

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

***Investigación de la mejora de las
propiedades mecánicas y térmicas de
polipropileno con nanoarcillas para la
fabricación de fibras***

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
José Javier Pascual Bernabéu

Dirigida por:
Dr. Jaime Gisbert Payá
Dr. David García Sanoguera

Alcoy, septiembre de 2015



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

*Investigación de la mejora de las
propiedades mecánicas y térmicas de
polipropileno con nanoarcillas para la
fabricación de fibras*

Memoria presentada por:

JOSÉ JAVIER PASCUAL BERNABEU

Para optar al grado de doctor

Alcoy, septiembre de 2015

INDICE

AGRADECIMIENTOS	8
RESUMEN.....	9
RESUM.....	10
ABSTRACT	11
GLOSARIO/ABREVIATURAS	12
I. INTRODUCCIÓN	13
1. Nanotecnología en el sector textil.....	15
1.1. Nuevos desarrollos en tecnología textil.....	16
2. Fibras de polipropileno.	22
2.1. Estructura de polímeros de polipropileno.	22
2.2. Obtención de polímeros de polipropileno.	24
2.3. Características generales del polipropileno.....	27
2.4. Transformación y aditivos de polipropileno.	28
2.5. Sectores de aplicación de polímeros de polipropileno.	33
2.6. Consumos de polímeros de polipropileno	39
3. Nanocompuestos base arcilla.	44
3.1. Estructura de las nanoarcillas.	44
3.2. Organoarcillas y nanocomposites.	45
3.3. Propiedades que aportan las nanoarcillas.....	46
3.4. Obtención de nanoarcillas modificadas	46
4. Sistemas de compatibilización.....	48
4.1. Finalidad de la incorporación de agentes compatibilizantes.....	48
4.2. Tipos de agentes compatibilizantes.....	49
5. Obtención de fibras de polipropileno.	53
5.1. Aspectos generales del proceso de extrusión por fusión.	53

5.2.	Etapas del proceso de extrusión por fusión.....	55
5.3.	Clasificación de los procesos de hilatura por fusión.....	57
II.	OBJETIVOS Y PLANIFICACION	61
1.	Objetivos.	63
2.	Planificación.....	64
2.1.	Optimización de las condiciones de mezclado de compuestos PP-nanoarcilla.....	64
2.2.	Optimización de la cantidad de agente compatibilizante en compuestos PP-nanoarcilla.....	66
2.3.	Optimización de la cantidad de nanoarcilla en compuestos PP-nanoarcilla.....	68
2.4.	Optimización del proceso de hilatura y caracterización de fibras compuestas PP-nanoarcilla.....	69
III.	EXPERIMENTAL	71
1.	Materiales.	73
1.1.	Polipropileno.....	73
1.2.	Nanoarcilla.	74
1.3.	Compatibilizante.....	75
1.4.	Estabilizante térmico.	76
1.5.	Aceite de ensimaje.....	76
1.6.	Aceite de texturizado.....	77
2.	Métodos y procedimientos.....	78
2.1.	Mezclado de componentes.....	78
2.2.	Inyección de mezclas de polipropileno con nanoarcillas.....	79
2.3.	Extrusión de fibras mediante fusión.....	80
2.4.	Equipo de texturizado por aire.....	85
2.5.	Obtención de estructuras textiles.....	89
3.	Técnicas experimentales y ensayos de caracterización.....	92
3.1.	Técnicas experimentales.....	92
3.2.	Ensayos de caracterización.....	100
IV.	RESULTADOS Y DISCUSION	111
1.	Optimización de las condiciones de mezclado de compuestos PP-nanoarcilla... ..	113
1.1.	Ensayos previos.....	113

1.2.	Influencia de la velocidad de giro de los husillos de extrusión.	124
1.3.	Efecto de la presencia de aditivos de estabilización de proceso.....	155
1.4.	Conclusiones parciales.....	172
2.	Optimización de la cantidad de agente compatibilizante en compuestos PP-nanoarcilla.....	178
2.1.	Caracterización de la dispersión de nanoarcilla en composites PP-NC en función del ratio NC:MAH.	178
2.2.	Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-nanoarcilla en función del ratio NC:MAH.	191
2.3.	Caracterización del comportamiento mecánico de composites PP-nanoarcilla en función del ratio NC:MAH.	195
2.4.	Conclusiones parciales.....	201
3.	Optimización de la cantidad de nanoarcilla en compuestos PP-nanoarcilla.....	203
3.1.	Caracterización de la dispersión de nanoarcilla en composites PP-NC.	203
3.2.	Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-nanoarcilla en función del contenido en nanoarcilla.....	215
3.3.	Caracterización del comportamiento mecánico de composites PP-nanoarcilla en función del contenido en nanoarcillas.....	219
3.4.	Conclusiones parciales.....	225
4.	Optimización del proceso de hilatura y caracterización de fibras compuestas PP-nanoarcillas.....	226
4.1.	Ensayos previos.....	226
4.2.	Optimización de las condiciones del proceso de hilatura.	240
4.3.	Texturizado.....	243
4.4.	Caracterización mecánica de fibras de composite PP-nanoarcilla.	245
4.5.	Caracterización mecánica y térmica de tejidos	253
4.6.	Conclusiones parciales.....	261
V.	CONCLUSIONES	263
VI.	LINEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	271
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	275
VIII.	APENDICES	283

A mis padres y a mis hijos

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Jaime Gisbert y al Dr. David García por su magnífica labor como directores de este trabajo y por la paciencia que han demostrado.

A todos mis compañeros del Grupo de I+D de Nanotecnología y Fibras Técnicas de AITEX por su inestimable apoyo.

A AITEX y en especial a las Áreas de Proyectos y de Laboratorios, por la aportación de material, instalaciones y equipos que han hecho posible este trabajo.

A la Universidad Politécnica de Valencia y en especial al Dr. Rafael Balart Gimeno y a la Dra. María Ángeles Bonet Aracil por sus consejos y utilización de sus instalaciones y equipos.

A todas aquellas personas que ha hecho posible este trabajo.

«Investigación de la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas de polipropileno con nanoarcillas para la fabricación de fibras»

Resumen

En los últimos años se ha producido un incremento apreciable en el empleo de las nanotecnologías en diferentes campos de la ciencia. Con el empleo de nanopartículas en el seno de matrices poliméricas es posible conseguir interesantes funcionalidades (buen comportamiento al fuego, carácter antibacteriano, mejora en las propiedades mecánicas, durabilidad, ...) con el empleo de cantidades relativamente pequeñas.

Con los importantes retos a los que se enfrenta el sector textil, el desarrollo de fibras multifuncionales y de altas prestaciones puede experimentar un punto de partida para definir elementos diferenciadores que aporten alto valor añadido al sector, permitiendo acceder de forma favorable a los mercados internacionales. El empleo de nanopartículas en el sector de los materiales plásticos y compuestos ha experimentado un auge de gran magnitud debido a las interesantes posibilidades que ofrecen por su gran relación área-volumen. El sector textil, de hilaturas sintéticas está muy vinculado al sector de los materiales poliméricos, compartiendo, en muchas ocasiones, las materias primas.

Dada la naturaleza de las fibras textiles, con elementos de elevado ratio L/D, y dada la particularidad de las nanoarcillas, en el presente trabajo se ha planteado la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas de fibras convencionales de polipropileno mediante el empleo de nanoarcillas modificadas para incrementar las posibilidades técnicas de estas fibras mediante procesos convencionales de hilatura por fusión. Para ello, se ha estudiado el proceso de mezclado del polipropileno con nanoarcillas modificadas mediante procesos de extrusión y se ha cuantificado la interacción entre la matriz de PP y las nanoarcillas mediante el empleo de agentes compatibilizantes, se han estudiado los fenómenos de dispersión, intercalación y exfoliación de las nanoarcillas en la matriz de polipropileno mediante el empleo de técnicas de microscopía y posterior evaluación macroscópica de las propiedades mecánicas en función de los ratios de compatibilizante y la cantidad de nanoarcilla incorporada.

Por último, se han optimizado las condiciones de procesado de las fibras de polipropileno modificadas mediante el proceso de hilatura por fusión partiendo de las formulaciones previamente optimizadas y cuantificando sus características mecánicas y térmicas en forma de estructuras textiles planas.

«Investigació de la millora de les propietats mecàniques i tèrmiques de polipropilè amb nanoargiles per a la fabricació de fibres»

Resum

En els últims anys s'ha produït un increment apreciable en l'ús de les nanotecnologies en diferents camps de la ciència. Amb l'ús de nanopartícules en el si de matrius polimèriques és possible aconseguir interessants funcionalitats (bon comportament al foc, caràcter antibacterià, millora en les propietats mecàniques, durabilitat, ...) amb l'ús de quantitats relativament petites.

Amb els importants reptes als quals s'enfronta el sector tèxtil, el desenvolupament de fibres multifuncionals i d'altres prestacions pot experimentar un punt de partida per definir elements diferenciadors que aportin alt valor afegit al sector, permetent accedir de forma favorable als mercats internacionals. L'ús de nanopartícules en el sector dels materials plàstics i compostos ha experimentat un auge de gran magnitud a causa de les interessants possibilitats que ofereixen per la seva gran relació àrea-volum. El sector tèxtil, de filatures sintètiques està molt vinculat al sector dels materials polimèrics, compartint, en moltes ocasions, les matèries primeres.

Donada la naturalesa de les fibres tèxtils, amb elements d'elevat ràtio L / D , i donada la particularitat de les nanoargiles, en el present treball s'ha plantejat la millora de les propietats mecàniques i tèrmiques de fibres convencionals de polipropilè mitjançant l'ús de nanoargiles modificades per incrementar les possibilitats tècniques d'aquestes fibres mitjançant processos convencionals de filatura per fusió. Per a això, s'ha estudiat el procés de barreja del polipropilè amb nanoargiles modificades mitjançant processos d'extrusió i s'ha quantificat la interacció entre la matriu de PP i les nanoargiles mitjançant l'ús d'agents compatibilizants, s'han estudiat els fenòmens de dispersió, intercalació i exfoliació de les nanoargiles en la matriu de polipropilè mitjançant l'ús de tècniques de microscòpia i posterior avaluació macroscòpica de les propietats mecàniques en funció de les ràtios de compatibilizante i la quantitat de nanoargila incorporada.

Finalment, s'han optimitzat les condicions de processament de les fibres de polipropilè modificades mitjançant el procés de filatura per fusió partint de les formulacions prèviament optimitzades i quantificant les seves característiques mecàniques i tèrmiques en forma d'estructures tèxtils planes.

«Research on improved mechanical and thermal properties of polypropylene with nanoclays for the manufacture of fibers»

Abstract

In recent years there has been a noticeable increase in the use of nanotechnology in different fields of science. With the use of nanoparticles within polymer matrices can be obtained interesting features (good fire behavior, antibacterial properties, improved mechanical properties, durability, ...) with the use of relatively small amounts.

With the important challenges facing the textile sector, the development of multifunctional and high performance fibers may experience a starting point for defining differentiators that provide added value to the sector, allowing a favorable access to international markets. The use of nanoparticles in the field of plastics and composite materials has boomed at large scale because of the great possibilities offered by their large area-volume ratio. Synthetic yarn spinning sector is closely linked to polymeric materials sector sharing, in many cases, raw materials.

Given the nature of the fibers with elements of high L/D ratio, and the particularity of nanoclays in this paper has raised the improvement of the mechanical and thermal properties of conventional polypropylene fibers through the use of modified nanoclays to increase technical possibilities of these fibers by conventional melt spinning processes. With this purpose mixing of modified nanoclays with polypropylene have been studied by extrusion processes and quantified the interaction between PP matrix and nanoclays by employing compatibilizing agents, studying dispersion, intercalation and exfoliation phenomena of nanoclays in the polypropylene matrix by using microscopy techniques and subsequent macroscopic evaluation of mechanical properties depending on the ratios of the amount of compatibilizer and nanoclay added.

Finally, processing conditions of modified polypropylene fibers have been optimized by melt spinning process based on the previously optimized formulations, quantifying their mechanical and thermal characteristics as flat textile structures.

Glosario/Abreviaturas

CLTE.- Coeficiente de expansión térmica lineal
CLOISITE 20A. - Grado de montmorillonita modificada utilizada
DSC. - Calorimetría Diferencial de Barrido
FOY. - Hilo completamente orientado
HDT. - Temperatura de deformación bajo carga
HTY. - Hilos de alta tenacidad
LOI. - Índice Límite de Oxígeno
LOY. - Hilo de baja orientación
MAH. - Polímero de injerto de polipropileno y anhídrido maleico.
MFI/MFR. - Índice de fluidez
MMT. - Montmorillonita
MOPLen HP561S. - Grado de polipropileno homopolímero utilizado
MOY. - Hilo de orientación media
NC. - Nanoarcilla
NCP. - Nanocomposite
PA. - Poliamida
PBT. - Polibutilen tereftalato
PET. - Polietilen tereftalato
POY. - Hilo parcialmente orientado
PP. - Polipropileno
PPgMA. - Polímero de injerto de polipropileno y anhídrido maleico.
PTT. - Polítrimetilen tereftalato
Ratio L/D. - Relación entre la longitud y el diámetro de un capilar.
TEM. - Microscopia Electrónica de Transmisión
TGA. - Análisis Termogravimétrico
VST. - Temperatura de reblandecimiento Vicat
XRD. - Difracción de Rayos X

I. INTRODUCCIÓN

1. Nanotecnología en el sector textil.

La nanotecnología es un fenómeno global, en el que actualmente se está investigando y se están haciendo descubrimientos en todo el mundo. Sin duda, toda la ciencia de los materiales se verá afectada por la nanotecnología en diferentes magnitudes, y en algunas áreas, como la de los materiales poliméricos, las tecnologías de la información y las de generación y distribución de energía tendrán aportaciones espectaculares a corto y medio plazo.

Actualmente, se están comercializando (o pueden hacerlo en los próximos años) aplicaciones de la nanotecnología en áreas como la aplicación de fármacos, energía solar (fotovoltaica o producción directa de hidrógeno), baterías, compuestos que contienen nanotubos, compuestos de nanopartículas, catalizadores (en varias aplicaciones), recubrimientos (extra duros o con propiedades nuevas), aleaciones (acero o las utilizadas en prótesis), implantes que favorecen el crecimiento celular, aislamiento (térmico y eléctrico), sensores, etc.

El prefijo “nano” proviene de la palabra griega nanos que significa enano. Un nanómetro equivale a la mil millonésima parte de un metro que es alrededor de 100.000 veces más pequeño que el diámetro de un cabello.

El cometido de la nanotecnología se centra en la manipulación de átomos, moléculas y partículas de tamaño “nano” de forma precisa y controlada con el fin de construir materiales con nuevas estructuras y propiedades novedosas.

La base de la nanotecnología es el ensamblaje atómico con el objeto de que los materiales resultantes posean menos defectos y mayor calidad. Cuando un material se divide en partículas de pequeño tamaño dichas partículas individuales muestran propiedades inesperadas, diferentes de las que posee el material inicial (las propiedades de los primeros están gobernadas por la mecánica cuántica, mientras que los materiales lo están por la mecánica clásica).

Por ejemplo, los materiales cerámicos que son normalmente frágiles y quebradizos, se pueden convertir fácilmente en deformables cuando el tamaño del grano se reduce a escala nanométrica.

1.1. Nuevos desarrollos en tecnología textil.

La nanotecnología tiene aplicación en la industria textil para mejorar sus prestaciones o para crear funciones novedosas sobre los materiales textiles. En la actualidad los objetivos se centran en utilizar sustancias a escala “nano” y generar nanoestructuras principalmente durante la fabricación de las materias primas (fibras) y en las operaciones de acabado.

El uso de la nanotecnología está permitiendo potenciar el desarrollo de los textiles multifuncionales. Por ejemplo, la tecnología de plasma se está utilizando para modificar las capas superficiales de espesor nanométrico, aportando propiedades nuevas como bactericida, fungicida y repelente al agua. Otras áreas de interés de los “nanocoatings-nanorecubrimientos” incluyen la mejora de la resistencia frente al calor, ropa de trabajo mecánicamente resistente, protección balística, sensores y camuflaje.

La nanotecnología está relacionada con el textil en muchos otros campos de aplicación entre los que destacan:

La optimización de membranas para laminados impermeables utilizados para ropa de protección, así como en la obtención de membranas antiestáticas para protección frente al mal tiempo y a las descargas electrostáticas. [1]

Las “nanopartículas” se están utilizando para mejorar el control de la liberación de fragancias, biocidas y antifúngicos sobre los tejidos, así como para prevenir el crecimiento de bacterias mediante la liberación de agentes bacterioestáticos o también para la absorción de olores. [2]

La obtención de nuevas fibras con una capacidad de absorción de la humedad mejorada, en aquellas fibras que intrínsecamente carecen de esta propiedad (fibras sintéticas) mediante la superposición de un número elevado de “nanocapas” capaces de retener la humedad. “Kanebo Spinning Corp of Japan” y “Toray Industries” han obtenido hilo de poliéster y poliamida con una capacidad 30 veces superior de absorber la humedad. [3]

Para mejorar las opciones “estéticas” como por ejemplo en la obtención de fibras luminiscentes por la superposición de nanofibras con diferentes índices de refracción, generando una visión diferente en función del punto de vista del observador o del ángulo en que la luz incida sobre la fibra. “Teijin Fibres Ltd of Japan” ha desarrollado nanofibras de poliéster de 700 nm de diámetro “Nanofront ©”. [4]

También se puede emplear la nanotecnología para obtener materiales más ligeros y resistentes mediante el empleo de nanofibras en la hilatura (nanotubos de carbono), con una resistencia 15 veces superior a la de las fibras de aramida actuales. [5]

Las aplicaciones potenciales de nanotubos de carbono no solo incluyen la obtención de composites fibra-polímero de peso reducido, sino también se pueden utilizar para chalecos antibalas, o para sistemas de almacenamiento de energía embebidos en los tejidos capaces de suministrar energía a determinados dispositivos electrónicos, o en campos más específicos como la fabricación de raquetas de tenis. [6]

Crear, modificar y mejorar los textiles a escala molecular e incrementar su durabilidad y prestaciones más allá de lo que ofrecen los textiles en la actualidad es hoy posible gracias a la nanotecnología. Para continuar con esta tendencia favorable y generar valor a los productos textiles, la industria textil debe contribuir más a la investigación en nanotecnología y lo que es más importante, intensificar su colaboración con otras disciplinas.

Las necesidades cada vez más exigentes de los usuarios son las que llevan a la búsqueda y desarrollo de nuevas potencialidades a los textiles, de manera que son estas necesidades las fuerzas conductoras de los cambios tecnológicos.

Por ejemplo, se puede ofrecer un mayor valor añadido en propiedades como:

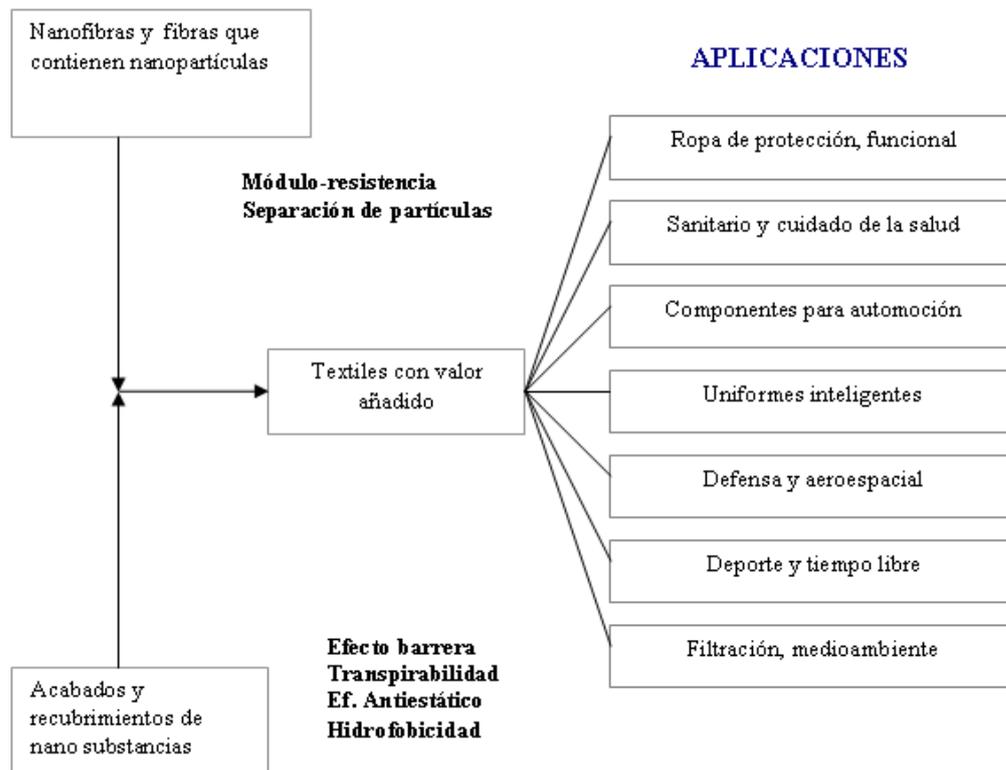
- “Hydrophobicity” - Hidrofobicidad.
- “Hydrophilicity” - Hidrofilidad.
- “Antimicrobial effect” - Efecto antimicrobiano.
- “Thermal barrier effect” - Efecto barrera térmica.
- “Electrostatic management” - Control de la electricidad estática.
- “Breathability” -Transpirabilidad.
- “Smart textiles” – Tejidos inteligentes.
- “Mechanical strength” - Resistencia mecánica.

A modo de ejemplo, las funciones que se pueden impartir a los textiles convencionales por la aplicación de la nanotecnología son:

- Dentro de la propia fibra: resistencia, mayor módulo.
- En la superficie de la fibra: hidro-repelencia.
- En la estructura de hilos y tejidos: permeabilidad y resistencia.
- En el recubrimiento o laminado: efecto barrera, confort.

Son muchas las aplicaciones que, basadas en el uso de la nanotecnología, pueden aplicarse a los textiles convencionales. La Tabla I-1 muestra las principales aplicaciones:

Tabla I-1 Aplicaciones de la nanotecnología al textil.



Algunas empresas que actualmente aplican la nanotecnología a los textiles junto a las citadas anteriormente son: Ciba Specialty Chemicals (línea de productos basada en el uso de nanopartículas para encapsular productos antibacterianos), Gunze Sangyo Inc. [7] (producción de nanotubos de carbono de múltiples barreras), Nanophase Technologies Corp [8]. (materiales nanocristalinos de óxidos metálicos y mezclas), Nano-Tex[9] (tecnología para adherir nanopartículas o nanofibras al algodón o fibras sintéticas), Nano-X [10] (aplicación de tecnología basada en el proceso sol-gel y nanopartículas, con aplicaciones en la protección textil) y Schoeller Textiles AG. [11] (aplicación de la nanotecnología para producir recubrimientos textiles repelentes al agua y a las impurezas, autoadhesivos y autolimpiables). 3XDry, Reflex, PCM, Nano Sphere.

