

Nanocomposites of High Density Polyethylene and Organo-Clays Produced Industrially

Rodrigo Perugachi, MSc¹, Cecilia Paredes, PhD¹, Mauricio Cornejo, PhD¹, Luis Baquerizo, PhD^{1,2} and Andres Rigail, D. Eng.¹

¹Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, FIMCP,

Campus Gustavo Galindo Km 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador. cperugac@espol.edu.ec, cparedes@espol.edu.ec, mcornejo@espol.edu.ec, arigail@espol.edu.ec

² Actualmente en LafargeHolcim Research Center, St Quentin-Fallavier, France

Abstract- Nanocomposites of high density polyethylene (HDPE) were prepared by conventional equipment for polymer processing using three different organo-clays (5% by weight) with maleic anhydride grafted polyethylene bonding agent (20% by weight). One of the clay is originated from Peninsula de Santa Elena (Group Ancon) of Ecuador. The nanocomposites were processed by a simple screw extruder and injection molding. The extruder was made using dispersive and distributive elements to improve the dispersion of the organo-clays in to the polymer compound. The microstructures of the organo-clays and nanocomposites were determined by X-ray diffraction. Tensile and impact test were performed to evaluate its mechanical properties. The effects of the organo-clays in the thermal stability and crystallinity of HDPE were measured by thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic scanning calorimetry (DSC), respectively. Organo-clay dispersion in the polyethylene was observed by SEM and visually. Improvement in the mechanical, thermal, and dispersion properties of the nanocomposites developed using the orgao-clays found in Ecuador were observed.

Keywords-- *Nanocomposites, HDPE, Organo-Clay, Properties, Production, Industrial.*

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2016.1.1.192>
ISBN: 978-0-9822896-9-3
ISSN: 2414-6390

Nanocompuestos de polietileno de alta densidad y organoarcillas producidos industrialmente

Rodrigo Perugachi, MSc¹, Cecilia Paredes, PhD¹ Mauricio Cornejo, PhD¹, Luis Baquerizo, PhD^{1,2} and Andres Rigail, D. Eng.¹

¹Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, FIMCP,
Campus Gustavo Galindo Km 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.
cperugac@espol.edu.ec, cparedes@espol.edu.ec, mcornejo@espol.edu.ec, arigail@espol.edu.ec

² Actualmente en LafargeHolcim Research Center, St Quentin-Fallavier, France

Resumen- *Nanocompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) fueron preparados con equipos convencionales de procesamiento de polímeros utilizando tres diferentes organoarcillas (5% por peso) con un agente de enlace basado en anhídrido maléico polietileno grafted (20% por peso). Una de las arcillas es originaria de la Península de Santa Elena (Grupo Ancón) de Ecuador. Los nanocompuestos fueron procesados usando una extrusora de tornillo simple y una inyectora de moldeo. El tornillo del extrusor fue fabricado con elementos dispersivos y distributivos para mejorar la dispersión de las organoarcillas en la matriz polimérica. La microestructura de las organoarcillas y los nanocompuestos fueron determinados por difracción de rayos X. Propiedades mecánicas fueron evaluadas a través de ensayos de tensión e impacto. El efecto de las organoarcillas en la cristalinidad y estabilidad térmica del polietileno fueron determinados por calorímetro dinámico de barrido y análisis termo-gravimétrico, respectivamente. La dispersión de las organoarcillas en el polietileno fue observada por microscopía electrónica de barrido y visualmente. Se observaron mejores propiedades mecánicas, térmicas y dispersión de los nanocompuestos desarrollados con la organoarcilla originaria de Ecuador.*

Palabras claves- *Nanocompuestos, HDPE, organoarcilla, propiedades, producción, industrial.*

Abstract- *Nanocomposites of high density polyethylene (HDPE) were prepared by conventional equipment for polymer processing using three different organoclays (5wt%) with maleic anhydride grafted polyethylene coupling agent (20wt%). One of the clay is originated from Peninsula de Santa Elena (Group Ancón) of Ecuador. The nanocomposites were processed by melt blending in a single screw extrusion and injection molding. Dispersive and distributive elements in the single screw improved the melting compounding. The microstructures of the organoclays and nanocomposites were determined by X-ray diffraction. Tensile and impact test were performed as mechanical properties. The effects of the organoclays in the thermal stability and crystallinity of HDPE were measured by thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic scanning calorimetry (DSC), respectively. Mechanical and thermal properties were well correlated. Organoclays dispersion were observed by SEM and visually. Mechanical and thermal properties, and organoclays dispersion were improved in the nanocomposite including the Ecuadorian organoclay.*

Keywords—*Nanocomposites, HDPE, organoclay, properties, production, industrial.*

Digital Object Identifier (DOI): <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2016.1.1.192>

ISBN: 978-0-9822896-9-3

ISSN: 2414-6390

I. INTRODUCCIÓN

El polietileno de alta densidad (HDPE) es utilizado en muchas aplicaciones comerciales debido a su versatilidad en propiedades físicas, mecánicas, resistencia química a solventes, propiedades de barrera y buena procesabilidad. Por tal motivo, ha existido el interés en reforzarlos con aditivos minerales tales como carbonato de calcio [1], arcillas [2], sílice [3], mica [4] entre otros, para incrementar el rango de sus aplicaciones industriales. Debido a las características intrínsecas únicas y su relativo bajo costo, las arcillas han sido incorporadas en bajas proporciones a los polímeros desarrollando nanocompuestos obteniendo mejoras considerables en el desempeño de los polímeros en general [5]. Las investigaciones, mayormente a escala de laboratorio, han estado enfocadas en el desarrollo de organoarcillas y su dispersión en las matrices poliméricas, así como los efectos en propiedades mecánicas, térmicas, barrera, flamabilidad entre otras [2,5,6,7,11].

