sistemas adsorbentes por su alta área superficial específica y su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas que son solubles en agua, polares o de actividad catiónica baja, definiendo así su naturaleza hidrofílica. Los sistemas arcilla-polímero consisten en capas de silicatos, tales como montmorilonitas, de uno a pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles de nanómetros de longitud. Precisamente son estos últimos, nanocompuestos a base de polímero y silicatos laminados, conocidos como clay-nanocomposites, los que han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con relleno convencional. Éstos se encuentran en función de la organización de las láminas en la matriz polimérica, formando así diferentes tipos de morfología: intercalados, exfoliados o ambos parcialmente. La morfología o estructura de los nanocompuestos depende no sólo de la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica sino del método de mezclado y de su dispersión. Generalmente, se ha encontrado que los nanocompuestos poliméricos dan origen a materiales cuyas propiedades físicas han demostrado ser muy superiores al compuesto convencional.

Los nanocompuestos polímero-filosilicatos

La característica principal de los nanocompuestos es la dispersión homogénea, a nivel nanoscópico, de los silicatos en el interior de la matriz, determinada en este tipo de materiales por la selección del silicato. Los silicatos pertenecen a la familia de los silicatos lamelares, denominados también filosilicatos, como, por ejemplo, la mica, el talco o la montmorilonita. La estructura cristalina consiste en dos capas bidimensionales obtenidas fundiendo dos capas tetraédricas de sílice con átomos de un metal, por ejemplo Mg para el talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), de tal manera que se forme una capa intermedia octaédrica de óxido de este metal. Cada lamela se separa de la adyacente por un gap de Van der Waals denominado

galería o intercapa. Estas galerías son ocupadas por cationes para balancear la carga negativa originada por la sustitución isomorfa de los átomos que constituyen el cristal (Mg^{+2} en lugar de Al^{+3} en la montmorilonita ($(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$)). Los cationes son normalmente cationes de metales alcalinos o alcalino-terrosos hidratados. La carga parcial que se forma para cada catión en la galería la transforma en altamente hidrófila. La montmorilonita, por ejemplo (figura 1), posee una elevada energía de hidratación. El uso de tales silicatos limita enormemente la clase de polímeros que pueden intercalarse. Este límite puede ser superado sustituyendo el catión originariamente presente en el silicato por iones alquimonio o fosfonio (figura 2).

Ventajas técnicas

1. Entre las principales ventajas de los nanocompuestos están:
2. Aumenta la rigidez
3. Mejoran las propiedades mecánicas
4. Aumentan las propiedades barrera de gases, agua o hidrocarburos
5. Aumenta la estabilidad térmica
6. Aumenta la resistencia química
7. Aumenta la retardancia a la llama y reducen los humos
8. Mejora la estabilidad dimensional
9. Són más resistentes a la fricción
10. Mejora la conductividad eléctrica
11. Son transparentes

Clasificación

Los nanocompuestos clay se clasifican en tres grandes grupos (figura 3).

1. *Agregados*: Microcomposite con el silicato actuando como reforzante a tamaño de microescala.
2. *Intercalado*: Inserción del polímero entre capas de silicato que permanecen guardando el orden a largo alcance
3. *Exfoliado*: Capas individuales dispersas en la matriz. Estos materiales presentan muy buenas propiedades con muy bajas proporciones de silicatos (aprox. 1-2% en volumen).

Preparación de nanocomposites clay

Exfoliación-adsorción

El silicato estratificado es exfoliado en láminas con un solvente en el cual el polímero es soluble (figura 4). Estos silicatos pueden fácilmente dispersarse en un disolvente adecuado, pues las fuerzas de atracción entre láminas son bajas. Después el

polímero adsorbe dentro las láminas estratificadas y cuando el solvente es evaporado (o el mezclado precipitado), las láminas se reúnen encajonando el polímero.

Polimerización in situ

El silicato estratificado es hinchado dentro del monómero líquido (o una solución de monómero) hasta que la formación del polímero tiene lugar entre las láminas intercaladas (figura 5). Para iniciar la polimerización se añade un agente de curado, o bien un agente catalítico o se puede también aumentar la temperatura.

Reacción dirigida

Los silicatos son formados in situ en una solución acuosa con el polímero. Los bloques de silicatos construidos son más utilizados para la fabricación de nanocompuestos con doble lámina basados en hidróxido que para los silicatos estratificados. En este método, el polímero ayuda a la nucleación y el crecimiento de los silicatos. Después, el polímero queda atrapado dentro de las láminas cuando ellas crecen.

Intercalación por mezclado físico

El silicato estratificado es mezclado con una matriz polimérica en estado fundido, como se esquematiza en la figura 6. En estado fundido, y si las superficies de la lámina son suficientemente compatibles con el polímero utilizado, el polímero puede avanzar lentamente dentro del espacio entre las láminas. Los nanocompuestos así obtenidos tienen una estructura exfoliada o intercalada.