1.1.1. Condicionantes económicos, técnicos y éticos.

Tanto en el campo de los textiles para el hogar, decoración e indumentaria como en aquellas áreas de aplicación más técnica, durante los próximos años cabe esperar la aparición de fibras que aporten nuevas funcionalidades, que sin duda revolucionará las posibilidades para desarrollar nuevos productos textiles.

La innovación surgirá tanto del desarrollo de nuevos materiales poliméricos como de modificar sus propiedades estructurales o morfológicas y de la funcionalización de los polímeros con nanoaditivos confiriéndoles nuevas prestaciones.

En el pasado los fabricantes de fibras priorizaban aspectos como la productividad. En la actualidad es el propio consumidor final quien plantea una necesidad llegando a definir las especificaciones funcionales requeridas por el producto final. La identificación de dichas necesidades define a los propios productos así como los procesos a aplicar. Las funciones que un textil “técnico o convencional” puede llegar a ofrecer son muy numerosas y podrían englobarse en cuatro grandes grupos. Funciones de protección, de intercambio, mecánicas y biológicas. En algunos casos y en función de la aplicación del producto final, los textiles pueden llegar a englobar varias funciones al mismo tiempo.

Tabla I-2 Propiedades de las fibras según la función que desempeñan

FUNCIÓN	PROPIEDAD
Mecánica	Resistencia
	Elasticidad
	Memoria de forma
	Refuerzo
De intercambio	Aislamiento y conductividad eléctrica
	Aislamiento y conductividad térmica
	Absorción y capilaridad
	Filtración
	Drenaje
	Impermeabilidad - permeabilidad
De protección	Térmica
	Frente al fuego (retardante a la llama)
	Mecánica
	Química
	Radiaciones electromagnéticas
	Otras radiaciones (IR, UV)
	Antiestática
NBQ – Nuclear, Bacteriológica-Química	
Biológica	Biocida
	Biocompatibilidad
	Biodegradación

En la actualidad podemos encontrar fibras con elevadas prestaciones (térmicas, mecánicas, ...), con funciones específicas, con determinadas características estructurales o clasificadas en función del origen de la materia prima utilizada (Tabla I-2).

La nanotecnología permite desarrollar nuevas fibras con funciones específicas mediante la incorporación de aditivos en la propia masa del fundido durante el proceso de hilatura por fusión o en etapas posteriores como el recubrimiento o acabado. Algunas de estas funciones son:

- Generación, almacenamiento y liberación de calor mediante la incorporación de encapsulados de cambio de fase. [12]
- Electroconductividad, mediante la incorporación de nanopartículas metálicas. [13]
- Bioactividad, mediante la aditivación de óxidos metálicos. [14]
- Propiedades de adsorción y desodorantes (carbón activo, liberación de fragancias, ...)
- Termo y fotocromismo, mediante la incorporación de nanopigmentos. [15]
- Resistencia mecánica, mediante el refuerzo con partículas carbonosas.
- Propiedades terapéuticas y saludables, por la incorporación de principios activos de liberación controlada (nanocápsulas). [16]

La obtención de nuevas funcionalidades sobre las fibras textiles convencionales por la aditivación de nanopartículas al polímero fundido está experimentando un gran auge. En el sector textil los nanomateriales más utilizados son los derivados del carbono (nanotubos y nanofibras de carbono), las partículas metálicas y sus derivados (óxidos metálicos) y los nanomateriales derivados del silicio.

La nanotecnología ofrece, como hemos podido ver, la posibilidad de dotar a los polímeros de nuevas funcionalidades y desde esta perspectiva se puede pensar en extrapolar estas propiedades a aquellas fibras sintéticas que se obtienen mediante la hilatura por fusión a partir de diferentes polímeros termoplásticos.

Esto permite pensar en que se pueda conferir a las fibras termoplásticas convencionales nuevas funcionalidades con la intención de que puedan competir con otras fibras técnicas, principalmente en prestaciones y lógicamente a menor precio.

Las fibras textiles termoplásticas ampliamente implantadas en los diferentes mercados textiles de indumentaria, hogar y/o decoración, podrán de esta manera buscar cuotas de mercado en aquellas aplicaciones en las que en la actualidad se están empleando específicamente fibras técnicas o “high tech”. Los polímeros termoplásticos más utilizados en la fabricación de fibras textiles son el polipropileno, el polietileno, la poliamida 6 y 6,6, el poliéster (PET) y otros como el politrimetiltereftalato (PTT) o el polibutilentereftalato (PBT) que se han convertido en verdaderos “comodities” y cuyas aplicaciones se encuentran bien consolidadas.

Las posibilidades que la aditivación de nanomateriales ofrece a este tipo de fibras son inmensas, dependiendo de la función específica que queramos impartirle y estando únicamente limitada por condicionantes técnicos en cuanto a posibilidades de la tecnología y/o prestaciones requeridas y de su viabilidad económica.

En la actualidad hay grupos de investigación trabajando en la posibilidad de teñir el polipropileno mediante la aplicación de la nanotecnología, ya que en la actualidad solo es viable la tintura en tonos muy pálidos mediante el uso de colorantes dispersos. [17]

Este ha sido uno de los principales motivos que ha llevado a realizar el presente trabajo, modificando el polipropileno con nanopartículas arcillosas con el fin de mejorar las prestaciones mecánicas y térmicas de las fibras obtenidas a partir de estos nanocompuestos y con la intención final de que puedan ser utilizadas en nuevos mercados ofreciendo prestaciones más allá de las ya conocidas para este tipo de fibras.

2. Fibras de polipropileno.

2.1. Estructura de polímeros de polipropileno.

El rápido crecimiento de la fabricación de PP en comparación con otros polímeros termoplásticos se ha visto animado en parte por los avances significativos en los desarrollos de procesos y catálisis y también por la combinación de propiedades “atractivas” que caracterizan a este polímero como, por ejemplo, su baja densidad, su temperatura de distorsión térmica superior a los 100 °C y su extraordinaria versatilidad en términos de propiedades, aplicaciones y reciclado, además de su bajo coste [18].

2.1.1. Reacción de polimerización básica.

El propileno se polimeriza mediante el uso de catalizadores organometálicos formando un polímero lineal de cadena flexible, tal y como se aprecia en la Figura I-1:

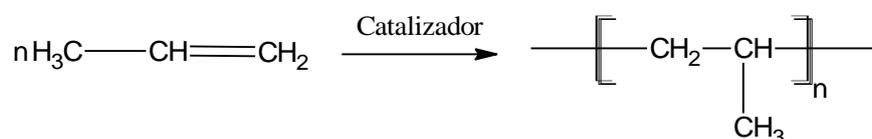


Figura I-1 Esquema básico de obtención de polipropileno por polimerización de propileno.

Como se discutirá más adelante, la polimerización del polipropileno se cataliza bien por el método Ziegler-Natta o por el catalizador metalocénico. En la polimerización Ziegler-Natta el propileno en forma de monómero accede a la reacción entre el metal y el átomo de carbono de dos formas: inserción cabeza-cola y cola-cabeza. La primera ocurre principalmente en la polimerización isotáctica [19; 20], mientras que la segunda ocurre en la catálisis a baja temperatura en presencia del catalizador $\text{VCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ [21]. Predominan las inserciones del tipo cabeza-cola en la cadena principal del polipropileno.

Según la posición que ocupen los grupos metilo en relación al plano delimitado por la cadena principal, podemos encontrar diferentes disposiciones [22]. Cuando todos los grupos metilo se disponen en el mismo lado del semiplano, se obtiene una estructura del tipo isotáctica. En caso de que los grupos metilo se dispongan de forma alterna en el mismo semiplano delimitado por la cadena principal, se obtiene una estructura del tipo sindiotáctica. Por el contrario, cuando la disposición de los grupos metilo es totalmente aleatoria, estamos ante un polímero sin tacticidad o atáctico. Este hecho

incide de forma notable en las características del polímero en tanto en cuanto, las estructuras isotácticas y sindiotácticas conducen a polímeros con cierto grado de cristalinidad. En la Figura I-2 se muestran de forma esquemática las diferentes posibilidades de ordenación en las cadenas de polipropileno en relación a su tacticidad.

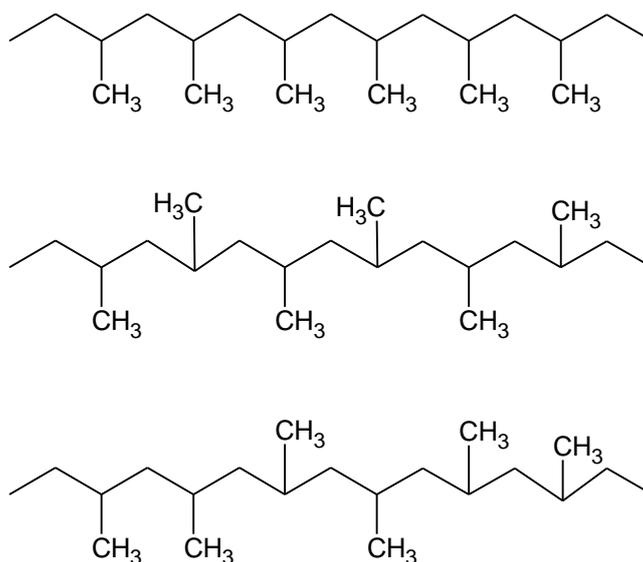


Figura I-2 Esquema del polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico

La cantidad relativa de estos tres tipos de polímeros depende en gran medida del tipo de catalizador y de su actividad. El catalizador de Ziegler-Natta generalmente posee centros activos para la inserción estereorregular y aleatoria [23; 24]. Los centros multiactivos en la superficie del catalizador inducen a diferentes tasas de crecimiento de la cadena durante la polimerización. Esto conduce a la obtención de una distribución de peso molecular relativamente amplia con catalizadores Ziegler-Natta. Por el contrario, los catalizadores metalocénicos, generalmente, dan lugar a polímeros con distribución de pesos moleculares estrecha y estereoregularidad alta.

Se cree que estos tipos de catalizadores poseen un centro activo único, o contienen una pequeña cantidad de otros centros activos [25; 26].

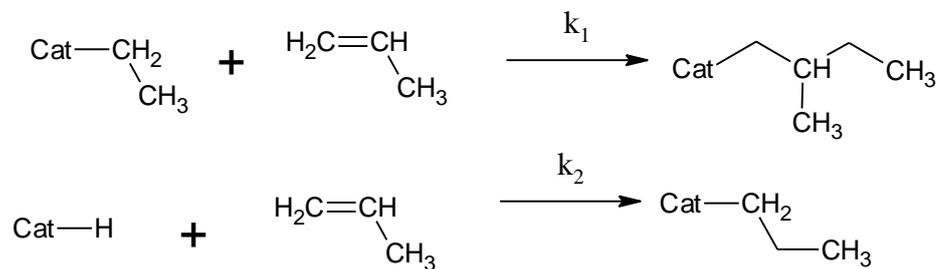
El polipropileno es un polímero blanco y semicristalino. Las resinas son generalmente sólidas y se utilizan en función de su índice de fluidez, que en el caso del polipropileno es más conocido como "Melt flow Rate" (MFR). Se producen a escala comercial los polímeros con índices de fluidez que van desde valores menores de 1 hasta más de 1.000. La mayoría de las fibras de polipropileno se fabrican con resinas de MFR entre 3 y 35.

2.2. Obtención de polímeros de polipropileno.

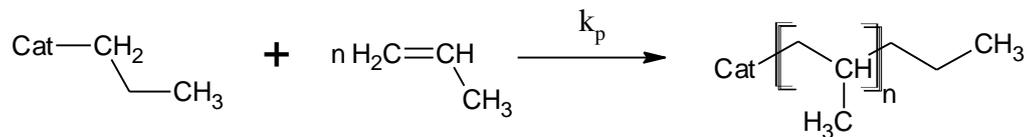
2.2.1. Mecanismo de la reacción.

El mecanismo para la polimerización catalítica del propileno se representa en la Figura I-3 y Figura I-4:

1.- Reacción de iniciación



2.- Reacción de crecimiento de la cadena



3.- Reacción de finalización tipo 1 y 2

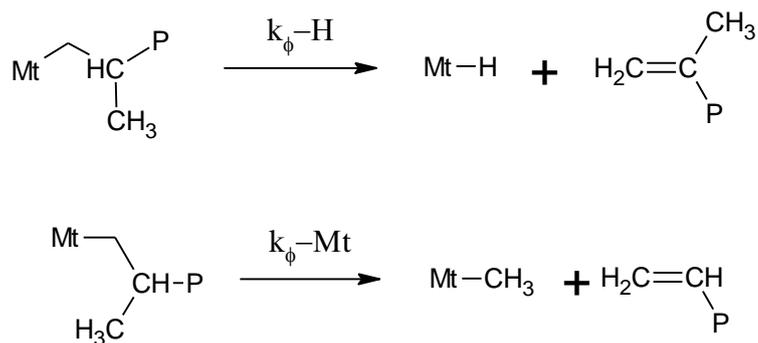


Figura I-3 Polimerización del polipropileno (Iniciación, crecimiento y finalización).

4.- Transferencia al monómero, al compuesto activo y al radical alquílico

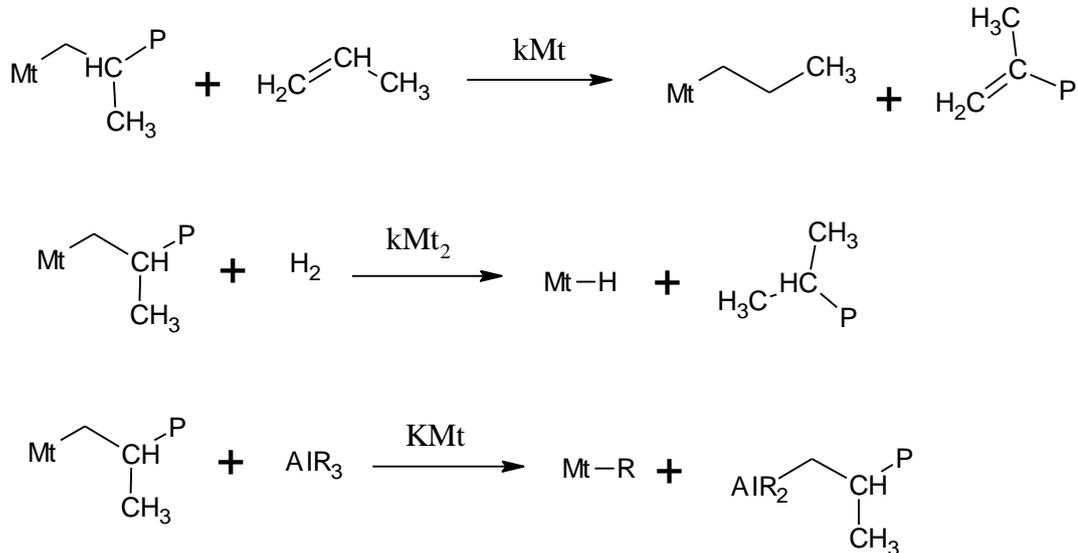


Figura I-4 Polimerización del polipropileno. (Etapas de transferencia).

*Donde [cat] es el catalizador, Mt el metal de transición y P la cadena de polímero.

Cuando una cadena de polímero detiene su crecimiento después de la transferencia, un centro activo es desocupado para permitir la formación de una nueva cadena de polímero. La transferencia de cadena por la eliminación del grupo β -H no es importante para la mayoría de los catalizadores Ziegler-Natta, pero es la mayor reacción de terminación de cadena para los catalizadores metalocénicos. La eliminación del grupo β -metilo no se produce en catálisis multifase, pero es el mecanismo de terminación de la cadena más importante para los catalizadores metalocénicos que contengan Cp_2MCl_2 -MAO, donde M es circonio (Zr) o hafnio (Hf). Con la adición de hidrógeno, la transferencia de cadena al monómero es la reacción principal de terminación para el sistema catalizador Ziegler-Natta. Así, el hidrógeno es el finalizador de cadena más eficaz, sin efecto sobre la distribución del peso molecular del polímero.

Algunos de los factores más importantes que afectan a la polimerización son:

- Tipo de catalizador y concentración.
- Concentración de monómero e hidrógeno.
- Temperatura y tiempo de polimerización.
- Medio de polimerización.

2.2.2. Sistemas catalizadores.

El crecimiento del polipropileno ha dependido en gran medida del desarrollo de catalizadores de su polimerización. Tras la invención de catalizador de Ziegler y Natta y la posterior introducción de los catalizadores metalocénicos se ha producido una mejora significativa en la eficiencia del catalizador y en la calidad del polímero. Una resina de polipropileno altamente estereoespecífica e isotáctica, se prefiere generalmente para fabricar fibras, películas y materiales compuestos de alto rendimiento. Los sistemas catalizadores Ziegler-Natta y metalocénicos cumplen con esta necesidad.

Catalizador Ziegler–Natta.

En 1953, Ziegler [27] empleó el catalizador aluminio trialkil- tetracloruro de titanio ($R_3Al-TiCl_4$) para preparar polipropileno estereo irregular. Más tarde, en 1954, Natta [28] refinó el catalizador de Ziegler con aluminio trialkil -titanio tricloruro ($R_3Al-TiCl_3$) catalizador y preparó con éxito polipropileno de alta estereorregularidad. El nuevo catalizador le ofreció al polipropileno utilidad práctica y esto condujo en 1957, a la construcción de la primera planta de producción de polipropileno en Italia Montecatini Co.

Desde su creación hace más de 50 años, el catalizador de Ziegler-Natta ha ido evolucionando. Los nuevos catalizadores son mucho más reactivos y producen polipropileno de elevada estereorregularidad. En la formulación Ziegler-Natta, Natta utilizó $AlEt_3$ para reducir el $TiCl_4$ para formar cristales de $TiCl_3$ que, a su vez, catalizan la reacción de polimerización para formar polipropileno isotáctico (90%). La siguiente generación de catalizadores Ziegler-Natta añadió una base de Lewis y se aumentó la reactividad cuatro o cinco veces. La preparación de polipropileno se simplificó enormemente con este catalizador, mediante la eliminación del polímero atáctico y residuos de catalizador.

Catalizadores metalocénicos

En la década de los 80, Sinn et al. [29], Ewen [30; 31], Kaminsky [32; 33] y otros [34] informaron que utilizando metilaluminiooxano (MAO) como activador del catalizador, determinados complejos metaloceno no sólo constituían un catalizador de polimerización muy activo, sino que también daba como resultado la obtención de polipropileno altamente isotáctico o sindiotáctico. Albizzati et al. [35] en Montell Co. desarrolló un catalizador sólido que contenía dicloruro de magnesio activo que estaba apoyado en el tetracloruro de titanio y un éter donador de electrones como el 2,2-diisobutyl propano-1 ,3-dimetoxi. La nueva formulación dotaba al catalizador de actividad y estereoregularidad muy alta sin la adición de un compuesto donante de electrones. Los compuestos de metaloceno poseen emplazamientos únicos, activos que

muestran fuerte selectividad para la conformación estérica del monómero. Así, los compuestos de metales de transición como el titanio (Ti), circonio (Zr), y de hafnio (Hf) han sido ampliamente investigados [36]. Esta nueva clase de catalizadores soportados se conoce como catalizadores metalocénicos.

2.3. Características generales del polipropileno.

En la Tabla I-3 se muestran las propiedades físicas del polipropileno que no varían significativamente con el índice de fluidez o MFR. Los datos han sido extraídos de diversos folletos comerciales y deberán tomarse como valores aproximados.

Tabla I-3 Propiedades físicas del polipropileno

Propiedades Físicas	Valores Típicos
Ganancia de humedad	< 0,1 %
Índice de refracción n_D	1,49
Conductividad térmica (20 °C)	0,14-0,22 W.m/°K
Coefficiente lineal de expansión térmica (20-60 °C)	100 10^{-6} °C ⁻¹
Calor de fusión	21 cal/gr
Calor específico	0,46 cal/gr.°C
Densidad del fundido a 180 °C	0,769 gr/cc
Calor de combustión	10.725 Kcal/Kg
Índice de oxígeno	17,4
Rango temperatura de descomposición	328 – 410 °C
Constante dieléctrica (20-80 °C)	2,25 kHz
Factor de disipación (10^2 – 10^6 Hz)	< 0,0002 %
Resistividad volumétrica específica	> 10^{16} Ω.cm

En general el PP puede considerarse químicamente inerte dada su estructura estable, lo que le otorga buenas propiedades de resistencia química, excepto frente a hidrocarburos aromáticos a elevada temperatura y compuestos halogenados. Es resistente a la mayoría de compuestos inorgánicos excepto al ácido nítrico y sulfúrico. Por otra parte, el PP no es adecuado para utilizarlo con disolventes orgánicos (hinchamiento). Estas propiedades, junto con su resistencia al agua, baja densidad y buena relación precio/propiedades otorgan al PP gran importancia a nivel industrial.

2.4. Transformación y aditivos de polipropileno.

2.4.1. Aditivos para la preparación de fibras.

El polipropileno no es muy estable a su temperatura de fusión y se degrada a temperatura ambiente, sobre todo en presencia de luz UV. No es teñible por lo que su coloración requiere la adición de pigmentos. Por lo tanto, la preparación de fibras de polipropileno requiere la adición de estabilizantes para permitir su procesado y la adición de pigmentos para proporcionar el color. Los aditivos para modificar la resina son esenciales para la obtención de fibras de polipropileno. Por lo tanto, el uso de aditivos es de vital importancia en el diseño de una amplia variedad de propiedades en las fibras finales.

2.4.2. Estabilizantes.

Degradación de fibras no estabilizadas

Una vez preparado, el polipropileno es inestable al calor y la luz. A las altas temperaturas requeridas para fundir la resina para la extrusión de fibra, el peso molecular del polímero y la viscosidad cambian, creando dificultades de procesamiento. Durante la extrusión se producen reacciones que dan lugar a grupos que contienen oxígeno que pasan a formar parte del polímero [37]. Como fibra, el polipropileno no estabilizado es muy susceptible al deterioro iniciado por la luz del sol. Su exposición a la intemperie produce una fuerte caída en la elongación de las fibras, junto con un aumento de los grupos que contienen oxígeno.

El aumento de la concentración de oxígeno aumenta el deterioro de las propiedades físicas de las fibras, pero éste no está necesariamente relacionado con el aumento de concentración de oxígeno. Otros factores como la orientación de las fibras y las condiciones de procesado, principalmente la temperatura, pueden afectar el ritmo de deterioro [38]. La reducción de la elongación producida por la exposición a la luz UV es menor para una fibra altamente orientada porque la reacción de fotooxidación inicialmente se limita a la superficie de la fibra. En la reacción de fotooxidación se forman grietas en la capa superficial [39]. El estirado en frío de la fibra produce una degradación más rápida, pero no forma grietas superficiales. La humectabilidad de la fibra también aumenta con su exposición a la luz UV lo que constituye otro indicio de la formación de enlaces de oxígeno de la superficie.