Los nanocompuestos de polietileno y arcillas han sido preparados por diferentes métodos, tales como el uso de reómetros de torque para elaboración de compuestos [7], la incorporación de solventes en el mezclado de polietilenos y arcillas [8] o extrusión reactiva [9]. No obstante, el uso de agentes de enlace como el anhídrido maléico polietileno grafted (MAPE) [10] o silanos [11] han sido incorporados para optimizar la dispersión de las organoarcillas en polietilenos. En general, tres tipos de estructuras pueden ser obtenidas en desarrollo de nanocompuestos de polímeros y arcillas [12]: (1) nanocompuestos delaminados si las láminas de silicatos están exfoliadas en el polímero, (2) nanocompuestos intercalados si el polímero ha penetrado en entre los silicatos y se ha incrementado el espaciamiento nanométrico entre las capas de organoarcillas pero se mantiene su estructura laminar original y (3) compuestos convencionales o inmiscibles si las capas de silicatos mantienen su intercalación original de las organoarcillas.

La incorporación de organoarcillas en termoplásticos usando equipos convencionales de procesamiento de polímeros continúa siendo estudiadas [13]. Extrusoras de dos o más tornillos han sido diseñadas para elaborar compuestos de polímeros, sin embargo, su elevado costo limita su aplicación comercial en el desarrollo de nanocompuestos de poliolefinas. Aunque existe un desarrollo muy eficiente de

nanocompuestos de polietilenos a escala de laboratorio, existe dificultad en su producción industrial para alcanzar mejoras sustanciales en propiedades físicas y mecánicas [13,14,15]. Por tal motivo, esta investigación estudia la adición de organoarcillas con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos de polietileno de alta densidad usando maquinaria industrial convencional. Adicionalmente, se ha modificado orgánicamente una arcilla natural originaria de la Península de Santa Elena en Ecuador y comparar con dos arcillas comerciales sus efectos en la estructura y propiedades de los nanocompuestos.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Materiales

Polietileno de alta densidad (HDPE) marca LG – Lutene-H FE0070 fue suministrado por la empresa NUTEC América. El compatibilizador basado en anhídrido maléico polietileno grafted (MAPE), G2608 fue proporcionado por Eastman. Se utilizaron dos organoarcillas comerciales facilitadas por Southern Clay Products, y una arcilla tipo bentónica originaria de la Península de Santa Elena en Ecuador, la cual ha sido previamente caracterizada [16,17]. Esta arcilla fue modificada con el surfactante Arquad HTM8-MS suministrado por Akzo Nobel (Brasil), siguiendo procedimientos obtenidos en literatura [17,18]. Esta nueva organoarcilla se denomina NanoEspol (NE). La Tabla I muestra los modificadores de cada organoarcilla y la Fig. 1 ilustra las estructuras químicas de las sales de alquilamonio de las respectivas organoarcillas.

Tabla I.

SALES DE ALKILAMONIO DE LAS ORGANOARCILLAS

Descripción	Modificador
Cloisite 20A (C20A)	dimethyl, dehydrogenated tallow, amonio cuaternario
Cloisite 30B (C30B)	methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, amonio cuaternario
NanoEspol (NE)	dimethyl dehydrogenated tallow, 2-ethylhexy, amonio cuaternario

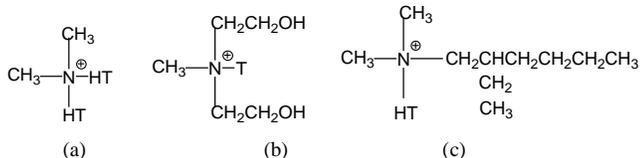


Fig.1 Estructuras químicas utilizadas en las siguientes organoarcillas: (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 30B y (c) NanoEspol.

B. Obtención de gránulos de nanocompuestos

Se procedió a hacer un premezclado de todos los componentes: polietileno de alta densidad, el compatibilizador basado en ácido maléico y las organoarcillas en un mezclador de tambor giratorio. Las concentraciones de

los nanocompuestos se indican en la Tabla II. Posteriormente, los materiales fueron extruidos en una extrusora de tornillo simple (L/D=26), cuyo tornillo fue fabricado en acero V-820 y con dureza de 70/72 RC. La extrusora originalmente fue diseñada para la fabricación de tuberías y fue donada gentilmente por la compañía Amanco-Plastigama. El cabezal fue rediseñado para fabricar ocho perfiles circulares de 3 mm de diámetro, los cual permitirán la fabricación de pellets. Se desarrolló un modelo con dos salidas cónicas para evitar la variabilidad e inestabilidad del fundido. La Fig. 2 muestra: (a) el diseño en corte ensamblado y (b) el modelo explosionado del ensamble. La Fig. 3 muestra los elementos mejoradores de dispersión incorporados en el tornillo: un mezclador tipo Maddox (a) y tres mezcladores tipo anillo (b) para mejorar la dispersión; un mezclador tipo romboide (c) para mejorar la distribución, adicionalmente se puede observar una vista general del tornillo (c). La Fig. 4 muestra el dado rediseñado instalado en la extrusora de tornillo simple. Esta extrusora modificada también fue usada exitosamente en compuestos de polietileno de alta densidad y carbonato de calcio en concentraciones elevadas [1]. Todos los compuestos en esta investigación fueron extruidos a 30 rpm con temperaturas de 175 °C para la zona de alimentación, 185 °C para la zona de plastificación y de 195°C para la zona de dosificación.