El proceso de intercalación en fundido es de gran interés para la industria de los nanocompuestos porque es un método barato que permite el uso de tecnologías convencionales. En un proceso de extrusión se añade la arcilla al polímero fundido como cualquier carga. Se asegura que la superficie de la arcilla sea compatible con el polímero y bajo estas condiciones de proceso el polímero puede penetrar en los espacios entre las placas de arcilla y formar nanocompuestos de diferentes grados de intercalación. Una cizalla alta ayuda en el proceso produciendo una exfoliación mecánica de la arcilla. Para la obtención de un nanocompuesto con buenas propiedades de barrera es importante asegurar una cizalla suficientemente alta.

Caracterización

Difracción de rayos X

Esta técnica permite calcular la distancia entre las capas de las arcillas y el grado

RESUMEN

El presente artículo trata un tipo de nanocompuestos a base de polímero y silicatos laminados que forman capas superpuestas cuyo espesor está a escala nanométrica, conocidos como clay-nanocomposites o nanocompuestos de arcilla-polímero. El material generado mediante esta combinación tiene unas propiedades físicas que resultan ser muy superiores al compuesto convencional, presentando una serie de ventajas que se enumeran. A continuación se expone su clasificación, los métodos más importantes utilizados en su preparación y las técnicas más empleadas para su caracterización. Para finalizar, se indican sus aplicaciones más importantes y su posible proyección de futuro.

de cristalinidad, con el objetivo de determinar la formación de nanocompuestos intercalados o exfoliados. La *figura 7* muestra de forma simplificada el tipo de gráfico de dispersión que se obtiene en función del tipo de nanocomposite clay ensayado.

Microscopía electrónica

Otra de la técnicas altamente empleada es la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). La *figura 8* muestra una micrografía SEM

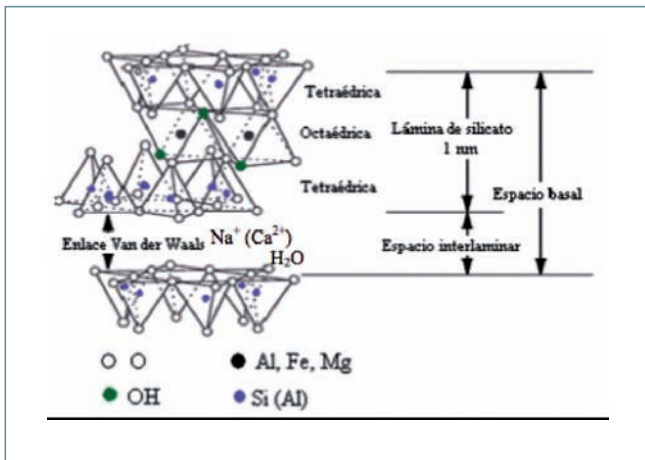


Figura 1. Estructura cristalina de la montmorillonita.

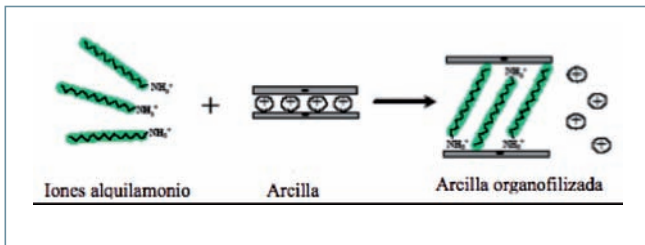


Figura 2. Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de arcilla.

Figura 3. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares.

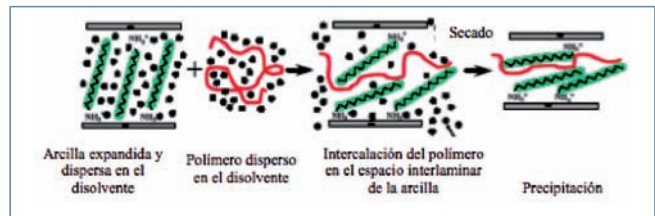
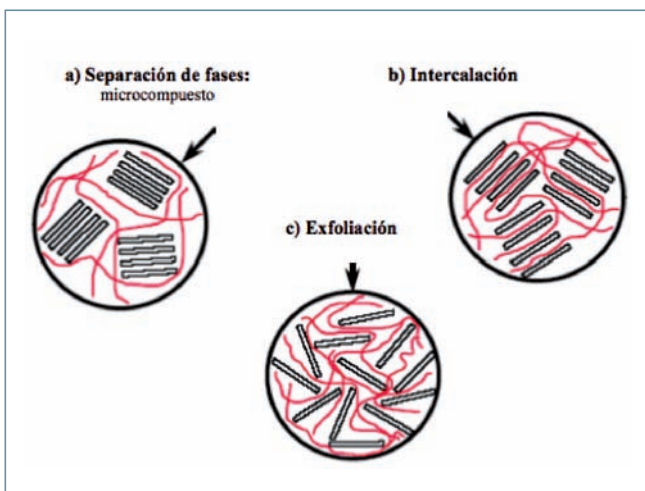


Figura 4. Representación esquemática del procedimiento "mezclado en disolución" para nanocompuestos clay.