Para evitar o al menos reducir el deterioro de la fibra de polipropileno, se utiliza la aditivación de estabilizantes. Es usual clasificarlos [40]:

- “Radical terminadores” que reaccionan con los radicales del polímero activo para formar productos inocuos.
- Peróxidos que reaccionan para formar productos inocuos.
- Absorbedores UV que absorban preferentemente la energía UV (un mecanismo no muy eficaz en secciones delgadas, como las fibras).
- Reductores de energía que reaccionan con el polipropileno activado para evitar su descomposición, degradándose posteriormente en productos inocuos.

Como la mayoría de los estabilizantes reaccionan de más de una forma y en diferentes combinaciones para preparar la fibra de polipropileno estabilizada, éstos materiales es mejor tratarlos de acuerdo con la función que realizan en lugar de por el mecanismo mediante el cual actúan. En la fabricación de fibras, los estabilizantes se añaden al polipropileno para:

- Proporcionar estabilidad durante la extrusión del fundido.
- Proporcionar estabilidad térmica a las temperaturas normales de trabajo.
- Proporcionar estabilidad a la exposición a la luz ultravioleta (luz solar).

El grado en que estos estabilizantes logran sus objetivos sin la introducción de otros efectos desagradables tales como el amarilleamiento, determina el valor de la fibra resultante.

Estabilidad del fundido durante el proceso de extrusión.

El control del proceso de extrusión de fibras, requiere de un control exhaustivo de la viscosidad del polímero. Debido a que el polipropileno no estabilizado se degrada en su punto de fusión, se utilizan los estabilizantes para evitar grandes cambios no controlados. La oxidación de los polímeros se inhibe utilizando aditivos que contienen grupos fenólicos, los cuales reaccionan con los radicales y luego se desactivan por la combinación. Algunos compuestos comerciales se engloban bajo los nombres Irganox 1010®, Topanol CA®, Ionox 330® ó Goodrite 3114®.

Existen numerosas formulaciones de antioxidantes y estabilizadores de proceso en la literatura [41-43]. Algunos aditivos como los peróxidos, se comportan de manera sinérgica con los antioxidantes para ayudar a estabilizar polipropileno durante su fusión. Compuestos como el dilauril-tiodipropionato (DLTDP) o diestearil-tiodipropionato

(DSTDP) ayudan a los estabilizantes a controlar la estabilidad del fundido. La adición de fosfitos como el trilauril fosfito y el tris-nonilfenil fosfito (TNPP) también ayudan a controlar el flujo durante la fusión.

Estabilidad térmica a largo plazo.

Para generar fibras, se requiere la estabilidad del polímero en el rango de la temperatura de fusión. Sin embargo, esa estabilización no siempre da lugar a fibras térmicamente estables a las temperaturas normales de uso final. Ya que el polipropileno posee unas características excelentes de resistencia química, ha habido interés en utilizarlo para la filtración, a veces a altas temperaturas. El uso de antioxidantes como DSTDP o fosfitos, mejora su estabilidad térmica a largo plazo.

Estabilidad UV.

La sensibilidad del polipropileno al calor y la luz se magnifica en las fibras por las condiciones de procesado, ya que la etapa de estirado aumenta el potencial de oxidación de los polímeros [37], que inicia la etapa de la degradación. Los esfuerzos para estabilizar las fibras de polipropileno frente a la luz UV han involucrado el uso de absorbentes de rayos ultravioleta, agentes de transferencia de energía, y, desde la década de 1980, los HALS (hindered amine light stabilizers). El negro de carbono es un buen estabilizante para las poliolefinas, pero tiene limitada su utilidad a menos que se desee una fibra negra.

2.4.3. Pigmentos.

Debido a que el polipropileno no contiene grupos polares, no contiene “sitios/anclajes” capaces de reaccionar de forma permanente con las moléculas de colorante. Debido a que los monómeros que contienen grupos polares reaccionan con los catalizadores utilizados para la fabricación del polipropileno, hasta ahora ha sido difícil incorporar “anclajes” durante la polimerización. Por lo tanto, la tintura de las fibras de polipropileno se ha logrado mediante la modificación del polipropileno, durante el proceso de fabricación o mediante la adición de pigmentos.

La mayoría de productos coloreados de polipropileno se fabrican por la adición de pigmentos a la resina antes de la extrusión. Los pigmentos se seleccionan en función de los siguientes requisitos:

- Aptitud para la transformación de fibra.
- Criterios de estabilidad del producto.
- Interacción con algunos aditivos.
- Requisitos de color.
- Costes.

Requisitos del procesado de la fibra.

Las fibras de polipropileno coloreadas se obtienen al mezclar los polímeros y los pigmentos de manera que las partículas de color se dispersen en la matriz polimérica. Esto es necesario para optimizar el rendimiento del color y para evitar problemas durante la hilatura y el estirado, ya que las partículas de pigmento pueden formar grandes agregados e interrumpir el proceso productivo.

Para lograr esta dispersión se utilizan pigmentos previamente dispersados en matrices poliméricas con elevadas concentraciones de pigmentos (25-50%); son los denominados “masterbatch” de color.

2.4.4. Modificadores de tintura.

Aunque la técnica de tintura de las fibras de polipropileno es mediante la adición de pigmentos antes del proceso de hilatura, ésta, todavía tiene varias desventajas.

- Este método solo es adecuado para la fabricación a gran escala.
- No es flexible para cambiar el colorido.
- No permite ajustar y cambiar el color durante la tejeduría.

El método de pigmentación limita la diversidad de los tipos de tejidos y no satisface las demandas de los clientes. Los métodos para modificar el polipropileno desarrollados durante años, [44; 45] se clasifican como:

- Copolimerización con otros monómeros (etileno-aminoalquil acrilato) [46].
- Injerto de anclajes de tintura en polipropileno isotáctico (polieteraminas) [47].
- Aditivando polímeros teñibles previamente a la hilatura (propilmetacrilato epoxy).

- Añadiendo filamentos teñibles durante el procesado de la fibra (algodón, acrílico).
- Disolviendo o dispersando aditivos de bajo peso molecular en el polímero fundido.
- Tratando o modificando la superficie de los filamentos después de la extrusión.
- Aditivando compuestos halogenados (bromuro de amonio) [48].
- Nanocomposites (nanoarcillas) [49].

2.4.5. Retardantes a la llama.

Las fibras de polipropileno por sí mismas no prenden con facilidad. Cuando se exponen a una llama, se encogen, funden, y se alejan de la llama, pasando la mayoría de los requisitos exigidos en forma de tejido. Las mezclas de óxido de antimonio y ciertos materiales halogenados como el óxido de decabromodifenilo han proporcionado los mejores comportamientos retardantes a la llama. La degradación térmica del polipropileno se acelera cuando se mezcla con hidrocarburos clorados. Esto se ha explicado debido a un ataque en el átomo de hidrógeno terciario de polipropileno por los átomos de cloro que se forman durante la dehidrocloración de los hidrocarburos clorados [50].

2.4.6. Ensimajes sobre fibra.

Los aceites de ensimaje se suelen añadir como lubricantes o como agentes antiestáticos sobre la superficie de las fibras para facilitar su producción y posterior procesado. Los ensimajes son aceites minerales de bajo peso molecular que se disuelven fácilmente en el polipropileno y que provocan el reblandecimiento de la superficie del polímero [51], especialmente a temperaturas altas. Dado que las fibras de polipropileno se producen en su forma coloreada, el ensimaje se mantiene como parte del producto final, debiendo considerarse no sólo como una ayuda a la transformación, sino también como un aditivo.

2.5. Sectores de aplicación de polímeros de polipropileno.

El polipropileno ha sido uno de los plásticos con mayor crecimiento en los últimos años y se prevé que su consumo continúe creciendo más que el de los otros grandes termoplásticos (PE, PS, PVC, PET). El PP se transforma mediante muchos procesos diferentes. Los más utilizados son:

- Moldeo por inyección de una gran diversidad de piezas, desde juguetes hasta parachoques de automóviles
- Moldeo por soplado de recipientes huecos como por ejemplo botellas o depósitos de combustible
- Termoformado de, por ejemplo, contenedores de alimentos. En particular se utiliza PP para aplicaciones que requieren resistencia a alta temperatura (microondas) o baja temperatura (congelados).
- Producción de fibras, tanto tejidas como no tejidas.
- Extrusión de perfiles, láminas y tubos.
- Producción de película o film, en particular:

Una gran parte de los grados de PP son aptos para contacto con alimentos y una minoría puede utilizarse en aplicaciones médicas o farmacéuticas. A partir de los procesos industriales se pueden preparar un sin fin de productos de polipropileno diferentes, cuyas propiedades varían según la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular), de su polidispersidad, de los comonomeros eventualmente incorporados, etc. Estas características básicas definen las propiedades mecánicas del material y sus aplicaciones finales. Por todo esto, la gran diversidad de productos producidos con esta poliolefina le permite tener aplicaciones tan variadas como:

- Componentes de automoción.
- Baldes, recipientes, botellas.
- Muebles.
- Juguetes.
- Películas para envases de alimentos.
- Fibras y filamentos.
- Bolsas y bolsones.
- Fondo de alfombras.
- Pañales, toallas higiénicas, ropa.

2.5.1. Aplicaciones en la industria de automoción.

El polipropileno y sus compuestos han encontrado nuevos campos de aplicación aportando confort visual y al tacto en los interiores de los habitáculos, estabilidad dimensional en los compartimentos del motor, prestaciones óptimas frente a los agentes climáticos y buena aptitud para recibir tratamientos decorativos de superficie (pinturas). Tan variados requerimientos primarios satisfechos por un solo material, han logrado posicionar al polipropileno como el plástico más importante de la ingeniería del automóvil en la actualidad.

El uso del polipropileno en aplicaciones textiles destaca en el recubrimiento de suelos en sus diferentes formas (artículos de pelo, moquetas, basamento de alfombras) pues significa el 70 % de la totalidad, en tanto que con polipropileno se fabrica el 20% de los recubrimientos de suelo fabricados con fibras sintéticas. En el campo de las telas no tejidas, incluidos los productos "spunbonded", el polipropileno acapara el 50% del área sanitaria e higiénica.

En orden decreciente y con importancia mucho menor se mencionan otras aplicaciones como tapicería, cortinas, mantas, ropa de cama y prendas de vestir.

La mejora en la estabilización a la luz ultravioleta amplía bastante el mercado de estas fibras en sectores tales como el de la tapicería del automóvil. Otras circunstancias pueden favorecer la penetración del polipropileno en nuevos, o hasta ahora limitados, campos de aplicación. Desde hace mucho tiempo se ha considerado que el PP podría incidir con fuerza en el campo de los hilos de baja densidad lineal. Actualmente estas expectativas son una realidad, pues ya se fabrican hilos con filamentos individuales de 1-2 dtex, con la consiguiente importancia en el sector de la indumentaria.

2.5.2. Textiles para el hogar.

No es extraño su uso en alfombras y moquetas puesto que su tacto es firme sin ser áspero; de su baja densidad se deriva un alto volumen de producto, la suciedad y las manchas no aceitosas se eliminan fácilmente con agua templada y detergente, su resiliencia hace que se recuperen bien de las pisadas y de las señales de los asientos de los muebles. Igualmente se comportan bien al uso, dado su aguante y su resistencia a la abrasión, lo cual es de gran importancia cuando es objeto de un uso continuado. La solidez del color contribuye también a que no desmerezca su aspecto con el paso del tiempo, y la poca generación de cargas electrostáticas hace que no atraigan la suciedad y evita el que las personas experimenten una descarga eléctrica cuando después de pisarlas tocan objetos metálicos [52].

El polipropileno es la más ligera, resistente y extensible de todas las fibras que se utilizan en la fabricación de mantas. También es la menos hidrófila y no encoge ni enfieltra casi nada durante el lavado. Con fibras de polipropileno se fabrican mantas de diferentes tipos, pesos y tamaños. Se comportan bien al fuego y son más ligeras que las mantas de la misma voluminosidad y espesor fabricadas con otras fibras. Al ser más resistentes resulta que admiten tratamientos de perchado más intensos que los que son posibles con la lana y otras fibras menos resistentes. Ello se traduce en mantas más voluminosas y cálidas, ya que se puede formar un pelo más levantado sin deterioro de la resistencia de la manta y sin que aumente la pérdida de fibra durante su uso.

La tapicería es un campo de aplicación de cierta importancia para las fibras de polipropileno. Esta fibra posee propiedades que le permiten competir con otras fibras; mencionar su ligereza, su buena resistencia a la abrasión, resistencia al enfieltramiento, resistencia al manchado, baja inflamabilidad, muy escasa absorción de agua, resistencia a microorganismos e insectos, con colores sólidos a la luz, al lavado y al frote.

Los tejidos de polipropileno para tapicería se lavan bien utilizando agua templada y detergentes sintéticos, debe evitarse la limpieza en seco, y se comportan muy bien al uso.

2.5.3. Aplicaciones sanitarias.

Un apartado muy importante en las aplicaciones de las fibras de PP es la fabricación de napas para usos higiénicos y sanitarios. El ligado se produce por el flujo del polímero sometido a la acción mecánica de un rodillo de calandrado a una temperatura alejada de la del punto de fusión. La superficie de ligado puede estimarse en un 15%. El éxito de estos productos se basa en que el equipo es compacto, la inversión mínima, menor consumo de energía. y nula la contaminación ambiental. Todo ello relacionado con las instalaciones tradicionales de ligado con resinas. El éxito del termoligado está estrechamente relacionado con el empleo de fibras de polipropileno. Primero por la simplicidad del proceso de ligado, dada la baja temperatura de fusión del polímero. También por el excelente comportamiento de los artículos en sus aplicaciones higiénicas y sanitarias (sequedad, suavidad, resistencia a la fatiga, aguante, ausencia de irritación de la piel, ausencia de vellosidad).

2.5.4. Geotextiles.

Puede decirse que los geotextiles son relativamente unos recién llegados a la industria de la construcción, pero con la particularidad de que disfrutan de un interés cada vez mayor por parte de los ingenieros de obras públicas y de los constructores. Se utilizan principalmente para estabilizar las primeras capas de las cimentaciones y para facilitar el drenaje.

Las propiedades intrínsecas del polipropileno lo hacen especialmente adecuado para estas aplicaciones. Se le transforma fácilmente en telas no tejidas, napas termoligadas, telas filtrantes y en fieltros de drenaje ligero de peso y resistentes. Por su baja tasa legal de humedad, las telas son ligeras y de fácil manejo. Su estructura química lo previene de la putrefacción y su excelente capilaridad es de gran utilidad para facilitar el drenaje.

Es probable que la característica más interesante de los geotextiles sea su bajo precio. Los ingenieros civiles y los constructores insisten en que la construcción de cimentaciones es crítica y cara. Cuando las cimentaciones requieren una estabilización adicional, los geotextiles encuentran un importante campo de aplicación, puesto que son fáciles de instalar, se comportan bien, son de larga duración y relativamente económicos. Como quiera que es sobre el suelo donde a fin de cuentas se aguanta una carretera, un puente o un edificio, el nivel de la cimentación debe estar necesariamente estabilizado. Si la primera capa de grava es depositada directamente sobre el subsuelo sucederá que se hundirá gradualmente en él. Este fenómeno puede evitarse separando la grava del subsuelo mediante una tela geotextil. Estas telas se comportan muy bien incluso en subsuelos mojados o blandos y bajo pesos enormes [53].

Un ejemplo interesante es el que ofrece el almacenamiento a la intemperie del carbón para centrales térmicas. Se extiende una tela o lámina geotextil sobre el suelo, encima de una capa de carbón no utilizable, y sobre ella se descarga el stock de carbón. La capa de carbón no utilizable permite el drenaje natural del carbón en tiempo lluvioso y es más económica que una capa de hormigón.

El drenaje es una función para la que son particularmente adecuados los geotextiles. El más elemental es el conocido como drenaje francés, en el que un canal es revestido con un fieltro de drenaje y llenado con piedras. El agua se recoge y se distribuye o dispersa en el canal y a la tierra circundante o canalizada a los desagües principales. Estos drenajes se utilizan frecuentemente en los arcenes de las carreteras.

En el drenaje de tierras, las telas filtrantes evitan que los canales de drenaje se obturen con fango y, llegado el caso, filtrarán satisfactoriamente las cenizas u otro tipo de suciedad. Telas de este tipo pueden ser también utilizadas como una primera capa para recubrir el hormigón permeable con la finalidad de evitar la obturación de ésta por partículas finas de hormigón.

A la idoneidad de una estructura de este tipo se suma la resistencia del polipropileno a los ácidos, álcalis y mayoría de productos químicos [54]. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que su resistencia a la putrefacción en un medio acuoso o ambiente húmedo recomienda el empleo de geotextiles de polipropileno en construcciones hidráulicas, tales como puertos, muros de protección costera, canales y presas, así como en lechos y márgenes de ríos a efectos de controlar la erosión [55].

En la construcción de carreteras, los geotextiles se emplean en las capas de cimentación de las principales carreteras, en la estabilización de los bordes o márgenes, para recubrir las zanjas de drenaje, para reforzar el asfalto, y en la construcción de carreteras o vías de acceso. Estas telas se pueden utilizar también para tapar las juntas de las conducciones de drenaje de arcilla y hormigón y como tela base para recubrir todo tipo de tuberías de drenaje. En el sector de la construcción los geotextiles se utilizan en el aislamiento de las paredes de los cimientos, protegiendo al hormigón durante el fraguado o de la suciedad y de la nieve, o en el cubrimiento de paredes de hormigón [56].

2.5.5. Indumentaria.

Puede decirse que existen buenas perspectivas para el empleo de las fibras de PP en la fabricación de prendas de vestir. Esta fibra es confortable, buen aislante, transfiere bien la humedad y se seca rápidamente. Un tejido de doble cara con la cara exterior de fibra acrílica y la interior de polipropileno es especialmente confortable al contacto con la piel, sobre todo en climas fríos [57]. También se ha prestado atención a los tejidos polipropileno/algodón, los cuales cuando están mojados dan la sensación de mojado en el componente interior de algodón, pero notablemente seca sobre la cara exterior de polipropileno.

Otro mercado en expansión es el de los hilos texturados por chorro de aire para la fabricación de prendas. Ahora que existen hilos de títulos bajos existen muchas posibilidades para el empleo de polipropileno texturado en la fabricación de prendas exteriores, calcetines y chandals [57]. Las prendas interiores y las deportivas constituyen el principal uso del polipropileno en el sector de la indumentaria, aunque en proporciones limitadas.

2.5.6. Telas no tejidas y fibras otras aplicaciones industriales.

De la baja densidad de las fibras de PP se deriva su ligereza o alto volumen específico, y de ello se pueden beneficiar algunas aplicaciones textiles e industriales en general. Su bajo punto de fusión las hace muy interesantes como fibras termoligantes muy adecuadas para fabricar telas no tejidas, prendas y aplicaciones industriales. Su alta resistencia a la tracción implica un comportamiento excelente durante su procesado y utilización, y de ello se pueden derivar aplicaciones textiles e industriales en general. Del buen comportamiento a la abrasión se desprende una alta resistencia al uso y su idoneidad para fabricar alfombras y tapicerías. La baja conductividad térmica del PP se traduce en un gran confort durante su uso y una escasa atracción de polvo, todo ello muy conveniente en alfombras, textiles para el hogar y aplicaciones industriales.

La baja absorción de humedad de las fibras de polipropileno se manifiesta de muy diversas maneras en el comportamiento de los artículos de polipropileno. Sobre todo, la alta resistencia al ensuciamiento, secado muy rápido, fácil lavado y eliminación de manchas, baja absorción de humedad y fácil transporte de la humedad. Algunos aspectos de este comportamiento las hacen adecuadas en aplicaciones como alfombras, textiles para el hogar, almohadillas para artículos sanitarios, ropa interior, prendas deportivas.

La gran resistencia a la humedad, a los productos químicos y a los microorganismos se manifiesta en una gran durabilidad y en su imputrescibilidad, así como en su empleo en aplicaciones industriales y exteriores.

Con diferentes pesos/m², entre 10 y 2.000 g/m², y densidades (g/cm³), entre 0,002 y 0,4, existe una gran variedad de telas no tejidas con usos finales tan diversos como:

- Napas absorbentes para sacos para desperdicios.
- Material de embalaje.
- Material para acolchar.
- Filtros de aire.
- Geotextiles.
- Medios para absorción de aceites.
- Separadores de baterías.
- Alfombras para automóviles.
- Papeles técnicos de alta tenacidad.
- Felpudos.
- Cintas de tinta.
- Copas para sujetadores.
- Filtros de cartucho.
- Cuerdas y aparejos de pesca.

Muchas de estas aplicaciones industriales requieren una serie de propiedades entre las cuales destacan:

- Alta resistencia, tanto en seco como en húmedo.
- Mínima absorción de agua.
- Ligereza.
- Resistencia a la intemperie, a agentes químicos, disolventes.
- Resistencia a microorganismos.
- Resistencia a los esfuerzos y flexiones.
- Resistencia a la abrasión.

Los hilos de multifilamento de polipropileno son muy adecuados para fabricar redes para lavanderías. Comparadas con las de nylon, las redes de polipropileno se encogen la mitad, duran dos veces más y se comportan mejor al blanqueo. Después de ser utilizadas durante 150 lavados han perdido poca resistencia, mientras que las de nylon quedan inútiles después de 70 lavados.

Por su gran resistencia, su naturaleza química inerte, versatilidad y bajo coste, los hilos de polipropileno multifilamento son utilizados como hilos de coser de aplicación industrial. También debe tenerse en cuenta que de su baja densidad se deriva mayor volumen para un mismo peso y mayor longitud para la misma sección transversal.

2.6. Consumos de polímeros de polipropileno

En 2013, el sector de los plásticos de los 27 países miembros de la UE siguió recuperándose de la crisis de 2008. Los fabricantes de plástico experimentaron un aumento de la facturación hasta alcanzar los 99 billones de euros, mientras que la industria de transformación logró crecer hasta facturar 212 billones de euros. A pesar de la reducción de los puestos de trabajo desde 2008, el sector del plástico, incluidas las fábricas de maquinaria para la transformación de plásticos, cuenta con 1,4 millones de empleados por toda Europa. Además, muchos otros trabajos dependen de los plásticos, como por ejemplo el sector del equipamiento deportivo, la industria de los electrodomésticos y el sector de los dispositivos médicos.

La Tabla I-4 y Tabla I-5 muestran el incremento paulatino en la producción mundial de plásticos con el paso de los años. Desde 1950 hasta 2013, la producción se ha disparado desde las 1.7 MTn hasta las 299 MTn, incluyendo un ligero retroceso durante el año 2009.

Tabla I-4 Producción de Plásticos (1950-2013). Fuente: *Plastic Europe*.

Año	1950	1976	1989	2002	2007	2009	2010	2011	2012	2013
Producción mundial (MTn)	1,7	47	99	204	257	250	265	279	288	299
Producción Europea (MTn)	0,35	19,8	27,4	56,1	65	55	57	58	57	57

Tabla I-5 Consumo de plásticos por regiones (2013). Fuente: *Plastic Europe*.

Región	Porcentaje (%)
China	24.8
Japón	4,4
Resto de Asia	16,4
Latinoamérica	4,8
NAFTA	19.4
Oriente medio y África	7.3
CEI	2,9
Europa (EU 25 + Noruega y Suiza)	20.0

Alemania 5%, España 1,5%, Reino Unido 1,6%, Italia 3%, Francia 2%, Benelux 1.7% del total (299MTn).