Tabla II.

CONCENTRACIONES DE LOS NANOCOMPUESTOS

Código	Concentración
HDPE	100:0:0
HDPE/MAPE	80:20:0
HDPE/MAPE/30B	75:20:5
HDPE/MAPE/20A	75:20:5
HDPE/MAPE/NE	75:20:5

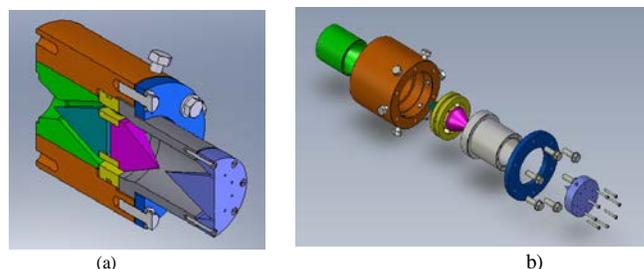


Fig. 2 Diseño de cabezal de extrusión: (a) vista de corte y (b) modelo explosionado del ensamble.

C. Moldeo por inyección

Luego de ser pelletizados y molidos, los gránulos de nanocompuestos fueron inyectados en una Inyectora Negri Bossi a 190 °C, una temperatura del molde aproximada de 60 °C y una presión de 50 MPa. Las dimensiones de las probetas moldeadas se basaron en los requerimientos ASTM para los ensayos de tensión e impacto.

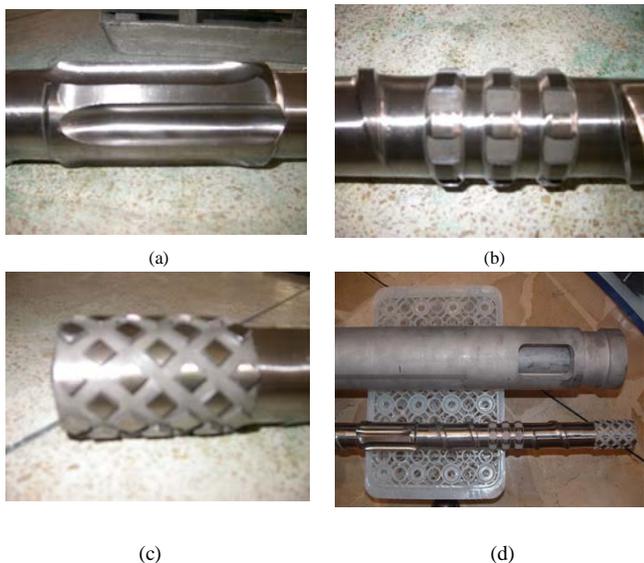


Fig. 3 Mezcladores y vista general de tornillo.



Fig. 4 Vista de Dado rediseñado en extrusora de tornillo simple

D. Difractometría de rayos x

Difractogramas de rayos-x fueron obtenidos para analizar las estructuras de las organoarcillas y los nanocompuestos. El difractómetro (X'Pert PRO de PANalytical) equipado con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$), operó a 40 kV y 45 mA. Los difractogramas fueron recolectados entre 2° y 10° a una velocidad de escaneo y paso de 20 s y 0.02° , respectivamente. Los difractogramas fueron analizados con el programa X'Pert HighScore Plus (versión 2.2.3).

E. Espectrometría de rayos infrarrojos (FTIR)

Espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) fueron obtenidas mediante un equipo Perkin Elmer

100 con 32 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} entre 420 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Las espectrometrías de absorbancia fueron importados al programa Thermo Nicolet EZ Omnic software (Versión 7.3) para ajustes de línea base y normalización.

F. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

La calorimetría diferencial de barrido fue usada para determinar las temperaturas de fusión y de cristalización, además del porcentaje de cristalinidad de las muestras. Se utilizó un equipo TA instruments Inc. SDT modelo Q600 TGA/DSC. Aproximadamente 10 mg de muestras fueron calentadas desde 30°C hasta 150°C a una velocidad de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ y mantenidos a esta temperatura por 5 minutos. Luego fueron enfriadas hasta 30°C a la misma velocidad, para eliminar los efectos de la historia térmica. Luego, el proceso de calentamiento fue repetido usando los mismos parámetros. La cristalinidad fue calculada usando un valor de ΔH igual a 293 J/g , siendo este el valor correspondiente para un polietileno 100% cristalino. El análisis termogravimétrico fue realizado en el mismo equipo y fue llevado a cabo para encontrar la estabilidad térmica de los nanocompuestos, desde 40°C a 600°C , a razón de $10^\circ \text{C}/\text{min}$. Ambos ensayos fueron realizados en atmosfera de nitrógeno de alta pureza

G. Ensayo de tensión

Los ensayos de tensión fueron realizados en una máquina Lloyd Instruments modelo LR 10K en cinco muestras basadas en la norma ASTM D638-08 Tipo I, operando a $5 \text{ mm}/\text{min}$ a temperatura de $25 \pm 2^\circ \text{C}$ y una humedad menor de 50%. Se determinó el módulo de elasticidad, la resistencia a la tensión y la deflexión a la rotura.