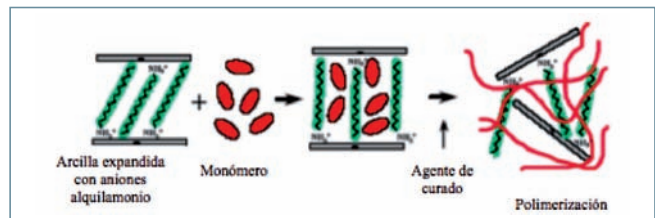


Figura 5. Representación esquemática del procedimiento "polimerización in situ" para nanocompuestos clay.

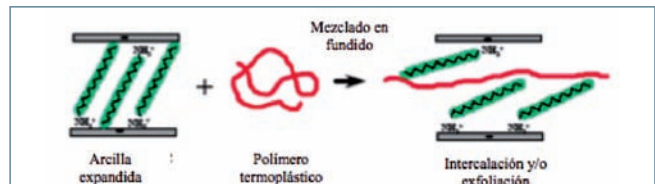
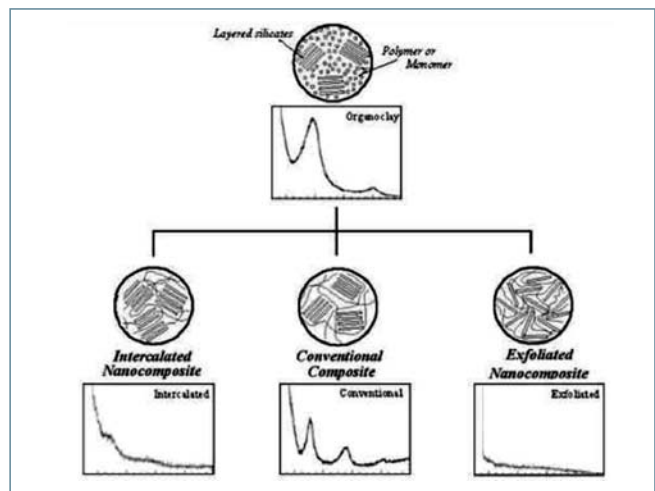


Figura 6. Representación esquemática del procedimiento "mezclado en fundido" para nanocompuestos clay.

Figura 7. Representación de las características de la difracción de rayos X para cada uno de los tipos de sistemas nanoclay.



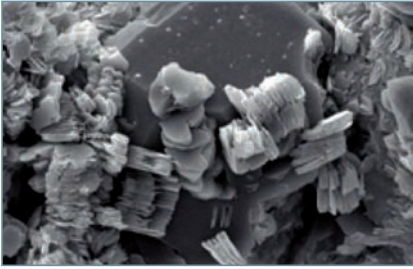


Figura 8. Representación de microscopía electrónica correspondiente a los platelets de un nanoclay.

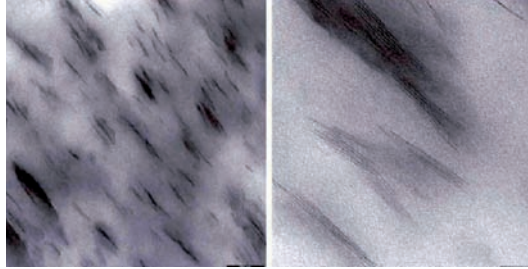


Figura 9. Micrografías TEM para la identificación de estructuras exfoliadas de nanoclays.

Otro mercado con enorme potencial es la industria del automóvil, donde una mayor resistencia al fuego y estabilidad térmica, pero sobre todo un incremento de la ligereza y de la tenacidad, hace de los nanocompuestos una opción atractiva para aplicaciones tales como parachoques, salpicaderos e incluso paneles interiores y exteriores.