El reparto de la producción de las diferentes familias más importantes de polímeros se ve reflejado en la Tabla I-6:

Tabla I-6 Producción europea de polímeros (2013).

Familia	Porcentaje (%)
LDPE, LLDPE	17.5
HDPE	12.1
PP	18.9
PVC	10.4
PS, PS-E	7.1
PET	6.9
PUR	7.4
Otros	19.7

Fuente: Plastic Europa.

Los sectores de aplicación donde mayoritariamente se utilizan los polímeros mencionados en la Tabla I-7 son:

Tabla I-7 Polímeros por sector de aplicación en Europa sobre 46.3 MTn. (2013)

Sector de aplicación	Porcentaje (%)
Embalaje	39,6
Construcción	20,3
Automoción	8,5
Electrónico/Eléctrico	5,6
Agricultura	4,3
Otros	21,7

Fuente: Plastic Europe Market Research Group

La producción mundial de fibras en 2013 fue de 90,05 Millones de toneladas, tal y como se muestra en la Tabla I-8.

Tabla I-8. Producción mundial de fibras desde 1990 hasta 2013.

FIBRAS	1990	2000	2012	2013	2013 (%)
Algodón	18.997	18.901	26.300	25.725	31
Lana	1.927	1.357	1.066	1.090	1
Sintéticas	18.519	33.083	58.568	63.230	68

Fuente: CIRFS (x 1000 Tn)

En cuanto a la producción de fibras sintéticas por regiones, de los 63,2 MTn, el reparto queda según la Figura I-5 :

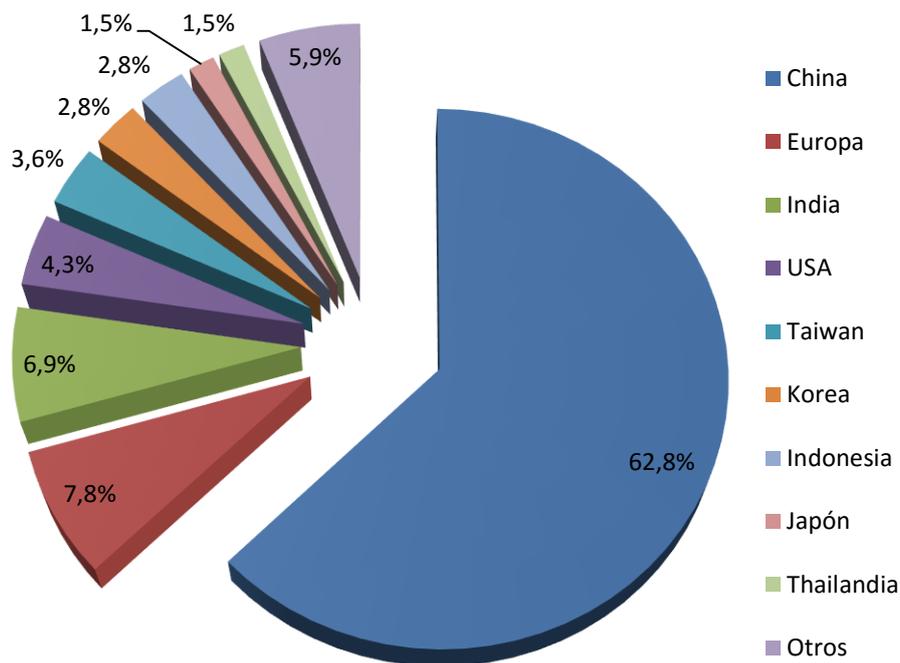


Figura I-5 Producción mundial de fibras sintéticas por regiones

La producción de fibras sintéticas en Europa durante 2013 fue de 2,93 MTn, repartido como se observa en la Figura I-6 .

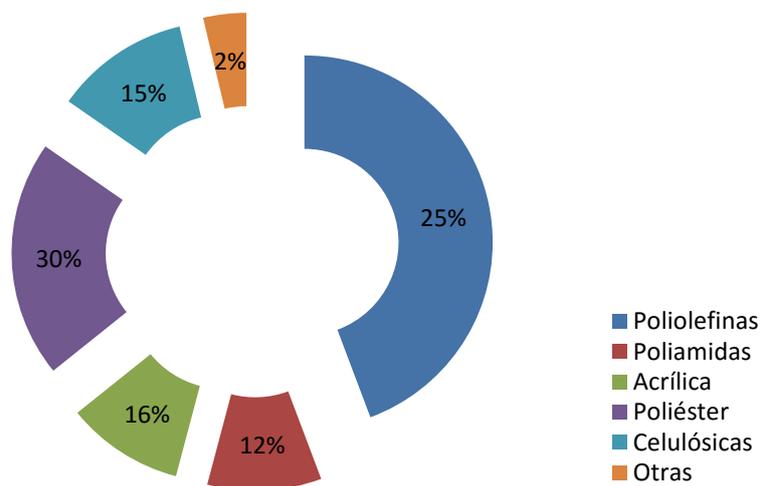


Figura I-6 Producción de fibras sintéticas en Europa (2013). Fuente CIRFS (European Man Made Fibres Association)

El consumo de polipropileno en Europa (*) en aplicaciones textiles durante 2013 fue de 2.119,40 T según su forma de representación y su aplicación son mostrados en la Tabla I-9 y Tabla I-10.

Tabla I-9 Polipropileno consumido en 2013 según su forma de presentación.

Presentación	Porcentaje (%)
Spunbond & Meltblown	32,1
Cinta y film cortado	21,7
Cordelería	4,3
Monofilamentos	1,7
Multifilamentos	19,5
Fibra cortada	20,7

(*) Incluye UE27 + Noruega, Suiza, Islandia y Turquía. Fuente EATP.

Tabla I-10 Productos textiles fabricados de polipropileno según su aplicación.

Aplicación Textil	Porcentaje (%)
Hogar, decoración e indumentaria	8,2
Agrotextiles y geotextiles	16,5
Uso médico e higiénico	26,8
Cuerdas y cordones	5,0
Cintería	4,2
Otros	6,4
Pile	19,2
Soportes	6,2
Sacos	1,1
Contenedores FIBC's	6,4

3. Nanocompuestos base arcilla.

3.1. Estructura de las nanoarcillas.

La constitución de las arcillas está sujeta a una amplia variabilidad debido a que se presentan de forma natural en forma de minerales y su pureza puede afectar a las propiedades finales. Sin embargo, muchas de ellas son aluminosilicatos con una disposición laminar cuya estructura está formada por sílice tetraédrica unida a moléculas de alúmina octaédrica. Estas capas se pueden configurar de muchas formas: en la smectita la relación sílice–alúmina es 2-1. La montmorillonita (MMT) es la smectita más común.

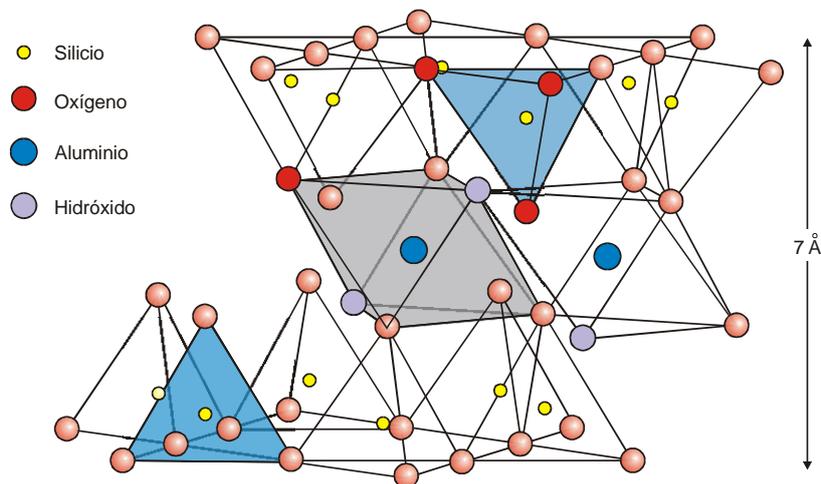


Figura I-7 Estructura cristalina de la Montmorillonita (MMT).

Como se muestra de forma clara en la Figura I-7, en la MMT los átomos de oxígeno de cada octaedro de alúmina también pertenecen al tetraedro de sílice contiguo.

Dentro de una capa se pueden producir sustituciones de átomos de Al^{+3} con Mg^{+2} o Fe^{+2} , generando un exceso de carga negativa, cuya cantidad caracteriza cada tipo de arcilla y que queda definida por su capacidad de intercambio de carga (CEC). Este valor para la MMT depende del origen del mineral, aunque típicamente se encuentra entre 0,9 y 1,2 meq/g. En las arcillas naturales, los iones de sodio, litio o calcio en su forma hidratada balancean este exceso de carga negativa, lo que significa que la MMT natural solo es miscible con polímeros hidrofílicos como el óxido de polietileno y alcohol de polivinilo [58; [59].

Para hacer posible que la MMT sea miscible con otro tipo de polímeros, es esencial reemplazar los iones alcalinos por surfactantes orgánicos catiónicos como el ión alquilamonio [60]. De esta forma la arcilla natural se convierte en organofílica y se le conoce como organoarcilla o “nanoclay” para decir que es capaz de formar un nanocomposite interaccionando con una matriz orgánica.

3.2. Organoarcillas y nanocomposites.

Debido al reciente nacimiento del término “nanocomposite”, es difícil hasta encontrar una definición en el diccionario. Lo que sí se encuentra es el término “composite” definido como la mezcla o la combinación mecánica a escala macroscópica de dos o más materiales que son sólidos en su estado final, insoluble y que difieren en su naturaleza química y el término “nano” definido como la billonésima parte de un metro.

Sin embargo, se sabe que la combinación polímero/arcilla (NCP) es una nueva clase de plástico derivada de la incorporación de partículas de tamaño nano en los polímeros. Durante los últimos años se han llevado a cabo numerosos trabajos con poliimida [61], resinas epoxi [62], poliestireno [63], policaprolactona [64], polímeros acrílicos [65], polibutadieno [66] y polipropileno [67; 68].

Aunque se pueden utilizar diversos tipos de arcillas para formar nanocomposites, dependiendo de las propiedades requeridas la MMT es la más utilizada. También se han estudiado otras arcillas como la mica y la hectorita. Las arcillas sintéticas como la hidrotalcita también se han estudiado y utilizado ya que se pueden obtener puras y pueden llevar grupos iónicos positivos en lugar de los negativos encontrados en la MMT.

Para optimizar la carga de nanoarcilla necesaria, otro aspecto que se debe considerar es la utilización de PPgMA (copolímeros de injerto de polipropileno con anhídrido maleico: MAH, como lo nombraremos a lo largo de este documento) como compatibilizante que hace aumentar el espaciado en la arcilla y disminuye el contenido de arcilla a utilizar en la formulación [69].

Finalmente es importante subrayar que las partículas de nanoarcilla son resistentes a los disolventes, a las temperaturas de polimerización y a la cizalla en el compounding por lo que se pueden procesar sin ningún tipo de degradación.

La modificación de la polaridad de la arcilla le otorga el carácter organofílico, requisito esencial para la correcta formación del polímero-arcilla NPCs. La arcilla organofílica puede formarse a partir de una arcilla hidrofílica por medio de un intercambio iónico con un catión orgánico como el mencionado alquilamonio cuaternario. No solo el producto

químico utilizado como agente de tratamiento, sino también la manera en que se lleva a cabo la sustitución tienen su influencia en la formación del nanocomposite.

3.3. Propiedades que aportan las nanoarcillas.

En general, el utilizar NC como relleno en matrices de polímeros termoplásticos tiene muchos puntos de interés. Cuando interviene el PP se produce un incremento significativo en su rigidez [68; [70; [71]. Sin embargo, la utilización de arcillas en matrices de PP conduce a muchas otras mejoras como:

- Incremento de la resistencia a la tracción y su módulo (debido a que las capas contribuyen a inmovilizar parcialmente cierta cantidad de polímero). [72]
- Incrementa su rigidez dinámica.
- Cristalización acelerada (las arcillas actúan como agentes nucleantes).
- No afectan a la estructura cristalina de las matrices de PP.
- Mejora la resistencia a la llama. [72; [73]
- Mejora el efecto barrera frente a gases (oxígeno, y dióxido de carbono), y la permeación al agua y a los hidrocarburos (gasolina, metanol y disolventes orgánicos).

3.4. Obtención de nanoarcillas modificadas

La formación de nanocomposites PP-NC se puede llevar a cabo de diversas maneras. La carga de polímeros con arcillas (naturales y sintéticas modificadas apropiadamente) no es un hecho nuevo [74; [75], sin embargo dos hallazgos revitalizaron a estos materiales en la última década. El primero en 1993 del grupo de investigadores de Toyota [76] sobre MMT/Nylon6 NCPs, al obtener NCPs con capas separadas y dispersadas homogéneamente de NC por la matriz del nylon. También se observaron mejoras considerables en las propiedades mecánicas y térmicas. El segundo trabajo fue el llevado a cabo por Giannelis que ideó un procedimiento para obtener NCP mezclando polímeros fundidos con arcillas sin utilizar disolventes orgánicos [63; [77]. Sin embargo, esta técnica solo es aplicable para polímeros con grupos polares en su estructura y no para aquellas estructuras no polares como es el caso del PE y del PP. Desde entonces se han desarrollado muchas técnicas para la formación de nanocomposites:

Método disolvente.

El polímero se solubiliza en un disolvente orgánico y entonces la arcilla se dispersa para obtener la solución donde finalmente el disolvente se evapora o el polímero se precipita [78-80]. Esta técnica, sin embargo, conduce a resultados pobres en la dispersión de la arcilla además de que es aplicable solo a aquellos polímeros solubles en disolventes comunes. Además, se necesita una elevada cantidad de disolvente para lograr una dispersión apreciable, que luego se tiene que eliminar.

Polimerización in situ.

En esta técnica los problemas surgieron al mezclar el silicato con el monómero [64; 81] en solución junto con el iniciador de la polimerización y el catalizador [82], en su caso. La siguiente reacción es la polimerización de intercalación del monómero iniciada térmica o químicamente. Este monómero utilizado no es necesariamente el mismo utilizado para obtener la matriz (diacetona, acrilamida). Este método es aplicable también a polímeros no polares.

Dispersión directa en fundido.

En la tercera estrategia, los silicatos se dispersan directamente en el polímero fundido requiriendo dichas partículas un tratamiento previo superficial mediante su modificación orgánica conforme se ha comentado anteriormente. La intercalación por fusión es la más flexible y “ecológica” gracias a la ausencia de disolventes y de reacción química. Por otra parte, cuando se trabaja con matrices no polares [63; 83; 84], se requiere la utilización de un tercer componente como el MAH incluso si la arcilla ha sido modificada. El objetivo de este tercer componente es mejorar la interacción de relleno de la matriz reduciendo la tensión interfacial entre ellos [85].

Método del agente de hinchamiento.

Técnicamente similar al proceso de fusión, pero en este caso se intercala un agente de hinchamiento [86], en la intercapa de la NC modificada (alquilamonio). Este agente, debe tener su punto de ebullición por debajo de la temperatura de procesamiento del material para que se evapore cuando la arcilla modificada se extruya junto con el PP. Esto ayuda a separar las capas al incrementarse el volumen. Algunos agentes utilizados son etilenglicol, nafta o heptano (con punto de ebullición por debajo de 250 °C). Cuando se utiliza este método, es preferible trabajar con masterbatches concentrados (pre NCP compuesto de la matriz de PP modificado con anhídrido maleico y la NC organomodificada). De esta forma posteriormente se procesa junto al PP puro.

4. Sistemas de compatibilización.

4.1. Finalidad de la incorporación de agentes compatibilizantes.

La utilización de un compatibilizante en forma de compuesto químico capaz de hacer compatibles dos materiales diferentes es la técnica más aceptada para obtener NCPs por el método de intercalación por fusión.

Las incompatibilidades entre el PP y la NC son tanto de naturaleza termodinámica como física. El primer obstáculo para la formación del compuesto híbrido es el hecho de que las capas de la NC son muy estables y es difícil alcanzar el estado de desorden requerido para la correcta formación del NCP. El segundo impedimento para obtener la estructura exfoliada es la dificultad de unir el PP no polar con la NC polar.

A través del tratamiento superficial es posible modificar la estructura interlamina de la NC incrementando la distancia y modificando la superficie del silicato. Pero esto es insuficiente para compatibilizar la matriz con el relleno y para ello se introduce un grupo polar en la estructura hidrofóbica del PP convirtiéndola en hidrofílica (el anhídrido maleico).

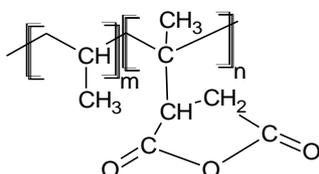


Figura I-8 Anhídrido maleico injertado sobre polipropileno para facilitar la interacción NC-polímero

De acuerdo con la representación (Figura I-8), los grupos de anhídrido maleico (MAH) se injertan en bloque en la cadena de PP. Sin embargo esta clase de producto generalmente se obtiene por extrusión reactiva con un peróxido como iniciador de la reacción el cual genera radicales libres por escisión de la cadena de PP. Dichos radicales formados son puntos reactivos donde se unen los grupos MAH [87].

Por tanto, en mezclas de PP y organoarcillas, la tarea del MAH es establecer uniones entre materiales tan diferentes, como se observa en la Figura I-9.

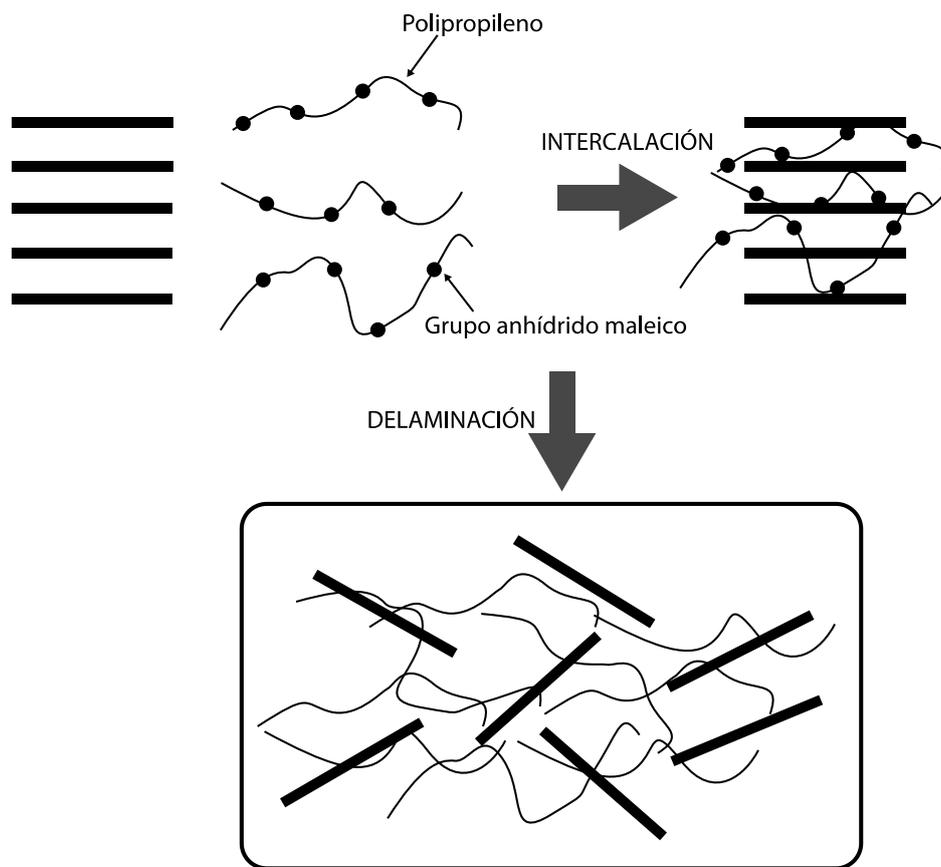


Figura I-9 Forma de actuar del MAH sobre la nanoarcilla

La cantidad de MAH debe ser la óptima, ya que poca cantidad no hará su función y demasiada cantidad modificaría demasiado la polaridad y no se producirá la difusión [88]. El peso molecular del MAH también afecta a algunas propiedades mecánicas de los nanocomposites resultantes (NCPs). Por una parte, el peso molecular óptimo debe rondar los 330.000 y por otra para obtener un grado de dispersión aceptable se debe utilizar el compatibilizante de menor peso molecular. Hay, por tanto, que encontrar el valor de compromiso que ofrezca los mejores resultados.

4.2. Tipos de agentes compatibilizantes.

Un nanocomposite está formado por una matriz polimérica, y una carga de tamaño nanométrico, que en este estudio es una arcilla del tipo filosilicato 2:1 como la montmorillonita. Sin embargo, la mezcla de materiales inorgánicos como son las arcillas, con poliolefinas, presenta una dificultad importante debido a la diferencia de polaridad que poseen estos materiales lo cual genera una interfase polar-apolar, que no

es conveniente para la formación de nanocomposites ya que promueve una separación de fases que se manifiesta en la aglomeración de nanopartículas. En general las arcillas poseen carácter hidrofílico, el cual es modificado mediante reacciones de intercambio catiónico con compuestos de alquilamina, como se vió en el apartado anterior, lo que permite transformarlas en compuestos más hidrofóbicos. Sin embargo, esta modificación no es suficiente para generar una adecuada dispersión en polímeros apolares [89] como es el PP. Por lo tanto, se hace necesario usar un tercer componente con el fin de generar una adecuada interfase entre el polímero y la arcilla [90]. La función de este tercer componente, denominado agente compatibilizante, es promover la compatibilidad entre la arcilla y el polímero mediante el aumento de la adhesión interfacial, esto se logra por medio de la copolimerizaciones de injerto de monómeros poseedores de grupos polares. Los peróxidos orgánicos se utilizan como iniciadores radicales en las reacciones de injerto. Por lo tanto, la principal propiedad de estos polímeros funcionalizados con grupos polares (agentes compatibilizantes) es su carácter polar.

Diferentes monómeros con grupos polares han sido injertados en poliolefinas con el fin de crear agentes compatibilizantes, siendo el más utilizado el anhídrido maleico (MA) [91] injertado en polipropileno (PP-g-MA o MAH). El MAH presenta en su estructura la cadena poliolefínica que es compatible con la matriz y grupos carbonilos provenientes de anhídrido maleico injertado el cual posee afinidad con los grupos polares de la arcilla.

Estudios recientes llevados a cabo por Lertwimolnun et.al.[92] sobre el grado de dispersión (Figura I-10) de montmorillonita modificada con octadecilamina (O) en nanocomposites de PP preparados por mezclado en fundido, mostraron que la dispersión de la arcilla en la matriz de PP se ve favorecida por la adición de PP modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante. Sin embargo, estas mejorías fueron obtenidas con la adición de entre un 10% y un 25 % de agente compatibilizante. Por otro lado, se encontró que la exfoliación dependía principalmente de la capacidad de intercalación del compatibilizante, así como de su composición en el nanocompósito [93; 94].