H. Ensayo de impacto Izod

Los ensayos de impacto Izod fueron ejecutados siguiendo el método A de la norma ASTM D-256-06 en 5 muestras normalizadas. Se utilizó un equipo Tinius Olsen modelo 74 a similares condiciones ambientales como el ensayo de tensión.

I. Microscopia electrónica de barrido

Películas delgadas de aproximadamente $600 \mu\text{m}$ fueron fabricadas por compresión a 180°C . Se observó la dispersión de las organoarcillas en microfotografías obtenidas usando un FEI Inspect S50 scanning electron microscope (SEM) en alto vacío con una presión de 75 Pa en la cámara de la muestra. Las microfotografías fueron tomadas usando una aceleración de voltaje de 7.5 kV y trabajando a una distancia de 10 mm , usando un detector large-field (LFD) sin recubrimiento conductivo en las muestras.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis de las organoarcillas

La Fig. 5 muestra el espaciamento basal d_{001} de cada organoarcilla utilizada en esta investigación. La organoarcilla NE muestra un pico de difracción a $2\theta=2.4^\circ$ ($d_{001}=36 \text{ \AA}$), mientras que las Cloisites 20A y 30B muestran picos a $2\theta=3.9^\circ$ ($d_{001}=23 \text{ \AA}$) y $2\theta=5.1^\circ$ ($d_{001}=17 \text{ \AA}$), respectivamente. Basado en los espaciamentos basales determinados, se infiere que las organoarcillas comerciales muestran un arreglo de bi-capa, mientras que la organoarcilla NE muestra un arreglo seudo tri-capa dentro de las galerías de los silicatos de la arcilla [19].

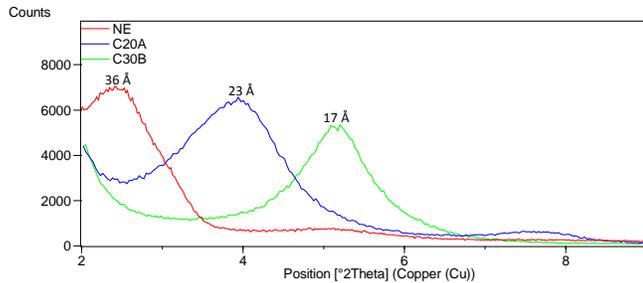


Fig. 5 Difractogramas de rayos X de las organoarcillas.

Los espectrogramas de las organoarcillas son ilustrados en la Fig. 6. Existen algunos estudios de FTIR que documentan las vibraciones de los grupos de las arcillas [20, 21]. Las bandas en el rango de 3630 cm^{-1} son debido a las vibraciones del grupo OH en Al-OH de las arcillas. Las bandas entre 2800 y 3000 cm^{-1} corresponden a los grupos alquil debido al alquilamonio de las organoarcillas. Los picos a 1640 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} corresponden a la formación de las NH_2/NH_3 y grupos CH_2 , respectivamente, presentes en los alquilamonio [22]. El pico alrededor de 1035 cm^{-1} es atribuido a la vibración de estiramiento Si-O de las capas de las arcillas; mientras el pico 915 cm^{-1} es atribuido a la vibración de flexión Al-OH. Sin embargo, las mayores diferencias entre los tipos de arcillas se encuentran en el rango de 450 a 850 cm^{-1} , tal como se muestra en la Fig. 6 (b). Los picos de Si-O estiramiento de cuarzo y sílice son observados entre 690 and 800 cm^{-1} . Es notorio la presencia de un pico alrededor de 780 cm^{-1} correspondiente al estiramiento Si-O del cuarzo en la NE, lo que se podría inferir una mayor cantidad de cuarzo en las muestras de NE. La banda alrededor de 699 cm^{-1} es debido a la deformación de Si-O, esta banda está ausente en la NE. La banda 629 cm^{-1} se refiere al acople Al-O / Si-O, esta banda no se observa en la arcilla NE. Las bandas de 523 cm^{-1} y 464 cm^{-1} se deben a las vibraciones de deformación Si-O-Al y Si-O-Mg, respectivamente. Sin embargo, la banda 424 cm^{-1} solo está presente en la NE.