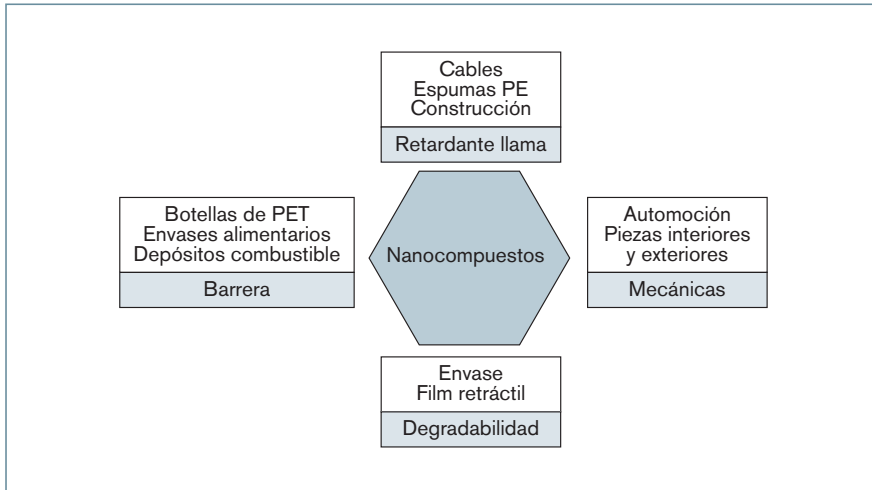


Figura 10. Principales aplicaciones de los nanocompuestos clay.

Perspectivas y proyección de futuro

En el 2003, el mercado mundial de nanocompuestos poliméricos alcanzó los 80 millones de euros, según se recoge en el report de Business Communications Company, Inc (BCC), titulado: RP-234 Polymer Nanocomposites. Nanoparticles, Nanoclays and Nanotubes. Durante el año 2008 el crecimiento de los materiales nanocompuestos alcanzó un valor de aproximadamente el doble respecto al año 2003 (figura 11). Se estima una velocidad de crecimiento medio anual del 18,4% para los próximos años.

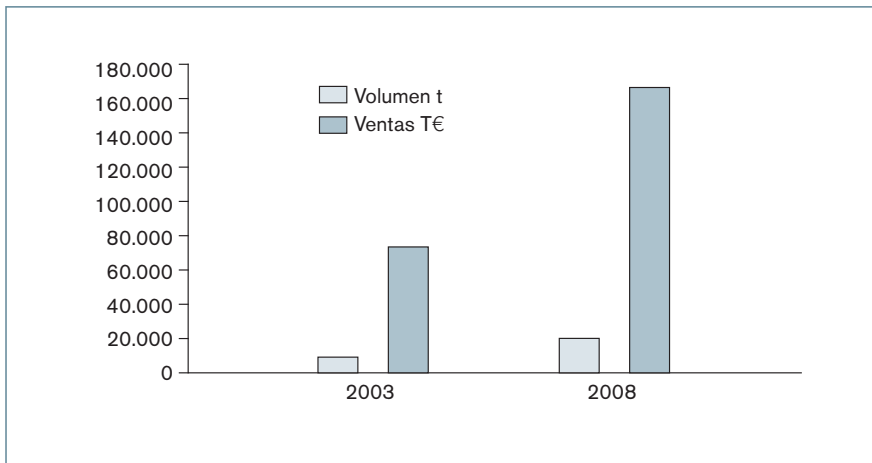


Figura 11. Perspectiva y proyección de futuro de los nanocompuestos.

de un nanoclay, donde se puede apreciar la capacidad de discriminación visual de esta técnica.

Por otra parte, la técnica de la micrografía TEM (figura 9), permite inferir la estructura real de un nanocompuesto. Se pueden apreciar las nanolaminillas (color oscuro) dispersas por la matriz del plástico. En la imagen de la derecha (de mayor número de aumentos) se observa cómo las cadenas del polímero se introducen dentro del espaciado interlaminar de las nanocargas llegando en algunos

casos a romper la ordenación de la estructura multilaminar para generar una estructura exfoliada.

Aplicaciones

Inicialmente se han desarrollado nanocargas específicas para la fabricación de nanocompuestos con plásticos de uso extendido en el sector del envase y embalaje de alimentos, tales como poliolefinas (polietileno – PE, polipropileno – PP), poliamidas (PA), polietilén tereftalato (PET) y copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

Bibliografía

- Pinnavaia, T.J. y Beall, G.W. (eds.). (2000). *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley.
- M. Alexandre y Dubois P. (2000). *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Mat. Sci. Eng. 28, pp.1-63.
- Ray, S.S. y Okamoto, M. (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Prog. Polym. Sci. 28, pp. 1539-1641
- Becker, O. y Simon, G.P. (2005). *Epoxy Layered Silicate Nanocomposites* Adv. Polym. Sci. 179, pp. 29-82

AUTORES

David Aradilla Zapata

Ingeniero técnico industrial por la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Barcelona (U.P.C.)

Ramón Oliver Pujol

Catedrático de la Unidad de Química Industrial de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Barcelona (U.P.C.)

Francesc Estrany Coda

Profesor titular de la Unidad de Química Industrial de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Barcelona (U.P.C.)