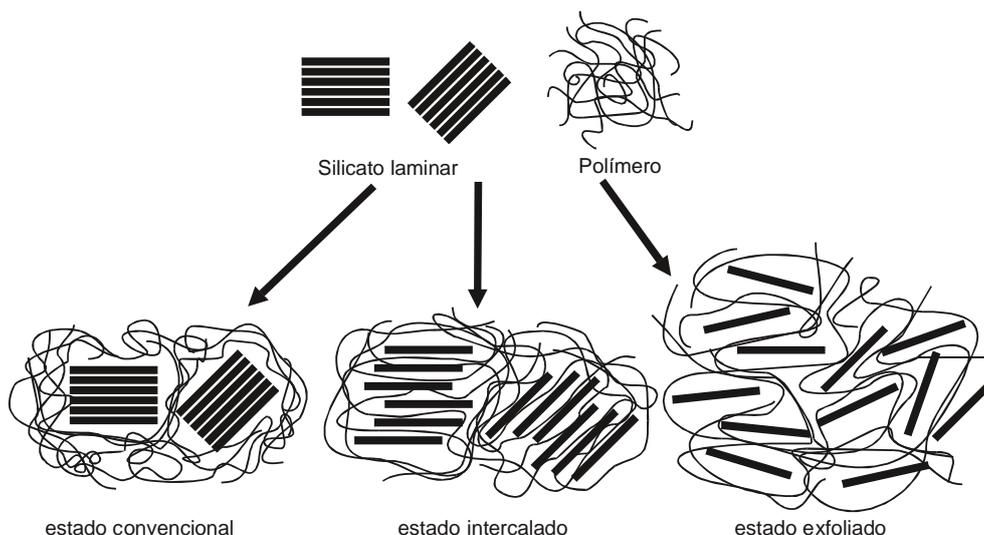


Figura I-10 Representación esquemática de diferentes estados de dispersión de la arcilla en un polímero.

El grupo del Dr. Yazdani-Pedram, ha estudiado el monómero de ácido itacónico para modificar PP [95; 96]. El ácido itacónico es un ácido dicarboxílico obtenido mediante la fermentación de productos agrícolas como es la melaza, subproducto de la industria del azúcar. Debido a su doble funcionalidad, el ácido itacónico y sus derivados ofrecen interesantes posibilidades como potenciales monómeros para la modificación de poliolefinas y para el uso de estos nuevos compuestos como agentes compatibilizantes.

Un esquema general de la reacción de injerto de ácido itacónico en polipropileno se representa en la Figura I-11.

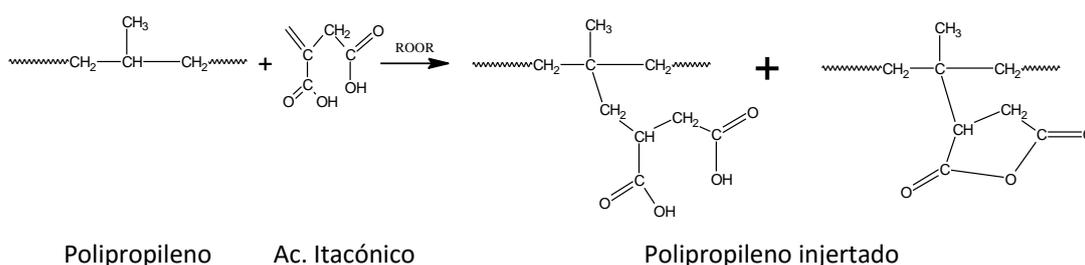


Figura I-11 Esquema de la reacción de injerto del ácido itacónico en PP.

Como explicación del posible mecanismo de interacción del compatibilizante con la arcilla, los grupos polares del compatibilizante interactúan mediante atracciones electrostáticas con los grupos OH de la superficie de la arcilla, generando enlaces tipo puente de hidrógeno, mientras que la parte hidrocarbonada del compatibilizante queda

disponible para interactuar con la matriz poliolefínica [68; 88]. Una posible esquema de este proceso [97] se muestra en la Figura I-12, donde debido a las interacciones, el carácter hidrofílico de la arcilla disminuye y aumenta la distancia interlaminar por la inclusión del compatibilizante entre sus láminas. Como consecuencia de estas interacciones se produce una región más apolar, la cual facilita la introducción de las cadenas del polipropileno (polímero apolar) entre las láminas de la arcilla pudiendo generar más fácilmente estados exfoliados.

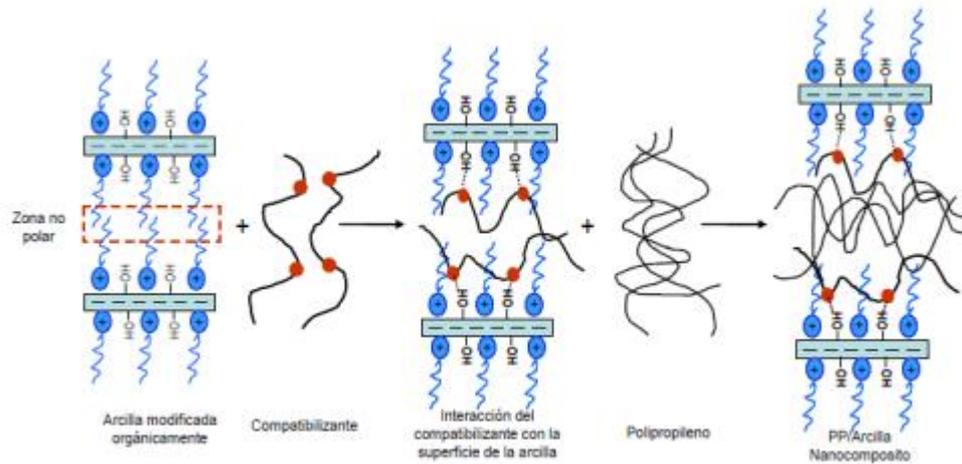


Figura I-12 Interacción de la superficie de la arcilla con los grupos polares del compatibilizante (matriz de PP).

El compatibilizante más utilizado en sistemas PP-NC es el anhídrido maleico (MAH) injertado sobre la matriz de polipropileno, los grupos hidroxilo o los grupos amonio. El MAH está disponible comercialmente y es el más apropiado para mejorar los valores de comportamiento frente a la llama. También se han utilizado otros monómeros injertados en PP como el glicidil metacrilato (GMA), el ácido acrílico (AA) o el estireno/anhídrido maleico (SMA). En la Figura I-13 se muestran los injertos utilizados.

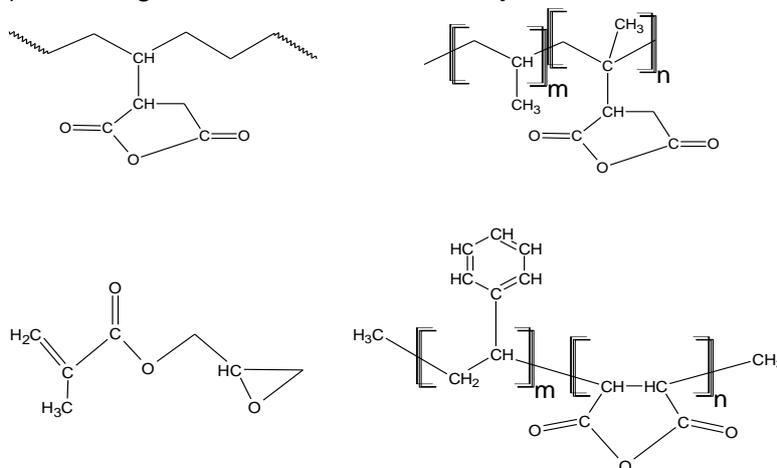


Figura I-13 Monómeros de injerto utilizados

5. Obtención de fibras de polipropileno.

5.1. Aspectos generales del proceso de extrusión por fusión.

El proceso de hilatura por fusión comprende cuatro grandes etapas que se esquematizan a continuación:

- Preparación del fundido.
- Extrusión del fundido a través de la hilera.
- Estirado del fundido de polímero que emerge de la hilera.
- Recogida de los filamentos solidificados en bobinas o en un mecanismo similar.

El polímero se extruye a través de la hilera a velocidades de masa constante. Los parámetros del polímero a la salida de la hilera son el diámetro (d_0), la velocidad media de extrusión (V_0) y la temperatura de extrusión (T_0). En el mecanismo de recogida se enrollan los filamentos a una velocidad lineal constante (V_L), con un diámetro específico (d_L) y una temperatura del filamento (T_L) en el punto de tangencia al mecanismo de arrollado.

En la zona comprendida entre la hilera y el sistema de recogida es donde se forman los filamentos produciéndose la deformación del polímero, su enfriamiento y solidificación y, finalmente, la formación de la estructura supramolecular de los filamentos que componen el hilo. Éste proceso lo podemos observar en la Figura I-14 .

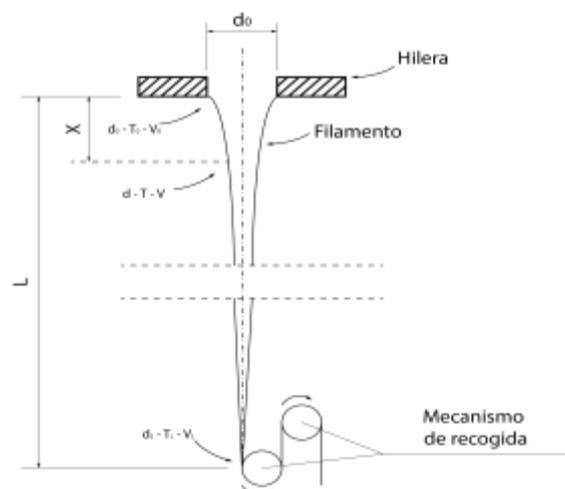


Figura I-14 Diagrama simplificado del proceso de hilatura por fusión.

Las variables de la hilatura por fusión que condicionan el proceso de formación, las dimensiones y las propiedades de los filamentos son muchas veces interdependientes. Las podemos dividir en tres grupos:

Variables primarias o independientes:

Estas determinan la evolución del proceso de hilatura y las propiedades y estructuras de las fibras resultantes.

- Temperatura de extrusión.
- Dimensiones del canal de la hilera.
- Número de filamentos en la línea de hilatura.
- Masa de polímero que abastece los orificios de la hilera.
- Longitud de recorrido de hilatura.
- Velocidad de enrollado.
- Condiciones de enfriamiento.

Variables secundarias:

Están relacionadas con las anteriores y pueden utilizarse para describir más explícitamente el proceso de hilatura.

- Velocidad media de extrusión.
- Diámetro de un filamento individual.
- Título de la línea de extrusión.
- Estirado de la hilatura.

Variables resultantes:

- Esfuerzo de tracción en el mecanismo de recogida.
- Temperatura de los filamentos en el punto tangencial al enrollado.
- Estructura del filamento (orientación, cristalinidad, morfología, ...).

5.2. Etapas del proceso de extrusión por fusión.

5.2.1. Preparación del fundido, extrusión e hilatura.

La granza del polímero pasa del depósito de almacenaje a la rejilla del depósito de fusión a través del tornillo transportador. Este depósito consta de una rejilla calentada eléctricamente, la cual funde la granza y hace que el polímero fluya a través del tornillo.

El fundido pasa a través de la rejilla a unas bombas dosificadoras y de éstas a un equipo de filtrado que consta de una serie de tamices metálicos finos o bien de capas de arena o de otros materiales refractarios. El polímero fundido pasa finalmente a la hilera tras atravesar un sistema de distribución diseñado para conseguir un mezclado máximo y una estanqueidad mínima.

Las hileras consisten en discos de acero de 5-8 mm con agujeros cuyo tamaño y distribución deben garantizar un flujo de la máxima regularidad, así como un enfriamiento uniforme de los filamentos. Los filamentos individuales ya solidificados, convergen en una guía y pasan a la zona de aplicación de ensimajes antes de ser arrollados en el mecanismo de recogida.

5.2.2. Estiraje.

Dependiendo del polímero utilizado, los filamentos que son retirados de la célula de hilatura, pueden ser cristalinos o amorfos. El poliéster, en contraste con la poliamida 6, poliamida 6.6 y el polipropileno, es menos cristalino. Con ello, el estiraje debe plantearse en términos bastante diferentes a los propios de las fibras que ya son cristalinas antes de proceder a su estirado, como las mencionadas anteriormente. Sin embargo, el producto final posee una estructura cristalina ordenada cuyo grado de ordenación depende en gran parte de la temperatura, velocidad y la relación de estirado, así como de la placa de estabilización situada después de los rodillos de estiraje.

La orientación necesaria se consigue mediante el estirado mecánico que resulta de hacer pasar el conjunto de filamentos alrededor de los rodillos que giran a diferente velocidad periférica. La relación de velocidades entre los rodillos estiradores y alimentadores determina la relación de estirado para las diferentes variables de fibra e hilo continuo. En cualquier caso, la relación elegida depende de la elongación, tenacidad, módulo, recuperación y resistencia a la abrasión del producto final, así como de la orientación previamente impartida en el proceso de hilatura.

Para obtener un producto uniformemente estirado, el estiraje se localiza en una zona cuya temperatura debe ser bastante superior a la de transición vítrea del polímero. La regularidad resulta también beneficiada localizando el estiraje mediante la colocación de una guía de cromo esmerilada sobre la que da una vuelta el hilo continuo. El deslizamiento se minimiza haciendo que el hilo de varias vueltas alrededor de los rodillos alimentadores y estiradores, los cuales están bruñidos y tienen asociados rodillos guía más pequeños dispuestos de tal modo que evitan que las espiras evolucionen conjuntamente. El hilo continuo estirado, es arrollado sobre un soporte cilíndrico.

El alineamiento molecular que produce el estirado induce la cristalinidad de la fibra dependiendo de la etapa temperatura/tiempo durante y después de la etapa de estirado, del grado de orientación y del peso molecular. Por otro lado, es muy importante que la cristalinidad de las fibras se mantenga constante y a un nivel adecuado para que resulten productos que respondan de forma adecuada y uniforme al encogimiento térmico y en el procesado (texturación, tintura, ...).

Cuando el estiraje se aplica en dos etapas, cada una de ellas con una relación de estirado y una temperatura determinada, se consiguen fibras con mejores propiedades globales, mayor uniformidad y mayor velocidad y versatilidad en el estirado.

La segunda etapa de estirado se aplica a efectos de conseguir una mayor orientación y una alta resistencia, necesaria en algunos tipos de hilos industriales.

Existen también procesos de estiraje de alta velocidad que se simultánea con la etapa de hilatura en un proceso denominado de hilatura-estirado. Las ventajas más importantes de estos procesos consisten en la mayor productividad y en la supresión de varias etapas con la consiguiente disminución en la manipulación del hilo. De este modo han resultado los denominados hilos POY (*pre-oriented yarn*).

Las velocidades de hilatura entre 2.000 y 3.500 m/min son las más frecuentes. Trabajando a velocidades del orden de 2.000 m/min se obtienen los MOY (*medium oriented yarn*) e hilados a unos 3.500 m/min se obtienen los POY. Los hilos POY son morfológicamente más estables que los MOY, pero tienen la ventaja de que su fabricación requiere variaciones menos profundas en las plantas de hilatura convencionales.

La mayor ventaja de un proceso de hilatura a alta velocidad, consiste en una gran producción por cabezal de hilatura. El aumento de productividad no es lineal, ya que cuando se pasa de 1.500 a 2.500 m/min se incrementa en un 22%, pero al pasar de 2.500 a 3.500 m/min solo se mejora un 8%. No obstante, debe indicarse que cuando la velocidad de hilatura pasa de 3.000 m/min a 5.000 m/min la producción aumenta entre un 20 y un 25%, lo que ha permitido nuevos desarrollos en este campo, pudiendo

obtener los productos conocidos como HOY (*high oriented yarn*) y FOY (*full oriented yarn*).

En la hilatura a alta velocidad se prescinde de los rodillos situados antes del mecanismo de recogida, de modo que el haz de filamentos es directamente arrollado después de aplicarle el acabado, evitando que se enreden en los rodillos, pero impidiendo controlar la tensión de arrollado ajustando las velocidades relativas de los rodillos y del arrollador.

Los hilos obtenidos a alta velocidad presentan encogimientos muy bajos, comparables tan solo a los que resultan de un fijado o estabilización a altas temperaturas. La birrefringencia no es tan alta como en los hilos totalmente estirados, teniendo en cuenta su menor cristalinidad. Los filamentos se tiñen con mayor facilidad cuando se arrollan por encima de unos 5.000-6.000 m/min, por lo que se pueden tinter sin transportador.

5.3. Clasificación de los procesos de hilatura por fusión.

Los procesos de hilatura por fusión se clasifican en función del grado de orientación molecular de la fibra hilada. Son frecuentes las abreviaturas LOY, MOY, POY, HOY y FOY.

Los procesos que operan a velocidades entre 500 y 1.800 m/min, conducen a un hilo poco orientado, conocido como proceso LOY (*low oriented yarn*).

Cuando se hila entre 1.800 y 2.800 m/min, se obtiene un hilo de orientación media, conocido como proceso MOY (*medium oriented yarn*). En el proceso POY (*pre-oriented yarn*) la velocidad de hilatura varía entre 2.800 y 4.200 m/min para la obtención de hilos parcialmente orientados.

Entre 4.200 y 6.000 m/min obtenemos hilos altamente orientados según el proceso HOY (*high oriented yarn*). Mientras, a más de 6.000 m/min resulta un hilo totalmente orientado, el cual recibe el nombre de FOY (*full oriented yarn*).

La separación entre estos procesos, no está bien delimitada, pudiendo comprenderse de mejor forma, atendiendo más al grado de orientación, o al estirado residual, que a la propia velocidad de hilatura.

Es muy importante conocer también la evolución de aquellos parámetros que mejor caracterizan el comportamiento de un hilo: la velocidad de hilatura; la tenacidad, la elongación, el encogimiento en agua a ebullición, la birrefringencia, la orientación de la fibra amorfa y el grado de cristalinidad.

Hilos LOY.

En los procesos comerciales de hilatura LOY es escasa la aportación de la inercia que experimentan los filamentos individuales, por lo que la tensión que origina su recogida es virtualmente equivalente a la fuerza reológica requerida para reducir el diámetro de los filamentos, resultando una tensión en la hilatura baja y constante a lo largo de cada filamento. Los filamentos resultantes poseen un estirado residual alto, siendo baja la orientación de las cadenas macromoleculares.

Hilos MOY.

En este proceso sigue siendo relativamente baja la contribución de la inercia a la tensión que actúa sobre los filamentos; sin embargo, debe tenerse en cuenta la resistencia aerodinámica al avance (respuesta elástica de los filamentos). La orientación molecular que se produce en las regiones amorfas no desaparece sino que se consolida o se mantiene en el filamento solidificado, siendo mayor a la de los hilos LOY, junto con mayor resistencia y menor deformabilidad.

Hilos POY.

En el rango de velocidades entre 2.800-4.200 m/min propio de los procesos comerciales de hilatura POY, la resistencia aerodinámica al avance del hilo y la inercia, contribuyen significativamente a las tensiones que se presentan en los filamentos, produciéndose un aumento espectacular en la tensión del filamento a medida que nos alejamos de la hilera. El aumento de tensión se traduce en una reducción muy rápida del diámetro de los filamentos con un comportamiento viscoelástico.

La deformación de las cadenas poliméricas conduce a un aumento significativo de la orientación molecular amorfa que se mantiene en el filamento solidificado. Por ello, tanto la reología del fundido como la transferencia de calor son importantes en este intervalo de velocidades, para determinar la velocidad de reducción del diámetro del filamento y el grado de orientación resultante.

Hilos HOY

Los hilos FOY son complejos y en la actualidad se recurre al método de hilatura y posterior estirado con velocidades comprendidas entre 4.000 y 6.000 m/min, en el que el estirado y la cristalización de los hilos están gobernados por un mecanismo especial integrado en el equipo de hilatura. Se han conseguido nuevos desarrollos referidos al

estirado, que se basan en un tratamiento especial con guías de poleas y se aplican al estirado en aire caliente.

Hilos FOY.

Para obtener hilos FOY es necesario hilar por encima de 6.000 m/min. A esta velocidad, la resistencia aerodinámica al avance y la inercia continúan prevaleciendo en la tensión que actúa en los filamentos. Tanto el coeficiente de transferencia de calor como la velocidad de enfriamiento y el gradiente de temperatura radial continúan aumentando. Sin embargo, a altas velocidades es muy corto el tiempo disponible para que se produzca la cristalización, de forma tal que ésta puede resultar inhibida. El proceso de hilatura a altas velocidades es susceptible a las heterogeneidades del fundido que provocan roturas de la línea de hilatura.

II.OBJETIVOS Y PLANIFICACION

1. Objetivos.

En los últimos años se ha producido un incremento apreciable en el empleo de las nanotecnologías en diferentes campos de la ciencia. Con el empleo de nanopartículas en matrices poliméricas es posible conseguir interesantes funcionalidades (buen comportamiento al fuego, antibacteriano, mejora en las propiedades mecánicas, durabilidad, ...) con el empleo de cantidades relativamente pequeñas.

Con los importantes retos a los que se enfrenta el sector textil, el desarrollo de fibras multifuncionales y de altas prestaciones puede experimentar un punto de partida para definir elementos diferenciadores que aporten alto valor añadido al sector, permitiendo acceder de forma favorable a los mercados internacionales. El empleo de nanopartículas en el sector de los materiales plásticos y compuestos ha experimentado un auge de gran magnitud debido a las interesantes posibilidades que ofrecen por su gran relación área-volumen. El sector textil, de hilaturas sintéticas está muy vinculado al sector de los materiales poliméricos, compartiendo, en muchas ocasiones, las materias primas.

Dada la naturaleza de las fibras textiles, con elementos de elevado ratio L/D, y dada la particularidad de las nanoarcillas, empleadas con éxito en la mejora de las prestaciones mecánicas y de resistencia al fuego de materiales poliméricos, se plantea la hipótesis de la posibilidad de mejora de las propiedades mecánicas y térmicas de fibras convencionales de polipropileno mediante el empleo de nanoarcillas modificadas para incrementar las posibilidades técnicas de estas fibras mediante procesos convencionales de hilatura por fusión.

Teniendo en consideración las premisas anteriores, el objetivo de la investigación es la obtención de fibras técnicas de polipropileno con buen comportamiento mecánico y de resistencia al fuego mediante la incorporación de nanoarcillas modificadas con el empleo de procesos convencionales de hilatura por fusión.

Para alcanzar este objetivo genérico se plantean una serie de objetivos parciales que se describen a continuación.

1. Optimizar el proceso de mezclado del polipropileno con nanoarcillas modificadas mediante procesos de extrusión.
2. Optimizar los procesos de interacción entre matriz de polipropileno y nanoarcillas modificadas mediante el empleo de agentes compatibilizantes.
3. Caracterizar a nivel macroscópico los polímeros de polipropileno con nanoarcillas y determinación de parámetros mecánicos en función de los ratios de compatibilizante y cantidad de nanoarcillas incorporados.