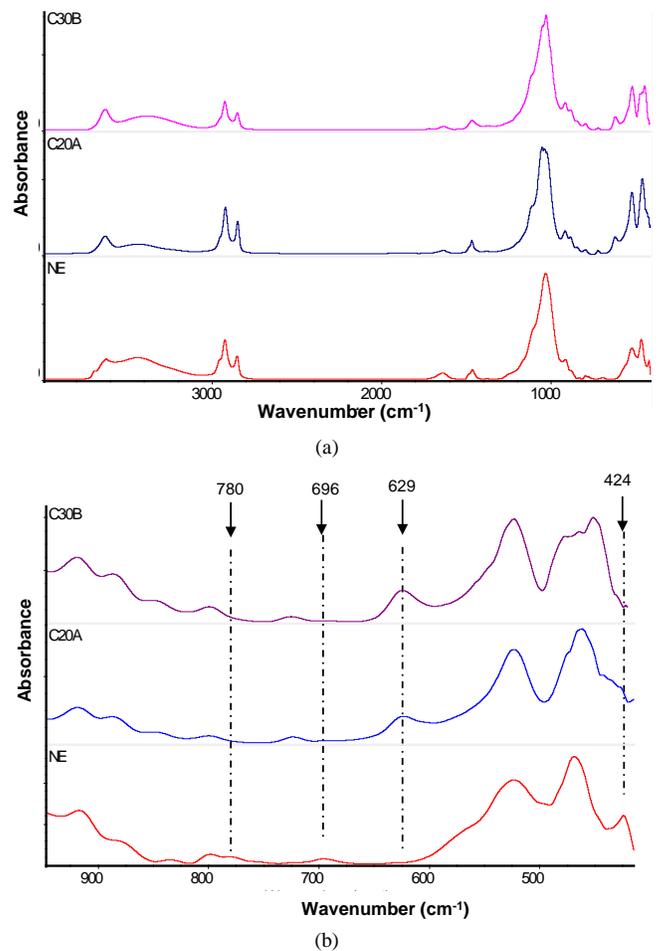


Fig. 6 Espectrogramas de infrarrojo de las organoarcillas

B. Estructura de los nanocompuestos

La Fig. 7 muestra los difractogramas de los diferentes nanocompuestos de 75 % por peso de polietileno de alta densidad que incluyen 20 % por peso de MAPE y un 5 % por peso de organoarcillas. En general, se observa una disminución en la intensidad de los picos de los nanocompuestos, todos los nanocompuestos presentan una difracción aproximada a $2\theta=6^\circ$ ($d=14 \text{ \AA}$), lo que implicaría que debido a este procesamiento de 2 pasos (extrusión e inyección) parte del surfactante haya sufrido degradación [14, 23-25]. Adicionalmente, es posible que se haya originado un alineamiento de las capas de organoarcillas, tal como se observa en el espaciamento basal a 10 \AA de HDPE-MAPE-NE. Los difractogramas de los nanocompuestos con las organoarcillas C20A y NE muestran espaciamentos basales entre 23 \AA y 27 \AA lo que indicaría la presencia de los surfactantes. El ensanchamiento de las difracciones es originado por una mezcla de diferentes espaciamentos basales ocasionando una inconsistencia de las posiciones esperadas por la ley de Bragg, sobre todo en procesamiento por compresión o inyección [26] y por la presencia del agente

de enlace como el MAPE que tiene a disminuir las difracciones de las organoarcillas en matrices de HDPE [14, 25]. El nanocompuesto con la organoarcilla C30B muestra inmisibilidad debido a que no se observan espaciamentos basales superiores al de la organoarcilla a 17 Å. La C30B es una organoarcilla que por su tratamiento orgánico es más polar y no compatible con polímeros hidrofóbicos como el HDPE. Esto comprueba la importancia de la compatibilidad química de los componentes en el procesamiento de nanocompuestos.

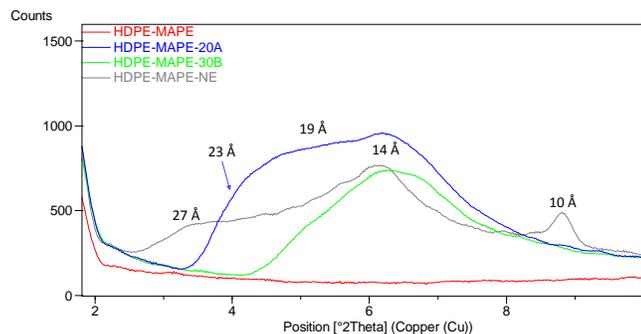
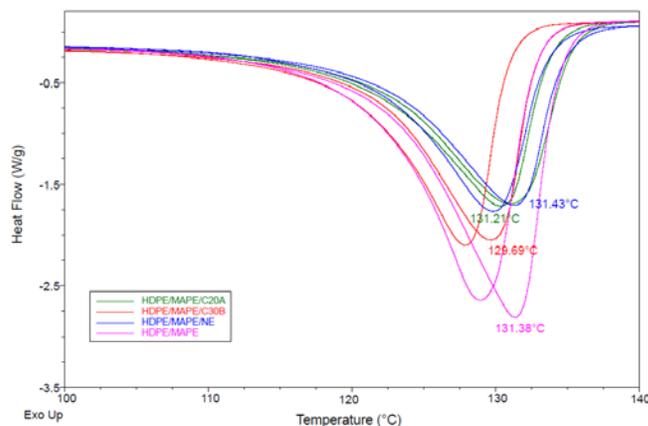


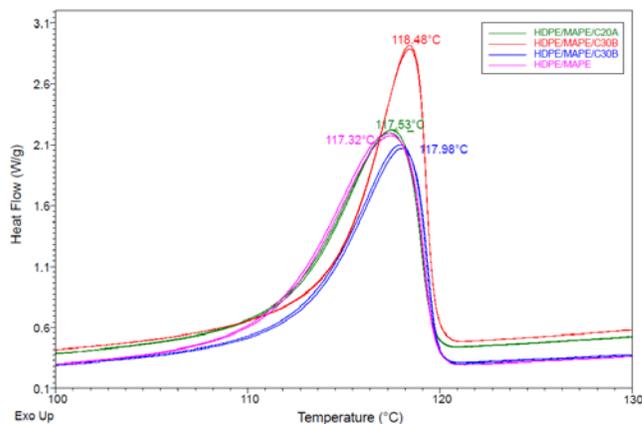
Fig. 7 Difractogramas de rayos X de los nanocompuestos de HDPE/MAPE y organoarcillas.