4. Estudiar y optimizar los fenómenos de dispersión, intercalación y exfoliación de las nanoarcillas en la matriz de polipropileno mediante el empleo de técnicas de microscopía y evaluación de propiedades mecánicas.
5. Optimizar las condiciones de procesado de fibras de polipropileno con nanoarcilla modificada mediante procesos de hilatura por fusión partiendo de las formulaciones previamente optimizadas.
6. Determinar y cuantificar las características físicas de los hilos de polipropileno modificado con nanoarcillas.
7. Fabricar estructuras textiles a partir de los hilos de polipropileno con nanoarcilla y evaluar la mejora en las propiedades mecánicas y térmicas de estas estructuras.

2. Planificación.

Para alcanzar los objetivos descritos previamente se ha estructurado la investigación en 4 bloques que se detallan a continuación.

2.1. Optimización de las condiciones de mezclado de compuestos PP-nanoarcilla.

En este apartado se estudiará la importancia del mezclado previo (compounding) de los materiales para obtener la homogeneidad de las mezclas. Se definirán las variables que adquieren importancia tales como la velocidad de giro de los husillos, los perfiles de temperatura, la presencia de aditivos antioxidantes, ...

2.1.1. Realización de ensayos previos.

En esta tarea se llevará a cabo una caracterización previa de la degradación de los diferentes materiales con el empleo de técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Además, se llevará a cabo un estudio de la influencia de las velocidades de giro del husillo en la degradación de los materiales durante el procesado. Este apartado servirá de base para definir los rangos y condiciones de procesado que se emplearán en la investigación.

2.1.2. Estudio de la dispersión e intercalación-exfoliación de nanoarcillas en matriz de polipropileno.

Teniendo en cuenta que es necesario abrir la estructura de la nanoarcilla (apertura del plano basal) para conseguir el máximo rendimiento (máxima interacción entre polímero y nanoarcilla) es necesario asegurar unos niveles óptimos de intercalación-exfoliación en la estructura de la nanoarcilla dispersa en la matriz polimérica. Las condiciones de procesado son un factor crítico en la obtención del equilibrio óptimo entre intercalación-exfoliación en la nanoarcilla. Fundamentalmente, la variable que mayor influencia ejerce sobre el proceso de apertura de la estructura de la nanoarcilla es la velocidad de giro del husillo (en extrusora co-rotante). En este apartado se llevará a cabo la determinación de la influencia de la velocidad de giro del husillo en las características del sistema PP-nanoarcilla. Para la caracterización se utilizarán fundamentalmente las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (XRD).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) con crioultramicrotomía para la preparación de muestras dada la naturaleza flexible del polímero base.

2.1.3. Estudio del efecto de la temperatura.

Teniendo en cuenta la sensibilidad del polipropileno a los procesos de termo-oxidación, se llevará a cabo un estudio y optimización de las condiciones de procesado en términos del perfil de temperaturas. Los efectos del empleo de diversos perfiles de temperatura se evaluarán con la determinación de los puntos de inicio de la oxidación mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.1.4. Estabilización a oxidación del polipropileno.

Teniendo en cuenta que el PP es un material especialmente sensible a los procesos de oxidación, en primer lugar, se llevará a cabo un estudio de la estabilidad térmica de las mezclas en diferentes condiciones de procesado: diferentes perfiles de temperatura y velocidades de giro de los husillos fundamentalmente.

Se estudiará el proceso de oxidación del polipropileno durante el procesado mediante el empleo de técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se evaluará la influencia del tipo y cantidad de agente antioxidante en la mejora del comportamiento. Además, se determinará la estabilidad térmica de los materiales mediante el empleo de

técnicas de análisis termogravimétrico (TGA). Teniendo en cuenta que el polipropileno permanece en el sistema de extrusión cierto tiempo, se evaluará la influencia de la temperatura en la mayor o menor oxidación del material en función del tiempo con el empleo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) isotérmica.

2.2. Optimización de la cantidad de agente compatibilizante en compuestos PP-nanoarcilla.

Una vez optimizado el procesado del compuesto, esta sección se centrará en los problemas de falta de compatibilidad entre la matriz no polar y la nanoarcilla modificada. Se definirá la variable experimental (ratio de compatibilizante).

Una vez realizada la elección de la extrusora adecuada y conociendo el rango óptimo de temperaturas, de velocidades de giro, cantidad de nanoarcilla, cantidad y tipo de antioxidante, el objeto de esta fase es evaluar la influencia de la cantidad de compatibilizante. Para ello, se tomarán como fijas las variables de temperatura, velocidades de giro, cantidades de nanoarcilla y estabilizantes, variando únicamente la proporción de compatibilizante en la mezcla.

Para la evaluación de la degradación y estabilidad térmica del material se utilizará la técnica de análisis térmico Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Para la determinación del nivel de apertura del plano basal de la nanoarcilla se empleará la técnica de difracción de Rayos X que permite identificar y caracterizar estructuras de naturaleza cristalina a través de la interferencia óptica que produce una radiación monocromática cuando atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. El empleo de esta técnica permitirá identificar de forma cualitativa y cuantitativa el proceso de apertura del plano basal de la nanoarcilla y permitirá determinar la distancia entre planos.

Para la determinación de los niveles de exfoliación y dispersión de la nanoarcilla se utilizará la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Además, se llevará a cabo una cuantificación de las propiedades mecánicas en función de los ratios de compatibilizante.

2.2.1. Caracterización de la dispersión de nanoarcilla en composites PP-NC en función del ratio de compatibilizante.

Este apartado se centrará en el estudio de la influencia del ratio de agente compatibilizante en los fenómenos de dispersión de la nanoarcilla en la matriz de polipropileno. El empleo de la técnica de difracción de rayos X (XRD) permitirá conocer los fenómenos de intercalación debidos a la apertura de la distancia del plano basal en la nanoarcilla. Por otro lado, con el empleo de técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se podrá cuantificar y validar la dispersión global de la nanoarcilla en la matriz de polipropileno, así como los niveles de exfoliación conseguidos en función del ratio de agente compatibilizante.

2.2.2. Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-NC en función del ratio de compatibilizante.

En este apartado, manteniendo constante la proporción de nanoarcilla, se evaluará la efectividad del agente compatibilizante en la mejora de la estabilidad térmica de los compuestos de PP con la nanoarcilla compatibilizada. Para llevar a cabo este estudio, se emplearán técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con determinación de puntos de inicio de oxidación en función del ratio de agente compatibilizante.

2.2.3. Caracterización del comportamiento mecánico de composites PP-NC en función del ratio de compatibilizante.

Teniendo en cuenta que el agente compatibilizante permite mejorar la interacción entre la fase orgánica de las nanoarcillas modificadas y las cadenas de polipropileno, es predecible un efecto sobre las propiedades mecánicas de los materiales. Por ello, en este apartado, se llevará a cabo un estudio de la influencia del ratio de agente compatibilizante en el conjunto de propiedades mecánicas a tracción y dureza, para así determinar junto con las propiedades térmicas, el ratio de compatibilizante más adecuado.

2.3. Optimización de la cantidad de nanoarcilla en compuestos PP-nanoarcilla.

Esta parte de la planificación se centrará en la influencia de la cantidad de nanoarcilla en las propiedades finales una vez optimizado el ratio de compatibilizante.

Una vez evaluada la influencia de la cantidad de compatibilizante en las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas de polipropileno compatibilizado con nanoarcilla, en este apartado se evaluará la influencia de la cantidad de nanoarcilla en las propiedades mecánicas y térmicas, manteniendo en todo momento el ratio de compatibilizante definido en la fase anterior.

En esta fase se emplearán técnicas de difracción de rayos X, complementada con microscopía electrónica de transmisión (TEM) para evaluar la dispersión de la nanoarcilla en el seno de la matriz polimérica. Por otra parte, se llevarán a cabo una serie de ensayos de tracción, que permitan determinar parámetros resistentes fundamentales como el módulo de elasticidad, el alargamiento a rotura y la tensión de rotura. Como medida adicional de las propiedades mecánicas se realizarán mediciones de dureza.

Además, se evaluará la estabilidad termo-mecánica mediante la realización de ensayos vicat con determinación de temperaturas de reblandecimiento.

Esta fase se desglosa en una serie de tareas que se amplían a continuación.

2.3.1. Caracterización de la dispersión de nanoarcilla en composites PP-NC.

Este apartado tiene como finalidad evaluar los niveles de dispersión, así como de intercalación-exfoliación de la nanoarcilla en función de la proporción relativa en los compuestos, manteniendo constante el ratio de compatibilizante optimizado en la fase anterior. Se trabajará con técnicas de difracción de rayos X que permiten conocer la apertura del plano basal (intercalación) y técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que permiten conocer los niveles de exfoliación, así como la homogénea distribución de las nanopartículas en la matriz de polipropileno.

2.3.2. Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-NC en función del contenido de nanoarcilla.

En este apartado se cuantificará la mejora en las prestaciones térmicas de los compuestos de polipropileno con diferentes cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio de compatibilizante constante. Concretamente, se evaluará la mejora en la degradación termo-oxidativa con el empleo de técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) así como la estabilidad termomecánica a través de la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VSC) de los compuestos.

2.3.3. Caracterización del comportamiento mecánico de composites PP-NC en función del contenido en nanoarcillas.

Esta tarea se centrará en el estudio de la influencia del contenido de nanoarcilla en las prestaciones mecánicas finales de los compuestos base polipropileno, manteniendo el ratio de compatibilizante constante. Se estudiará el comportamiento mecánico de los compuestos a tracción, así como sus propiedades de dureza.

2.4. Optimización del proceso de hilatura y caracterización de fibras compuestas PP-nanoarcilla.

Una vez optimizadas todas variables que influyen en la preparación de los nanocompuestos, en este apartado se procederá a la producción de fibras textiles. Para ellos los trabajos a ejecutar contemplan:

- Preparación de formulaciones (PP-NC).

Utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotante se preparará la cantidad suficiente (50 Kg) de cada una de las formulaciones en las condiciones determinadas y estudiadas en los apartados anteriores, en función de las temperaturas, velocidades, ratio de compatibilizante y diferentes concentraciones de nanoarcilla aditivada.

- Estudio del comportamiento reológico de las formulaciones.

Mediante el uso de la reología capilar será posible conocer el comportamiento que las diferentes formulaciones tendrán que soportar en el interior de la planta

piloto de extrusión de fibras. De los resultados obtenidos se podrán definir variables como la temperatura y la presión de trabajo más adecuadas para obtener una fluidez correcta de las formulaciones a través del cabezal de hilatura.

- Definición preliminar características hilo multifilamento.

Uno de los parámetros más importantes, es definir el título de hilo que deseamos obtener con el fin de ir optimizando el resto de variables que intervienen en el proceso. Hay que definir de antemano en que rango de valores tenemos que trabajar para ir acotando el resto de variables.

- Estudio y optimización de las variables implicadas en el proceso productivo.

Mediante el empleo de la planta piloto de extrusión de fibras se irán estudiando y optimizando los valores de las diferentes variables de procesado. Será importante establecer el perfil de temperaturas óptimo (en extrusora y el cabezal de hilatura) para obtener los valores de fluidez adecuados para el procesado de fibras textiles. También se deberán considerar otras variables como la alimentación de polímero, la presión y contrapresión de trabajo y su influencia para garantizar que dichas formulaciones fluyan correctamente (homogénea y uniforme) tienen sobre el producto final.

- Obtención de hilados.

Las características mecánicas de los hilos deben ser suficientes para garantizar operaciones posteriores de tisaje y ennoblecimiento. En este apartado se deberán controlar parámetros como la resistencia, tenacidad y alargamiento de los hilos obtenidos. Para ellos se deberá analizar la influencia de la velocidad y la relación de estiraje a aplicar, así como la temperatura de los cilindros de estiraje (godets) y la velocidad de bobinado, entre otras.

- Caracterización mecánica de los hilos y tejidos obtenidos.

Mediante la técnica de dinamometría se caracterizarán los diferentes hilos obtenidos y se establecerán las pautas para su correcto procesado en función de las concentraciones de nanoarcilla aplicadas.

III. EXPERIMENTAL

1. Materiales.

1.1. Polipropileno.



Lyondell Basell Polyolefins. Moplen HP561S –Polipropileno homopolímero.

Tabla III-1. Polipropileno HP561S. Propiedades

Propiedades	Método	Valor Unidades
Físicas		
Índice de fluidez (MFR) (230°C/2.16 kg)	ISO 1133	33 g/10 min
Índice de fluidez en volumen	ISO 1133	44 cm ³ /10 min
Mecánicas		
Esfuerzo de tracción	ISO 527-1,-2	34 MPa
Resistencia a tracción a rotura	ISO 527-1,-2	>50%
Resistencia a tracción (rendimiento)	ISO 527-1,-2	9.5%
Módulo de flexión	ISO 527-1,-2	1390 MPa
Térmicas		
HDT B (0.45 MPa)	ISO 75B-1,-2	81°C
Temperatura de reblandecimiento Vicat (A50 (50°C/h 10N))	ISO 306	153°C
(B50 (50°C/h 10N))		93°C

Descripción: Moplen HP561S es un homopolímero de distribución de pesos moleculares estrecha para aplicaciones de extrusión. Moplen HP561S está diseñado para la producción de filamentos continuos HTY y no tejidos spunbonded. Las propiedades de dicho polímero se muestran en la Tabla III-1.

1.2. Nanoarcilla.



CLOISITE®20A

Identificación: Bentonita alquil amonio cuaternario

Fabricante/Proveedor: Southern Clay Products

Nº CAS; 68953-58-2

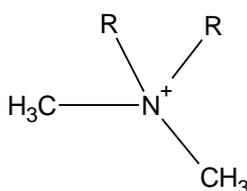
Descripción: Cloisite® 20A es una montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternario.

Aplicaciones: Aditivo para plásticos para mejorar tanto sus propiedades físicas como de refuerzo, HDT, CLTE y efecto barrera.

Tabla III-2 Propiedades CLOISITE 20A

	Modificante orgánico	Concentración modificante	% humedad	% Pérdida de peso por ignición
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g	< 2%	38%

10% menor	50 % menor	90 % menor
2 μ	6 μ	13 μ



R= Talco hidrogenado. 65% C₁₈ – 30% C₁₆ – 5% C₁₄

Figura III-1.Fórmula química del modificador orgánico de la nanoarcilla

Las propiedades de la nanoarcilla Cloisite se muestran en la Tabla III-2 y la fórmula química del modificador orgánico utilizado en la Figura III-1.

1.3. Compatibilizante. **SIGMA-ALDRICH®**

MAH - Polímero de injerto de polipropileno y anhídrido maleico (al 0,6 % en peso).

N^o CAS: 25722-45-6

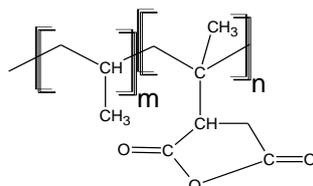


Figura III-2 Formula química compatibilizante

Agente compatibilizante en mezclas de polímeros y aleaciones (Figura III-2). Agente de acoplamiento para polietileno y polipropileno reforzado. Su funcionalidad se injerta (no copolimerizado) ofreciendo mejor reactividad y adhesión. Las propiedades químicas del compatibilizante utilizado se muestran en la Tabla III-3.

Tabla III-3. Propiedades químicas MAH

Parámetro	Valor/Unidad
Forma	Pellets
Índice de fluidez	115 g/10 min (190 °C – 2,16 Kg)
Composición	Anhídrido maleico 0.6% en peso
Impurezas Totales	<6% óxido de calcio
Punto de fusión	152 °C
Temperatura Transición	147 °C (Vicat, ASTM D 1525)
Solubilidad en H ₂ O	Insoluble
Densidad (25 °C)	0.95 g/ml

1.4. Estabilizante térmico.



Durante la preparación de las mezclas de polipropileno-nanoarcillas se ha empleado un agente antioxidante que previene la degradación termo-oxidativa del polímero. Dicho producto, referenciado como 92098, lo comercializaba la empresa Alcolor S.A. (ahora IQAP masterbatches), la cual centra su actividad en el desarrollo de masterbatch polímero-colorante. La empresa no ha facilitado la ficha técnica del producto. Atendiendo a sus indicaciones se trata de una combinación de compuestos fenólicos con un punto de fusión comprendido entre 180-185°C. Su apariencia es la de un polvo no extremadamente fino de color blanco.

1.5. Aceite de ensimaje.



**ZSCHIMMER & SCHWARZ
INCORPORATED**

Fasavin CF 64 (Aceite de ensimaje para filamentos continuos de polipropileno).

Tabla III-4 Propiedades químicas FASAVIN CF64

Parámetro	Valor/Unidad
Composición	Combinación poliglicoles con aditivos antiestáticos
Aspecto	Claro (amarillento)
Densidad a 20 °C	1.1 g/ml
Índice refracción (20 °C)	1.46
Viscosidad (20 °C)	160 mPa
pH al 10%	7
Solubilidad en H ₂ O	Si (desmineralizada)
Materia activa	90 %

Tanto las propiedades químicas principales como la composición la podemos observar en la Tabla III-4.

1.6. Aceite de texturizado.



PROCOIL 390-F

Para el avivado, enconado, texturizado (aire / fricción) y urdido de los filamentos sintéticos.

Lubricante de síntesis de baja viscosidad, altamente refinado, inodoro, e inoxidable, debidamente aditivado para conferir a los hilos un coeficiente de fricción extraordinariamente bajo, no producir goteos, y conferir un elevado poder de cohesión entre filamentos en su utilización en los multifilamentos. Facilita la aplicación del porcentaje de lubricante deseado, y su buen poder de reparto mejora el devanado. Buen poder antiestático.

Se aplica en estado puro del 1,5 al 3,5 % sobre peso de hilo. El porcentaje varía en función del filamento y del destino final de utilización. Las propiedades químicas del lubricante se las podemos observar en la Tabla III-5.

Tabla III-5 Propiedades químicas PROCOIL 390-F

Parámetro	Valor
Naturaleza	Aceite parafínico/ester sintético
Color	Prácticamente incoloro
Aspecto	Líquido transparente
Pto. Inflamación	> 170 °C
Pto. Congelación	< -12 °C
Densidad a 20 °C	0.85 g/cm ³
Viscosidad a 20 °C	29 - 32 cst
pH	6.5 – 8
Caracter	No iónico

2. Métodos y procedimientos.

2.1. Mezclado de componentes.

Previamente a la extrusión de hilos, se ha procedido al mezclado de los componentes mediante el empleo de técnicas de compounding con una extrusora de doble tornillo co-rotante modelo ZSK 18 MEGAlab suministrada por Coperion (Figura III-3).



Las características generales de esta extrusora se describen en la Tabla III-6.

Tabla III-6 Características generales de la extrusora de doble tornillo co-rotante

Parámetro	Valor
Diámetro exterior de los tornillos	18 mm
Profundidad del canal	3,2 mm
Velocidad máxima de giro de los tornillos	1200 rpm/min
Potencia motor	10 kW
Posibilidades de producción, dependiendo de la materia prima y del tipo de formulación	1-40 kg/h
Fabricación de pequeños lotes	desde 200 g



Figura III-3 Vista general de la extrusora de doble tornillo co-rotante

La unidad principal consiste en cuatro motores de corriente alterna conectados al eje principal. Estos cuatro motores están controlados por un inversor de frecuencia común. La caja de cambios reduce la velocidad del eje de los tornillos y distribuye el par de torsión entre los dos ejes de salida. Incluye un embrague de seguridad instalado entre la unidad principal y la caja de cambios. Las especificaciones más importantes de la misma se encuentran en la Tabla III-7

Tabla III-7 Especificaciones técnicas de la extrusora de doble tornillo co-rotante

Parámetro	Valor
Energía máxima de las marchas reductoras (siendo la velocidad de tornillo 1.200 rpm):	9,5 Kw.
Tolerancia de salida del par de torsión (0 – 1.200 rpm):	38 Nm
Capacidad del depósito de aceite:	1 litro
Nivel de ruido a 1 metro de distancia (DIN 45635):	68 + 2 dB(A)

2.2. Inyección de mezclas de polipropileno con nanoarcillas.

En la fabricación de las probetas para determinar las propiedades de las mezclas de PP con nanoarcillas se utilizó una inyectora Babyplast 6/6 de Cronoplast S.L. Los parámetros de inyección se muestran en la Tabla III-8 .

Tabla III-8 Parámetros de inyección

Parámetro	Zona	
Temperaturas (°C)	Plastificación	265
	Cámara	270
Temperaturas (°C)	Boquilla	275
	De inyección	8.0
	De enfriamiento	1.0
	De succión	0.5
Tiempos (s)	De boquilla	0.4
	De expulsión	1.0

2.3. Extrusión de fibras mediante fusión.

El proceso de extrusión se lleva a cabo en una Planta Piloto de extrusión de fibras multifilamento, sumamente versátil capaz de procesar fibras monocomponente, fibras huecas y fibras bicomponentes, en cualquiera de sus cuatro variantes: corteza-núcleo (core-sheath), yuxtapuestas (side by side), islas en el mar (islands in the sea) y segmentadas (segmented pie).

La planta no está disponible a nivel comercial, ya que ha sido configurada partiendo de las premisas de flexibilidad solicitadas (amplio rango de títulos, trabajo con diferentes polímeros termoplásticos, posibilidad de obtener hilos POY o FDY, fibras multifilamento mono y bicomponentes. La firma inglesa ESL (Extrusion Systems Limited) fue el suministrador. Dada la singularidad del equipo a continuación se exponen sus componentes más relevantes:

1. Plataforma elevadora

Ajustable en altura, sobre ella están situadas las dos líneas de extrusión de fibras bicomponentes, las tolvas, las bombas de inyección del fundido y el cabezal de hilatura.

2. Dos extrusoras de husillo simple:

Extrusoras de 32 mm de diámetro con una relación L/D de 24. Ambas poseen un sistema de refrigeración por agua. Únicamente, está refrigerada la primera zona de la extrusora a fin de evitar que el calor dañe el motor de la extrusora.

Además, cada una de las extrusoras posee cuatro zonas de calentamiento que emplean resistencias eléctricas. Es posible alcanzar una temperatura máxima de trabajo de 400°C; por lo tanto, es posible trabajar con la práctica totalidad de polímeros termoplásticos existentes en la actualidad. La pieza que actúa de punto de unión entre la tolva y la extrusora incorpora una entrada para nitrógeno líquido, por si se considerara necesario un sistema de enfriamiento más energético. Todos los elementos metálicos de la extrusora han sido fabricados con una aleación de hierro dopado con nitruros; este material presenta una excelente resistencia a la abrasión.

Las tolvas de alimentación poseen un sistema de presecado que permite trabajar con polímeros como PES o PA, los cuales no deben contener humedad alguna durante el proceso de extrusión de fibras.

Los deshumidificadores DS 503 (PIOVAN) son generadores de aire deshumidificador mediante filtraje molecular, con un flujo de aire hasta 80 m³/h. Los dos modelos se caracterizan por sus dimensiones extremadamente compactas, gracias a su circuito de deshumidificación monotorre. Su punto de rocío medio, inferior a los -35 °C, permite un eficaz tratamiento de deshumidificación en la mayoría de los polímeros higroscópicos como ABS, PA, PC y PET.

La temperatura del aire se regula mediante una tarjeta electrónica hasta los 160°C. Es imposible insertar todos los parámetros y modalidades de trabajo con el teclado de control. El display visualiza la temperatura de trabajo, la temperatura de set y posibles mensajes de alarma. Para alimentar las tolvas se emplea un sistema automático de dosificación capaz de alimentar 50kg/h a través de una conducción de 5-6m de longitud.

3. Cabezal de hilatura

Dispone de dos bombas de inyección del polímero (una para cada extrusora). El sistema de calentamiento del cabezal de hilatura es similar al empleado en los tornillos de extrusión. Las matrices del cabezal de hilatura (spinning packs) están formadas por varios platos que aseguran la correcta alimentación del polímero. Se dispone de los siguientes elementos de extrusión:

- Spinning pack para filamentos bicomponentes side-by-side.
- Spinning pack para filamentos bicomponentes sheath-core.
- Spinning pack para filamentos bicomponentes cartwheel (8 segmentos).
- Spinning pack para filamentos bicomponentes islands-in-sea.
- Spinning pack para filamentos monocomponentes.
- Spinning pack para fibras huecas.

Diferentes relaciones L/D en el capilar: 2/1 y 4/1.

Diferentes diámetros de agujero: 0.20, 0.25, 0.30, 0.40 y 0.50 mm.

Diferentes secciones: circular y trilobal.

4. Dos bombas de alimentación del fundido

Pieza de precisión para alimentar el polímero en el cabezal de hilatura con un caudal constante y totalmente controlado. El ajuste de los tornillos debe hacerse empleando un destornillador dinamométrico. Capacidad: 2.92 cc/rev.

5. Cabina de enfriado por aire (Air quench cabinet)

La zona de enfriado por aire posee una longitud total de 2,5 m, estando dividida en 5 zonas de idéntica longitud (0.5 m cada una de ellas). Además, mediante la plataforma elevadora donde están situadas las extrusoras es posible controlar la longitud de la zona de secado por aire, reduciendo dicha longitud por debajo de los 0,5 m si se considerara necesario.

6. Sistema de acabado

Emplea un aplicador cerámico para suministrar el lubricante que protegerá el hilo durante la fase de estiraje. El aceite lubricante o ensimaje está contenido en un recipiente para tal efecto y un sistema transportador lo conduce hasta el dispositivo de aplicación sobre el hilo: sistema tipo jet de aplicación por doble cara.

7. Rodillo de salida (take off)

Diámetro: 0.834 m.

Ancho: 100 mm

Capaz de alcanzar velocidades de 3.000 m/min.

8. Estación de estiraje

Consta de 4 pares de godets:

- Godets 1-4: calentados por inducción. Temperatura máxima 225°C. Diámetro de 0.5 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 3.000 m/min.
- Godets 5-6: calentados por inducción. Temperatura máxima 225°C. Diámetro de 0.5 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 4.500 m/min.
- Godets 7-8: sin sistema de calefacción. Temperatura máxima 225°C. Diámetro de 0.834 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 6.000 m/min.

Cada par de godets emplea un motor propio. La superficie de los mismos está recubierta de un compuesto cerámico para asegurar la adherencia óptima durante el estirado.

9. Sistema de tangleado

Se encuentra entre el último par de godets y la bobinadora. Mediante la aplicación de puntos de presión se reúnen los filamentos para formar el hilo.

10. Sistemas de bobinado

- a) Bobinadora de baja velocidad.
Rango de trabajo: 500– 2.500 m/min.
- b) Bobinadora de alta velocidad.
Rango de trabajo: 2.000-6.000m/min.

11. Sistema de enfriamiento (Chiller)

El sistema de enfriamiento se emplea para refrigerar tres diferentes zonas del sistema de extrusión:

- La zona de enfriamiento por aire.
- La zona 1 de la extrusora.
- El sistema de deshumidificación (regeneración del gel de sílice).

A continuación en la Figura III-4 se muestra una fotografía de la planta piloto y en la Figura III-5 un esquema general del proceso de hilatura por fusión utilizado en este trabajo.



Figura III-4 Planta piloto de hilatura por fusión

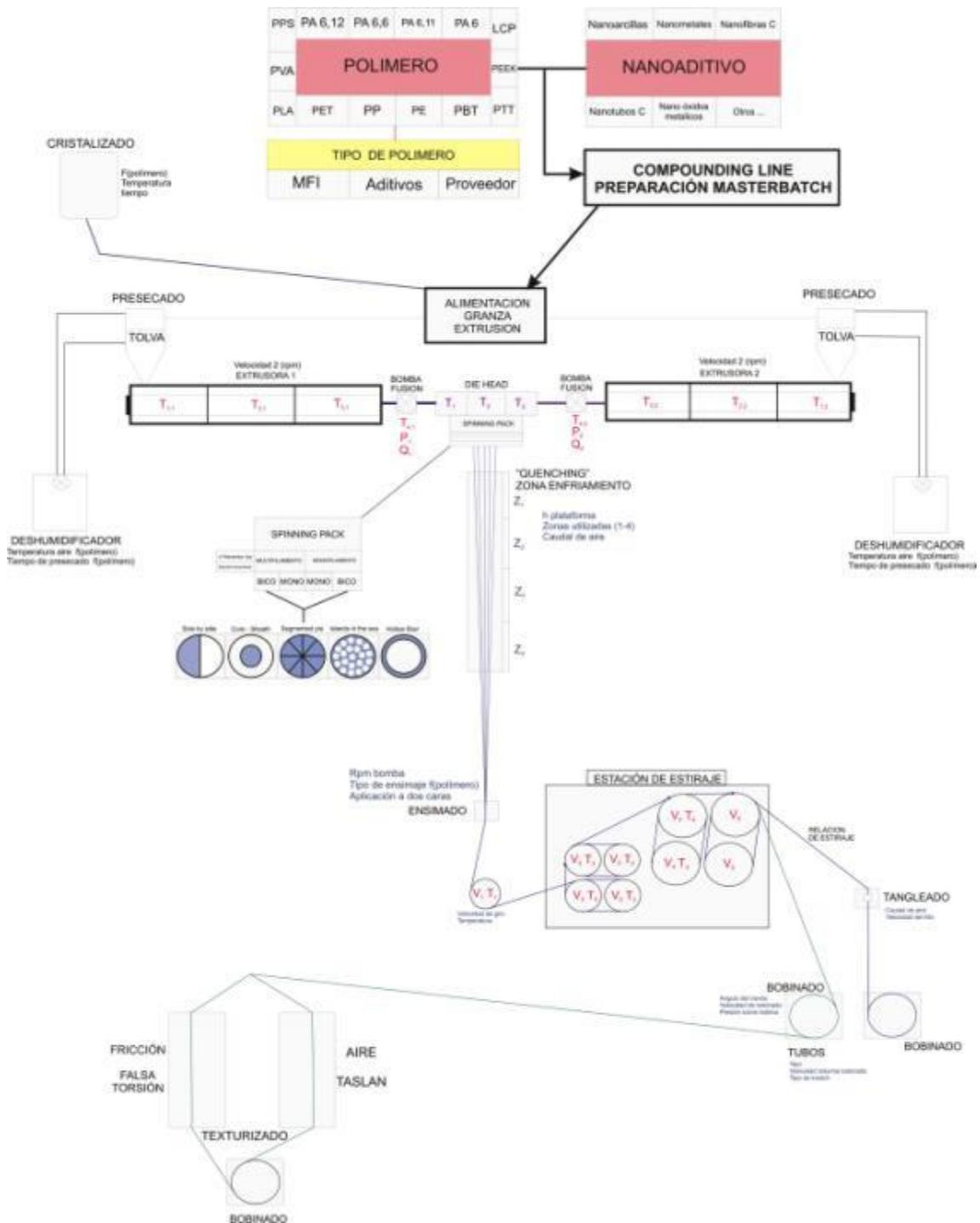


Figura III-5 Esquema general del proceso de hilatura por fusión

2.4. Equipo de texturizado por aire.

Los hilos texturizados son obtenidos a partir del tratamiento de hilos multifilamento de origen termoplástico utilizando un flujo turbulento de aire a presión.

Mediante este procedimiento se forman bucles en la superficie del hilo, aportándole volumen. Dependiendo de la materia utilizada, la estructura del bucle ofrece un hilo con características que se asemejan a aquellos productos convencionales de fibra cortada, tanto que incluso a los hilos texturizados se les denomina hilos “tipo hilado”.

De este modo, en su forma más simple, la máquina de texturizado por jet de aire consiste en una zona de alimentación de hilo (fileta), una zona de devanado adecuada con transporte del hilo y posterior bobinado, incluyendo un par extra de cilindros de alimentación justo antes de la boquilla o jet de aire. Ya que la formación del bucle es el resultado del encogimiento del hilo, los cilindros de alimentación situados antes de la boquilla de aire o jet, operan a una velocidad bastante superior que aquellos que estiran el hilo tras el jet de aire, provocando de esta manera una sobre-alimentación. Un esquema sencillo de esta técnica es el que se muestra en la Figura III-6.

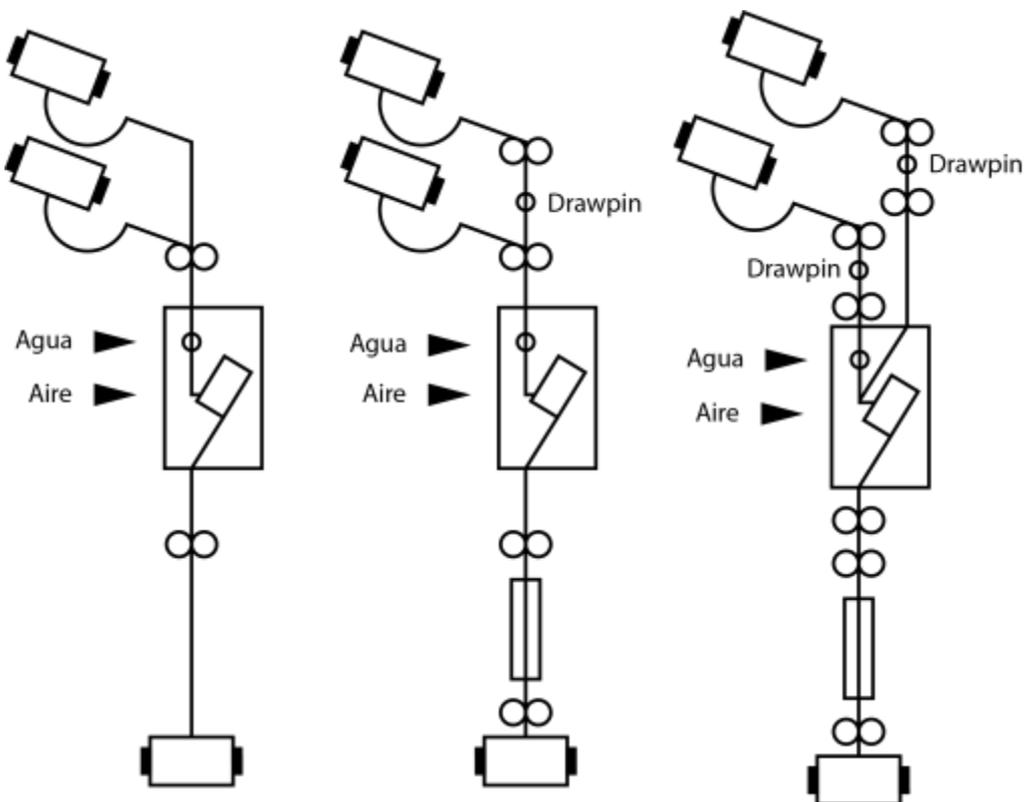


Figura III-6 Procesos de texturizado por jet de aire (simple, paralelo y efecto-core)

Cuando se procesan determinados hilos termoplásticos, principalmente aquellos que son fácilmente procesables como POY (pre-oriented yarn o hilo parcialmente orientado), normalmente a la maquinaria se le suele incluir una zona de pre-estirado, que consiste básicamente en un par extra de cilindros de alimentación y un pasador calefactado.

De forma similar, los hilos termoplásticos suelen estar sometidos a procesos de calor, con el fin de reducir el encogimiento residual del hilo texturizado y al mismo tiempo reducir el tamaño de los diferentes bucles formados en la superficie del hilo. La adición de la zona de calefacción además del par extra de cilindros de alimentación situados tras el jet de aire, permite que la zona de termofijado tenga lugar de forma continua.



Figura III-7 Máquina de texturizado por aire (SSM)

Las máquinas de texturizar por jet de aire o “TASLAN”, posee diversas configuraciones y constan principalmente de:

1. Dos juegos de cilindros (para el transporte del hilo), entre los cuales el hilo se tensa y que usualmente presenta entre ellos un paso en caliente.
2. Dos juegos de cilindros entre los cuales el hilo es texturizado. El jet de texturizado está contenido en una caja aislada acústicamente, la cual, además contiene el dispositivo para humedecer el hilo previamente a que entre en contacto con la tobera o jet de aire.
3. Dos juegos de cilindros entre los cuales se le realiza un estirado al hilo.
4. Dos juegos de cilindros entre los cuales se le aplica temperatura al hilo y se le deja relajar.
5. Una zona de aplicación de ensimaje
6. Una zona de recogida y posterior bobinado del hilo (bobinadora)

La configuración más utilizada para el texturizado de hilos tipo POY se puede observar en el esquema de la Figura III-8 .

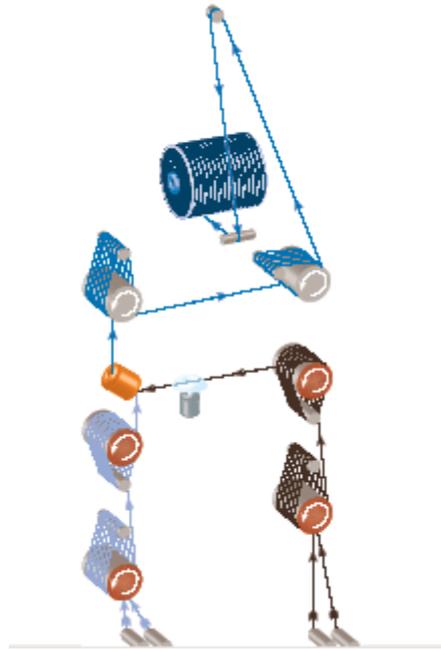


Figura III-8 Configuración para hilos POY

Uno de los puntos más importantes de la máquina de texturizado es el jet de aire. Actualmente los jets no requieren de ningún tipo de mantenimiento o ajuste para su uso, pero la selección de un jet adecuado es muy importante, ya que dependiendo del título del hilo a texturizar, su uso o aplicación final y sus características, necesitaremos un jet u otro.

El jet utilizado en el experimental de este trabajo es el jet radial, del cual podemos observar tanto el esquema como su apariencia en la Figura III-9. Además se muestra una relación de los diferentes modelos de jet radiales en función del título del hilo en la Tabla III-9.

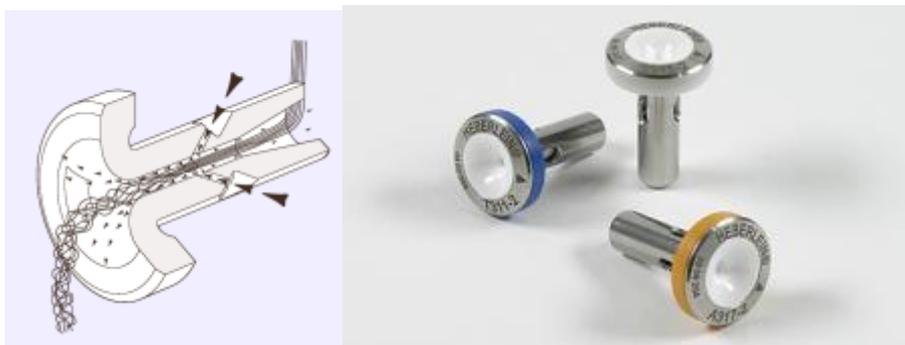


Figura III-9 Jet radial (Heberlein)

Tabla III-9 Jets radiales en función del título del hilo

Tipo	Intervalo de presión p_e (bar)	Velocidad del bobinador (m/min)*	Títulos finales (dtex)*	Títulos de monofilamento (dtex)*	Sobrealimentación de hilo del efecto a la tobera*	Fórmula para el consumo de aire q_{vn} (m ³ /h)
T311	8-14	650	30-400	1,00 – 2, 50	60%	$0,54 \times (p_e+1)$
T321	8-14	650	150-550	1,50 – 4,00	70%	$0,81 \times (p_e+1)$
T341	8-14	500	250-1.100	2,50 – 6,00	80%	$1,46 \times (p_e+1)$
T351	8-14	500	500-3.000	22,00	80%	$2,05 \times (p_e+1)$

*Valores orientativos

El esquema de la maquinaria utilizada de SSM modelo TW2-T DIGICONE Preciflex™ se muestra en la Figura III-10 .

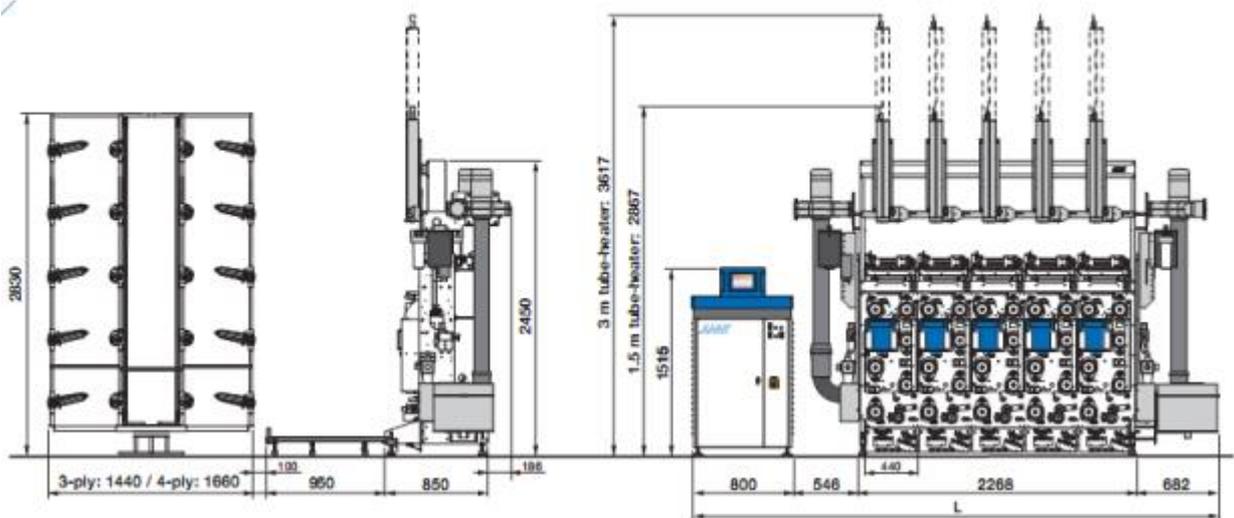


Figura III-10 Esquema máquina texturizado

2.5. Obtención de estructuras textiles.

La planta piloto de tejeduría utilizada en este trabajo consta de tres equipos (encoladora, urdidor y telar), los cuales se exponen a continuación.

Encoladora: SS565. (Single-end Sizing Machine – SS565), (Figura III-11). La cantidad mínima de encolado y la calefacción eléctrica es suficiente para lograr una alta calidad en el encolado. Esto está plenamente en consonancia con los requisitos de muestreo en la velocidad, la sencillez y el ahorro. Las principales características de la misma se especifican en la Tabla III-10.



Figura III-11 Encoladora SS565

Tabla III-10 Características de la Encoladora SS565

Modelo	SS565
Baño encolado	Calentadores eléctricos con controles electrónicos.
Rotura hilos	Dispositivo detección de rotura de hilo.
Secado	Secado mediante aire caliente a través de calentadores eléctricos. Controlador electrónico.
Potencia	Una fase 220V, 50-60 Hz.

Urdidor: Mini warper SW550 (Figura III-12). "Mini Warper" SW550 está especialmente diseñado para el telar de muestreo y puede producir plegadores de poca longitud, con un ancho fijo y diferentes colores; para trabajar con el telar SL8900 Evergreen. Sus características principales las podemos observar en la Tabla III-11.



Figura III-12 Urdidor Mini warper SW550

Tabla III-11 Características del Urdidor Mini warper SW550

Parámetro	Característica
Ancho de trabajo máx.	508 mm
Longitud urdimbre	3,6 m
Cambio color	Cambio de los movimientos son controlados por el PC. El color/ hilo se cambia manualmente a través de alertas del PC
Rotura hilo	Sensores de rotura de hilo.
Diseño	Software diseño SEdit2.
Consumo aire	10 l/min. 6-9 kgf/cm ²
Potencia	Una fase 220V a 50-60 Hz
Control	Base PC industrial / Windows Embedded

Telar: SL 8900 Evergreen (Figura III-13). Telar completamente funcional que puede producir todo tipo de muestras de tejidos de la tapicería, indumentaria, telas industriales, etc. Además, Evergreen trabaja sin problemas a velocidades elevadas con una gran eficiencia. Con unas características que se muestran en la Tabla III-12, está dirigido a todos los detalles íntimos de muestreo.



Figura III-13 Telar Evergreen SL 8900

Tabla III-12 Características del Telar SL 8900 Evergreen

Parámetro	Característica
Ancho máx. tejido	508 mm
Velocidad	75 ppm max. (ancho 508 mm) / 85 ppm máx. (ancho 254mm)
Control	Base PC industrial / Windows Embedded
Selección trama	Dispositivo electrónico de selección de trama (8 colores)
Inserción trama	Pinza individual de inserción de trama por servo motor.
Diseño	Software diseño SEdit2.
Consumo aire	880 l/min. 6-9 kgf/cm ²
Potencia	Una fase 220V a 50-60 Hz

3. Técnicas experimentales y ensayos de caracterización.

3.1. Técnicas experimentales.

3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Es la más simple y universalmente empleada de las técnicas térmicas. En la calorimetría diferencial de barrido la muestra y la referencia se someten a un programa térmico que aumenta en forma continua; en este caso, se agrega calor sobre la muestra o la referencia, para mantenerlas a una temperatura idéntica. El calor suministrado que se registra, compensa el que se pierde o se gana como consecuencia de reacciones endotérmicas o exotérmicas que tienen lugar en la muestra.

El material de referencia debe cumplir una serie de características para no desvirtuar la medida realizada: no debe experimentar eventos o procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar, no debe reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares y su conductividad térmica debe ser similar a la de la muestra.

Generalmente, se utiliza como referencia un crisol vacío. La preparación de la muestra es importante para reducir la resistencia térmica en el sensor del equipo. Así se evitan gradientes de temperatura dentro de la muestra y el consiguiente fallo de la señal registrada. Por esta razón, las muestras ideales son films o muestras que ocupen perfectamente la parte inferior del crisol.