C. Propiedades térmicas de los nanocompuestos

La Fig. 8 muestra las curvas de DSC de los nanocompuestos investigados. Durante el proceso de calentamiento (Fig. 8a) se puede apreciar claramente un pico endotérmico que muestra la temperatura de fusión de las muestras. La temperatura de fusión (T_f) de los nanocompuestos es de ~131 °C, con pequeñas variaciones de acuerdo al tipo de organoarcilla utilizada. Durante el proceso de enfriamiento (Fig. 8b), aparece un pico exotérmico, que muestra la temperatura de cristalización (T_c) de los nanocompuestos, siendo esta de 118 °C aproximadamente, con fluctuaciones muy pequeñas dependiendo de la organoarcilla. La Tabla III resume los valores de T_f , T_c e ilustra las variaciones de la cristalinidad del HDPE en los nanocompuestos. El MAPE reduce el desarrollo de estructuras cristalinas del HDPE y disminuye la entalpía de fusión y cristalización que el polietileno [10,11,14]. Adicionalmente el MAPE mejora el área interfacial entre el polietileno y las arcillas debido a sus grupos polares, lo que reduce la movilidad de los segmentos de cadena cristalizables [6]. El menor grado de cristalinidad se obtuvo en los nanocompuestos con NE, debido quizás a mayor compatibilidad observada en las difracción de rayos X del nanocompuesto con NE.



(a)



(b)

Fig. 8 Curvas de DSC de los nanocompuestos durante (a) calentamiento y (b) enfriamiento.

TABLA III.

T_m , T_c Y CRISTALINIDAD DE LOS NANOCOMPUESTOS

Muestra	T_m (°C)	T_f (°C)	Cristalinidad (%)
HDPE	131	119	49
HDPE/MAPE	133	117	43
HDPE/MAPE/30B	131	118	42
HDPE/MAPE/20A	130	119	41
HDPE/MAPE/NE	132	118	38

La Fig. 9 ilustra los termogramas TGA de los nanocompuestos y el HDPE/MAPE. Se puede observar que solo el nanocompuesto con la organoarcilla NE tiene un ligero incremento en su estabilidad térmica. Se ha reportado que la introducción de organoarcillas difícilmente mejora la estabilidad térmica de los polietilenos [27, 28, 29]. Esto se debe a una parcial degradación del alkilamonio cuyas cortas cadenas empiezan en 200 °C, lo que origina una disminución en el espaciamento basal de las capas de silicatos de las organoarcillas, mostrado anteriormente. Solo el nanocompuesto con NE mostró un espaciamento basal

mayor que los otros nanocompuestos con C20A o C30B. Adicionalmente los HDPE también sufren degradación termomecánica como ha sido reportado en literatura [23, 24].

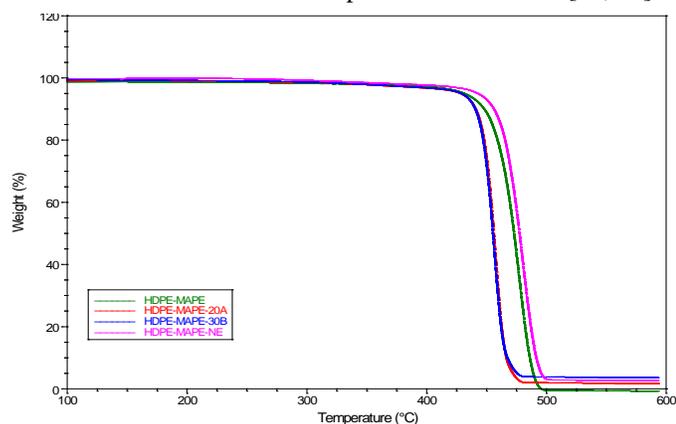


Fig. 9. Curvas TGA de los nanocompuestos con diferentes organoarcillas

D. Propiedades mecánicas y apariencia visual de los nanocompuestos

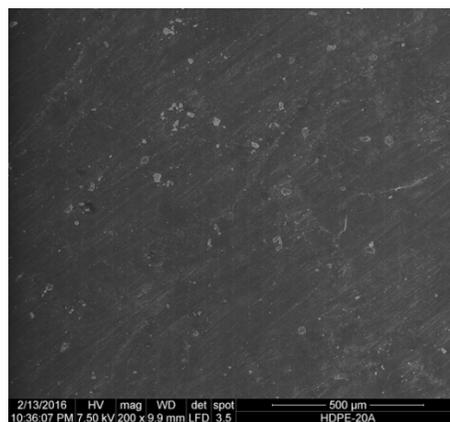
La dispersión y la adherencia superficial de las arcillas con la matriz polimérica han sido relacionadas con las propiedades mecánicas [23]. En la Tabla IV se puede apreciar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos fabricados en esta investigación. La adición de un 20% por peso de MAPE redujo el módulo de Young y la resistencia a la tensión comparado con el sistema de HDPE puro, esto ha sido observado en literatura y es ocasionado por la disminución de la cristalinidad y a un distinto peso molecular del MAPE [6, 23]. La inclusión de 5 peso % de las organoarcillas incrementó el módulo de Young en un 10%, 20% y 25% en los sistemas con C30B, C20A y NE, respectivamente. Aunque la cristalinidad disminuyó en el nanocompuesto con NE, es posible que una mayor cantidad de cuarzo reportada anteriormente en el NE [15,16] combinada con una mejor dispersión incrementa el módulo de Young y disminuya la elongación a la rotura. La resistencia a la tensión está más relacionada a una dispersión homogénea de las arcillas en el HDPE y sus características intrínsecas [29,30]. El incremento de la hidrofobicidad de las organoarcillas (NE>C20A>C30B) está relacionada directamente con la mejora de las propiedades mecánicas y la dispersión observada en XRD. La energía de impacto es directamente relacionada con la energía interfacial de los sistemas HDPE/MAPE/organoarcilla, observándose una disminución en el nanocompuesto con C30B y un incremento en los sistemas con C20A y NE. En la Fig. 10 se muestra la buena dispersión de las organoarcillas C20A y NE en la matriz de polietileno de alta densidad. Sin embargo, se observa la presencia de agregados de arcillas (más claros) a nivel micrométrico lo cual revela una mezcla híbrida entre un compuesto tradicional y un nanocompuesto intercalado, tal como se mostró en los difractogramas de rayos

X. La Fig. 11 muestra el aspecto visual de los nanocompuestos desarrollados con las organoarcillas con mejor desempeño de propiedades mecánicas. Se puede apreciar en general una buena dispersión de ambas organoarcillas, C20A and NE, aunque con mayor opacidad los nanocompuestos con NE debido al color café propio de la NE. Esta organoarcilla fue tratada orgánicamente pero no recibió ninguna purificación o refinamiento.

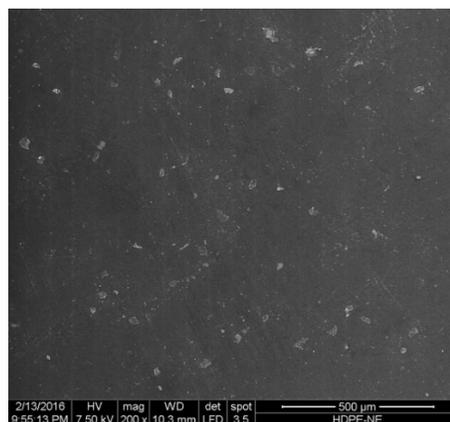
Tabla IV.

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS HÍBRIDOS FABRICADOS

Muestra	Módulo de Young	Resistencia a la tensión	Elongación a la rotura	Energía de impacto
	(MPa)	(MPa)	(mm)	(J/m)
HDPE	531 ± 7,3	27 ± 0,8	21 ± 0,9	148 ± 3,5
HDPE/MAPE	447 ± 3,8	22 ± 0,5	34 ± 1,2	156 ± 4,6
HDPE/MAPE/30B	588 ± 6,1	26 ± 0,5	38 ± 12,6	132 ± 4,2
HDPE/MAPE/20A	651 ± 8,5	28 ± 1,0	44 ± 5,7	154 ± 4,2
HDPE/MAPE/NE	705 ± 14,5	30 ± 1,6	23 ± 5,5	168 ± 1,1



(a)



(b)

Fig. 10. Microfotografía (SEM) de los nanocompuestos de HDPE/MAPE con las organoarcillas C20A (a) y NE (b)



Fig. 11. Aspecto visual de los nanocompuestos de HDPE/MAPE con las organoarcillas C20A y NE.

IV. CONCLUSIONES

La estructura de los nanocompuestos muestra una parcial intercalación de las organoarcillas C20A and NE en la matriz de polietileno de alta densidad (HDPE), no así con la organoarcilla C30B. Las temperaturas de fusión y de cristalización no se vieron mayormente afectadas, pero la cristalinidad en los híbridos se redujo, sobre todo en los nanocompuestos fabricados con NanoEspol (NE). Sin embargo, una posible degradación de las cadenas de alquilamonio y del HDPE disminuyó la estabilidad térmica de los nanocompuestos con las organoarcillas C20A y C30B, aunque una ligera mejora se observa en los nanocompuestos con NE. La organoarcilla NE también mejora las propiedades mecánicas comparada con los otros compuestos. En general, las características de la organoarcillas y del alquilamonio juegan un rol importante en el rendimiento de los nanocompuestos. El nanocompuesto con HDPE/MAPE/NE ofrece un mejor balance polar / no polar comparado con los otros nanocompuestos procesado con maquinaria convencional.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecemos al financiamiento de la Secretaria Nacional de Ciencia y Tecnología del Ecuador (SENESCYT) y ESPOL, a través del Decanato de Investigación, por el financiamiento de este proyecto. Se agradece a la empresa Amanco-Plastigama (ahora Mexichem) por la donación de la extrusora y la empresa Pica por la donación de la inyectora. La empresa Golche de Argentina suministro el tornillo especialmente diseñado para este proyecto. Además, se agradece a la Asociación Ecuatoriana de Plásticos (ASEPLAS) por permitirnos los ensayos de impacto y a la compañía Polimalla por poder acceder a su máquina de ensayos de tensión. Se agradece al Centro de Investigaciones de Nanotecnología (CIDNA) y al Laboratorio de Metrología

y Materiales (LEMAT) de la ESPOL por el uso de equipos de caracterización utilizados en esta investigación.

REFERENCIAS

- [1]. C. Correa, B. Zambrano, A. Rigail-Cedeño. Reingeniería de una extrusora de tornillo simple para el desarrollo de compuestos de poliolefina con altas concentraciones de carbonato de calcio. Revista Tecnológica ESPOL, Vol 20 N1, 19-24, Octubre 2007
- [2]. N. Hasegawa, H Okamoto, M. Kawasumi, A Tuskigase, A Usuki, Polyolefin/clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay. Macromolecular Materials Engineering, 280-281, 2000
- [3]. E. Ayswarya, K. Francis, V Renju E Thacil. Rice husk ash – A valuable reinforcement for high density polyethylene. Materials and Design. 41, 1-7, 2012
- [4]. M. Mohamadi, H. Garmabi and F. Keshavarzi, An investigation of organomodified-fluoromica on mechanical and barrier properties of compatibilized high polyethylene nanocomposite films. Journal of Plastic Film & Sheeting 1-25, 2015
- [5]. S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymers Science, 28, 1539-1641, 2003
- [6]. Gopakumar T. G., Lee J. A., Kontopoulou M., Parent J. S., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, Polymer 43, 5483-5491, 2002
- [7]. E. Araujo, R. Barbosa, A Rodrigues, T Melo, E Ito, Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites Materials Science and Engineering A, 445-446, 141-147, 2007
- [8]. S Filippi, C. Marazzato, P Magagnini, A Famulari, P. Arosio, S. Meille. Structure and morphology of HDPE-g-MA/organoclay nanocomposite: effect of the preparation procedures. Macromolecular Nanotechnology, European Polymer Journal, 44, 987-1002, 2008
- [9]. H. Lu, Yuan HU, Ming Li, Z Chen, W. Fan, Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion. Composite Science and Technology 66, 3035-3039, 2006
- [10]. R. Abu-Zurayk. Interfacial interactions between polyethylene matrix and clay layers in polyethylene/clay nanocomposites. International Conference on Advanced Materials (ICAM), 92 2015
- [11]. S. Sanchez-Valdez J. Mendez, F. Medellin, E Ramirez, J Martinez, H. Soto, L. Muñoz, G. Neira. Effect of Peg/MA/amine silane compatibilizer on clay dispersion of polyethylene-clay nanocomposites. Polymer Bulletin 63, 921-933, 2009
- [12]. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. A review on polymer-layered silicates nanocomposites. Progress in Polymer Science 33, 1119-1198, 2008
- [13]. H. Sepet, N. Tarakcioglu and R. Misra. Investigation of mechanical, thermal and surface properties of nanoclay/HDPE nanocomposites produced industrially by

melt mixing approach. *Journal of composite materials*, 1-12, 2015

[14]. R. Abu-Zurayk, E Harkin-Jones. The influence of processing rout on the structuring and properties of High-density polyethylene (HDPE) /clay nanocomposites, *Polymer engineering and Science* , 2361-2368, 2012

[15]. H. Sepet, N. Tarakcioglu, R Misra. Determination of the mechanical, thermal and physical properties of nano-CaCO₃ filled high-density polyethylene nanocomposites produced in an industrial scale. *Journal of composite materials*. 1-12, 2016

[16]. A. Morales-Carrea, A Varajao, M. Goncalves, S. Stachissini. The viability for industrial use of acid-activated bentonites from the Santa Elena Peninsula, Ecuador. *Australian Institute of Mining and Metallurgy*, 9th International Congress of Applied Mineralogy, International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2008

[17]. Perugachi R. Modificación a nivel nanomolecular de las arcillas provenientes de la PSE, XI Encuentro de Química Inorgánica, Valparaíso-Chile, Enero, 2007

[18]. J. Lee and H Lee. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 85, 410-415, 2004

[19]. Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51, 1986

[20]. J. Madejova ad P. Komdel. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clay and Clay minerals*, 49 (5), 410-432, 2001

[21]. J. Madejova. FTIR technique in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31 (1) , 1-10, 2003

[22]. L.Baquerizo, C. Perugachi, C. Paredes, P. Tripaldi, A. Rigail. Relación Estructura, Propiedades mecánicas y de barrera en nanocompuestos de epóxica / poliamida / nanoarcilla. *Revista Tecnológica ESPOL*. 21, 1, 115-121, 2008

[23]. R. Shah, D Paul Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 47, 4075-4084, 2006

[24]. L Pinheiro, M Chinelatto, S. Canevarolo. Evaluation of Phillips and Ziegler-Natta high-density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distribution function analysis. *Polymer Degradation and Stability* 91(10), 2324-2332, 2006

[25]. R. Barbosa, T. Alves, E Araujo, T Melo, G. Camino, A Fina, E Ito. Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analytical Calorimetry*, 115, 627-634, 2014

[26]. D. Eckel, M Balogh, P Fasulo, W. Rodger. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* 93, 1110-1117, 2004

[27]. J- Lee, D Jung, C Hong, K Rhee, S. Advani. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *Composite Science and Technology*. 65, 1996-2002, 2005

[28]. Y. Lei, Q. Wu, C. Clemons. Preparation and Properties of Recycled HDPE/Clay hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3065-3063, 2007

[29]. M. Zanetti, P Bracco, L. Costa. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 85, 657-665, 2004

[30]. Y. Lee, C. Park, M. Sain, M. Kontopoulou, W. Zheng. Effects of clay dispersion and content on the rheological, mechanical properties, and flame retardance of HDPE/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1993-1999, 2007

[31]. A. Pegoretti, A. Dorigato, A Penati. Tensile mechanical respond of polyethylene-clay nanocomposites eXPRESS *Polymer letters*, 1 (3), 123-131, 2007