Puede emplearse una purga de gas por varias razones: para eliminar el gas y vapores formados en la célula durante el análisis -la célula de medida es así protegida de gases corrosivos (por ejemplo, halógenos)-; para desplazar el oxígeno atmosférico y evitar la oxidación no deseada de la muestra; para la introducción de un gas reactivo para investigar su reacción química con la muestra.

Tiene varias aplicaciones: determinación de puntos de fusión de fases cristalinas; estudios sobre la influencia de la historia térmica en la fusión de polímeros; estudios sobre la influencia de la densidad del polietileno u otros polímeros en los fenómenos de fusión y cristalización; estudios sobre la influencia de los pretratamientos; determinación de pureza; determinación de procesos de fusión y de cristalización y determinación de tiempos de inducción en oxidaciones isotérmicas de polímeros.

Además de éstas, es posible emplear las técnicas DSC en la determinación de transiciones vítreas de 2º orden; determinación de recristalización exotérmica y fusión de polímeros semicristalinos; medición de capacidades caloríficas, entalpías de fusión, temperaturas de transición, calores específicos, datos sobre procesos cinéticos, datos sobre polimerización isotérmica, sobre reacciones químicas resultantes de aditivación de polímeros a alta temperatura.

Los diversos ensayos de caracterización de la estabilidad térmica y procesos de degradación de las mezclas de PP con nanoarcillas se ha llevado a cabo con un calorímetro diferencial de barrido mediante una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000. En la Tabla III-13 se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Tabla III-13 Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821

Parámetro	Valor
Rango de temperatura	T _{amb} hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N ₂ liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 °C	± 350 mW
Rango de medidas 300 °C	± 250 mW
Rango de medidas 700 °C	± 200 mW
Resolución	0,04 µW

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 µl, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se describen en la Tabla III-14

Tabla III-14 Condiciones de ensayo utilizadas en la calorimetría diferencia de barrido

Característica	Valor
Cantidad de material	3-6 mg
Tipo de atmósfera	aire
Rampa de temperatura	30-350 °C
<i>Velocidad de calentamiento</i>	5 °Cmin ⁻¹

Se ha utilizado atmósfera de aire para poder evaluar la influencia de los procesos de oxidación a altas temperaturas (termooxidación).

3.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA).

Mide el cambio de peso de una muestra bajo condiciones isoterma o bajo calentamiento o enfriamiento programado, usualmente en forma lineal. La escala de la balanza se compensa automáticamente por medio de una unidad moduladora eléctrica y, utilizando sensores adecuados, se logra que la señal eléctrica sea directamente proporcional a la variación en peso de la muestra.

Se utiliza principalmente para investigar procesos de secado (desorción); reacciones de descomposición; pirólisis bajo gas inerte como el nitrógeno; o la oxidación en aire. Descomposiciones estequiométricas permiten determinar el contenido. Mezclas de sustancias orgánicas indican la cantidad de material volátil (orgánico) y de cenizas (cargas). En muchos casos, el rango de temperatura de descomposición hace posible la identificación y caracterización de la muestra.

La técnica de análisis termogravimétrico se puede emplear para investigar cualquier proceso físico o químico que incluya un cambio de peso en el material.

Una atmósfera de gas alrededor de la muestra tiene una importante influencia sobre los análisis termogravimétricos. Son varias las ventajas que supone su introducción: retirar gases o vapores producidos en la célula de medida que podrían alterar el balance final; reducir la condensación de productos en las partes frías del equipo; eliminar la presencia de gases corrosivos; reducir las reacciones secundarias; desplazar el oxígeno por medio de un gas inerte y evitar oxidaciones no deseadas; introducir un gas reactivo que actúe sobre la muestra y actuar como refrigerante para el mecanismo de la balanza.

Entre otras aplicaciones destaca la detección de aditivos en plásticos; detección de contenido en agua, componentes volátiles y cenizas y examen de procesos de descomposición.

El estudio de la estabilidad térmica de las mezclas a altas temperaturas se ha llevado a cabo con una termobalanza.

Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla III-15.

Tabla III-15 Características técnicas del equipo de TGA Mettler-Toledo TGA/SDTA 851

Parámetro	Valor
Rango de temperaturas	Tamb hasta 1100 °C
Precisión de temperatura	± 0,25 °C
Reproducibilidad de temperatura	± 0,15 °C
Velocidad de calentamiento	Tamb hasta 1100 °C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000 °C hasta 100 °C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	1,0 µg
Resolución SDTA	0,005 °C
Ruido SDTA	0,01 °C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

Los crisoles portamuestras utilizados son de óxido de aluminio de 70 µl. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se muestran en la Tabla III-16

Tabla III-16 Condiciones de ensayo utilizadas en la caracterización termogravimétrica (TGA)

Parámetro	Valor
Cantidad de material:	8-10 mg
Tipo de atmósfera:	N ₂
Caudal:	40 ml min ⁻¹
Rampa de temperatura:	50-900 °C
Velocidad de calentamiento:	20 °C min ⁻¹

3.1.3. Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg que permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de

Rayleigh. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción.

En el diagrama que se muestra en la Figura III-14 se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45° .

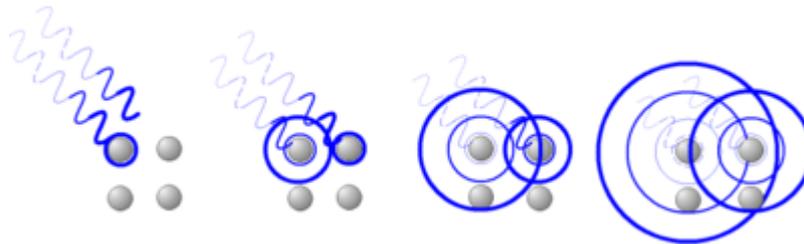


Figura III-14 Representación esquemática de la interacción de rayos X con los átomos superficiales

La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos (círculos azules) interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg y se muestra en la Figura III-15 :

$$n\lambda = 2d\sin\phi$$

Donde:

n es un número entero.

λ es la longitud de onda de los rayos X.

d es la distancia entre los planos de la red cristalina.

ϕ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

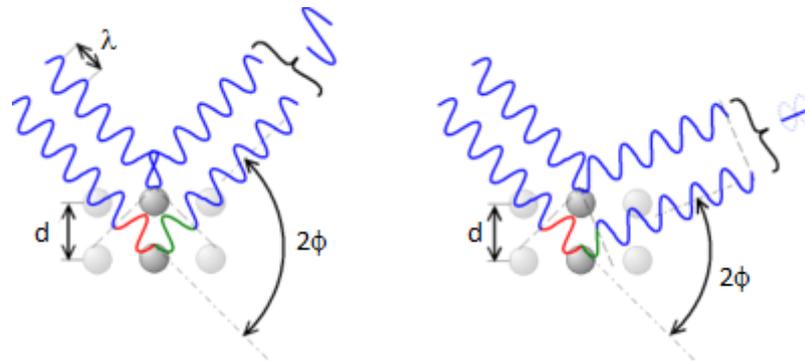


Figura III-15 Representación esquemática de la formación de interferencias constructivas y destructivas

Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

Los ensayos de caracterización de la intercalación de la nanoarcilla se han llevado a cabo con un equipo de difracción de rayos X, Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002 que está provisto de un cátodo de cobre y un filtro de níquel. La longitud de onda de la radiación es de $\lambda_{Cu} = 1,540598 \text{ \AA}$. Las condiciones de realización de los ensayos se detallan en la Tabla III-17.

Tabla III-17 Condiciones de caracterización XRD sobre muestras de polipropileno con nanoarcilla compatibilizada.

Parámetro	Valor
Voltaje (KV)	40
Intensidad corriente (mA)	40
Ángulo (2θ) inicio barrido	$1,5^\circ$
Ángulo (2θ) final barrido	$7,0^\circ$
Step	$0,02^\circ$

El sistema permite trabajar en muestras en forma de polvo, así como muestras sólidas. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo mediante un sistema de prensado en caliente a una temperatura de 150°C y una presión de 120 bar durante un tiempo de 10 min +5 min enfriamiento. Con este procedimiento, se consiguen muestras de diámetro 20 mm y 1 mm de espesor.

3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío. Es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

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. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Angstrom. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

El microscopio electrónico de transmisión que se ha utilizado es de la marca JEOL modelo JEM-2010. Puede trabajar en los modos de voltaje de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se obtiene una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm. Las principales características del mismo se especifican en la Tabla III-18.

El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD Instruments modelo INCA Energy TEM100.

Tabla III-18 Características del equipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Parámetro	Valor
Resolución	142 eV
Resolución máxima	1300 (h) x 1030(v) pixels
Área de detección	30 mm ²
Ventana	Tipo SATW

El detector es de Si(Li) con un área de detección de 30 mm² y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U. El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes Megaview II de la marca SIS con una resolución máxima de 1300 (h) x 1030 (v) pixels, que posee 4096 niveles de gris (12 bits), tiene alto rango dinámico y elevada sensibilidad y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes análisis. Para el corte de determinadas muestras la unidad cuenta con un ultramicrotomo marca RMC, modelo MTXL y una máquina de hacer cuchillas de la misma marca.

3.2. Ensayos de caracterización.

3.2.1. Determinación de las propiedades a tracción.

El ensayo de tracción consiste en deformar una probeta a lo largo de su eje mayor, a una velocidad constante y aplicando una fuerza determinada hasta que la probeta se rompa o hasta que el alargamiento alcance un valor previamente elegido. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta.

Las propiedades de tracción son las más importantes indicaciones de resistencia de un material. La fuerza necesaria para tirar de las probetas se determina juntamente con el alargamiento de rotura.

Del ensayo de tracción se obtienen unas curvas llamadas gráficos de tracción, como se muestra en la Figura III-16 . Sobre estas curvas se obtienen principalmente los siguientes valores o parámetros.

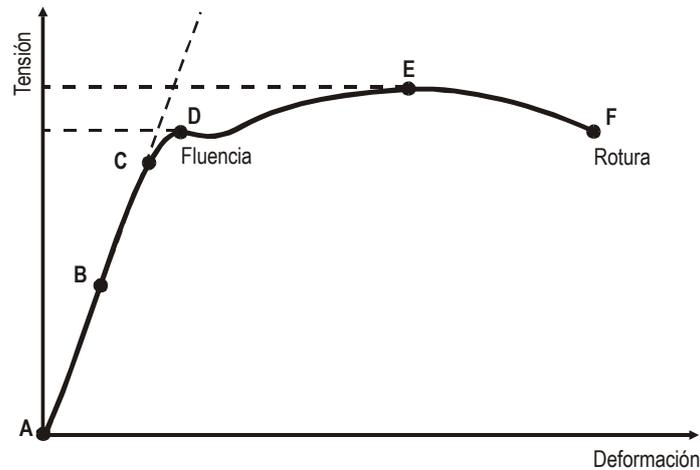


Figura III-16 Representación esquemática genérica de una curva de tracción

– **Esfuerzo máximo a la rotura, σ_M**

Esfuerzo máximo soportado por la probeta durante el ensayo de tracción.(punto E en Figura III-16).

– **Alargamiento a la rotura, ϵ_M**

Variación de longitud con respecto a la longitud inicial, que corresponde al valor del esfuerzo de tracción en el punto de rotura (punto F en Figura III-16)

– **Módulo de Young o módulo elástico, E**

Es la relación entre el alargamiento de una determinada parte de la probeta con respecto a la longitud inicial, en la zona de comportamiento elástico (hasta el punto C).

El equipo utilizado para la obtención de las propiedades mecánicas a tracción de las probetas inyectadas de mezclas de PP-NC ha sido una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest) a una velocidad de 10 mm/min a temperatura ambiente. El desarrollo del ensayo de tracción se realizó de acuerdo con la norma UNE-EN-ISO 527. Se utilizó un número no menor de 5 probetas para la determinación de las propiedades a tracción de cada uno de los materiales ensayados.

3.2.2. Determinación de las propiedades de dureza.

Este tipo de ensayo se desarrolló en un principio para determinar la dureza de cauchos y gomas, sin embargo, debido a su versatilidad, se ha extendido como un ensayo sencillo y útil para la determinación de durezas en materiales plásticos. El ensayo, puede llevarse a cabo de dos maneras distintas, según las condiciones del mismo, como se muestra en la Tabla III-19.

Tabla III-19 Principales parámetros de los ensayos de dureza Shore

Método	Carga (N)	Morfología punta
Shore A	12.5	Plana
Shore D	50	Punta afilada

- El método SHORE A se aplica a plásticos blandos cuya dureza no puede medirse con el método de la presión de la bola. Por ejemplo, se ensayan según este método el PVC plastificado, algunos cauchos.
- El método SHORE D puede incluso emplearse para la determinación de durezas en plásticos más duros.

Una de las ventajas más importantes de este método es que el coste de los equipos no es extremadamente alto, sin embargo, las mediciones de dureza no son todo lo exactas que sería deseable.

Las probetas deben cumplir unas condiciones mínimas para que el ensayo sea correcto (la medida sea lo suficientemente fiable). Así pues, las probetas de materiales blandos deberán tener un espesor de al menos 6 mm, mientras que en los plásticos duros, este espesor requerido es solamente de 3 mm. Las superficies de apoyo de las probetas deberán tener un diámetro mínimo de 35 mm, lisas y de caras completamente paralelas.

El ensayo se desarrolla con los durómetros Shore A o D. La diferencia entre estos dos procedimientos radica en el peso empleado y en la geometría de la punta.

- **Ensayo Shore A.** Como el material es muy blando, no es necesario aplicar mucho peso para evaluar la resistencia que ofrece el material, así pues, se utiliza una carga de 12.5 N. La punta del indentador es plana ya que el material no ofrece excesiva resistencia.
- **Ensayo Shore D.** Al utilizarse con materiales más duros, es necesario aplicar una carga superior, en este caso, de 50 N. Además, al poderse utilizar en materiales termoestables y termoplásticos rígidos, la punta presenta una geometría mucho más aguda para facilitar la medida.

En ambos casos, la lectura del valor de dureza no es directo, ya que hay que esperar unos 3 segundos después de aplicar la carga para obtener una medida estable y fiable.

Las durezas Shore se expresan con cifras enteras, que se leen directamente del durómetro, por ejemplo, Shore A75, o Shore D92.

Es conveniente indicar el estado de la superficie de las probetas o piezas que se ensayan, sobre todo cuando están curvadas o si el espesor empleado es inferior al que exige la norma para un correcto funcionamiento.

Estos métodos de determinación de durezas, no son todo lo exactos que interesaría, pero la información que proporcionan acerca del comportamiento del material es muy valiosa. El mismo material puede tener, según estos ensayos, valores de durezas con diferencias del orden de 2-3 unidades Shore.

La mayor utilidad de estos métodos es la obtención de datos comparativos de distintos materiales.

Los ensayos de dureza se realizaron mediante la utilización de un durómetro Shore A (Instrument J.Bot S.A.). Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se

realizaron de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 868. Se utilizaron un número no inferior a 5 probetas para la obtención de los resultados.

3.2.3. Determinación de la resistencia a la abrasión y formación de pilling.

Para determinar la resistencia a la abrasión se ha utilizado el método Martindale (Norma UNE-EN ISO 1294: 1999/AC:2006), por el cual una probeta circular es sometida a una carda definida y frotamiento con un tejido abrasivo normalizado. Este movimiento formará una curva de Lissajous. Al mismo tiempo el porta-probetas gira libremente alrededor de su propio eje, perpendicularmente al plano horizontal.

La probeta se somete a desgaste abrasivo durante un número de frotamientos determinado previamente. El número de frotamientos abrasivos entre los intervalos de inspección depende del tipo de producto y el método de evaluación. Para la realización de dicho ensayo se ha utilizado un equipo de abrasión James H. Heal & Co modelo Nu Martindale (James H. Heal & Co, Halifax – England) (Figura III-17).



Figura III-17. Equipo para la realización del ensayo de abrasión y pilling.

Para comprobar la formación de pilling se ha utilizado el mismo equipo, recurriendo esta vez a la norma UNE-EN ISO 12945-2:2001, la cual especifica que las probetas se deben montar en los tubos de poliuretano y entonces estos se hacen girar dentro de una caja

forrada de corcho que gira a velocidad constante de rotación. Pasado un tiempo definido de rotaciones, se evalúa visualmente la formación de pelusilla o bolitas.

3.2.4. Temperatura de reblandecimiento VICAT (VST).

Para caracterizar la estabilidad térmica de un material deberemos utilizar métodos que sean capaces de dar una indicación de la capacidad del material para soportar un contacto limitado instantáneo con un objeto calentado.

Su utilidad más concreta es la comparación de materiales, puesto que no ofrece información significativa acerca de otras propiedades.

Dentro de estos métodos se encuentra la temperatura de reblandecimiento. Estas propiedades caracterizan de alguna manera el límite máximo del rango de temperatura en el cual el material es utilizable. La temperatura Vicat representa la resistencia térmica a la penetración de una aguja como muestra la Figura III-18 .



Figura III-18 Esquema del penetrador empleado en la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST)

En la norma específica UNE-EN ISO 06, aparecen cuatro métodos para determinar la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) de los termoplásticos, en los cuales varían tanto la velocidad de calentamiento como la fuerza aplicada sobre el penetrador. Para la realización de este estudio se ha utilizado el método B50, con los parámetros siguientes mostrados en la Tabla III-20.

Tabla III-20 Principales parámetros de los ensayos de determinación de la temperatura de reblandecimiento VICAT

Método	Fuerza (N)	Velocidad de calentamiento (°C h ⁻¹)
B50	50	50

Estos métodos únicamente son aplicables a los materiales termoplásticos, puesto que permiten medir la temperatura a la que estos materiales comienzan a reblandecerse rápidamente.

Para la realización del ensayo se ha utilizado una carga de 50 N y una velocidad de calentamiento del fluido de 50 °C/h. Se han utilizado dos probetas por cada ensayo, el ensayo se ha repetido en el caso que la diferencia de temperaturas entre las dos probetas haya excedido de 2 °C. Se ha utilizado para ello una estación Vicat/HDT modelo Deflex 687-A2 (Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain). El aceite utilizado en el baño era DOW Corning 200 Fluid 100 CS. Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 306.

3.2.5. Dinamometría.

Para la evaluación de las características de comportamiento mecánico de las fibras textiles son tradicionales los ensayos de tracción dinamométrica con dos tipos de comportamiento característicos: las fibras de elevado alargamiento a la rotura que presentan un comportamiento inicialmente elástico, seguido de un comportamiento plástico, mientras que las fibras de bajo alargamiento a la rotura tienen, esencialmente, un comportamiento elástico.

Tales parámetros no son, sin embargo, suficientemente definatorios de los criterios de selección de las materias textiles en cuanto a dar acertada respuesta de comportamiento mecánico en diferentes sollicitaciones. Para ello se precisa la definición de los siguientes conceptos:

- *Carga de rotura F(N)*: Fuerza máxima, en newtons, que soporta una probeta de fibra o hilo sometida a un ensayo de tracción hasta rotura.
- *Alargamiento a la rotura A (%)*: Crecimiento en longitud de la probeta de fibra o hilo en la rotura, con respecto a su longitud inicial, expresado en %.
- *Presión de rotura R (MPa)*: Carga de rotura F, con respecto al área de la sección transversal del conjunto de filamentos del hilo, expresada en Pascales. $R = F(N)/s(m^2)$

- *Tenacidad T (N/tex)*: Carga de rotura F , con respecto al título o masa lineal del hilo antes del ensayo. $T = F(N)/t(\text{tex}) = R(\text{GPa})/\rho(\text{g/cm}^3)$.
- *Módulo de elasticidad E (MPa)*: Presión de rotura R , con respecto al alargamiento relativo L/L_0 correspondiente, determinado en la zona elástica (de comportamiento lineal).
- *Módulo de elasticidad específico E_{sp} (N/tex)*: Módulo de elasticidad E , respecto a la densidad ρ . $E_{sp} = E(\text{GPa})/\rho(\text{g/cm}^3)$.

Una probeta de hilo se alarga hasta la rotura mediante un dispositivo mecánico adecuado, y se anotan la fuerza de rotura y el alargamiento en la rotura.

Equipo utilizado para determinar el comportamiento de hilos bajo cargas de estiramiento axial fue un Dinamómetro INSTRON mod. 3343 (Figura III-19). Se utilizó una velocidad de alargamiento constante de la probeta del 100% por minuto (tomando como base la longitud inicial de la probeta) de 250 mm (con una velocidad de desplazamiento de 250 mm/min). La norma utilizada fue UNE-EN ISO 2062: 2010.



Figura III-19 Dinamómetro INSTRON mod 3343

3.2.6. Reología Capilar.

Para la determinación de la viscosidad de un material en estado fundido a altas velocidades de cizalla se ha utilizado la reología capilar con sistema pistón-cilindro-boquilla (reómetro de extrusión). Se ha utilizado un reómetro capilar modelo Smart Rheo 2000 (CEAST) de pistón doble como se muestra en la Figura III-20.

La reometría capilar es una técnica en la que una muestra se extruye a través de una boquilla o dado capilar de dimensiones conocidas y en la que se registra la presión de salida de la gota a través del mismo dado a una velocidad de flujo volumétrica conocida. Los reómetros capilares están formados por un barril o cañón de temperatura controlada que incorporan uno o más taladros de precisión fijados a la salida con los dados o boquillas. Unos transductores de presión se montan inmediatamente sobre los dados para registrar la presión de gota mientras el material está siendo extruído a través de las boquillas o dados. La viscosidad de cizalla es la principal medida de la resistencia al flujo y por tanto afecta a los procesos reales, especialmente cuando se producen cambios en la temperatura y velocidad de flujo.

El experimento más básico que se lleva a cabo en reometría capilar es la "curva de flujo de viscosidad" o "barrido de velocidad de cizalla" donde la muestra es empujada por un pistón a una velocidad determinada a través de una boquilla o dado capilar y entonces se monitoriza la presión sobre dicho dado. La presión va creciendo hasta que se alcanza una situación de equilibrio en la que se registra dicha presión. A partir de aquí se van haciendo ensayos a diferentes velocidades en función del interés de las velocidades de cizalla deseadas y que se hacen normalmente en un solo ensayo. En la Tabla III-21 se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Tabla III-21 Características del reómetro Smart Rheo 2000

Parámetro	Valor	
Diámetro Cilindro	15 mm	
Longitud de trabajo del barrel	290 mm	
Rango de temperaturas	50 – 450 °C	
P _{max} sensor presión	1400 bar	
Fuerza Máxima	20 kN	
Velocidad pistón	Mínima	0,006 mm/min
	Máxima	1200 mm/min
Tipo de barrel	Doble Pistón	
L/D Capilar (D=1mm)	5	
	20	
	30	
Unidad de estiraje – Melt Stretching Unit		
Software VisualRheo		



Figura III-20. Vista del reómetro capilar CEAST

3.2.7. Caracterización del título de la fibra.

La determinación del número o título de un hilo se lleva cabo siguiendo la norma UNE EN ISO 2060:1996 "Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la masa lineal (masa por unidad de longitud) por el método de la madeja", que lo define como el peso de una determinada longitud de hilo al establecer como unidad de medida el Tex (1 Tex equivale a que 1.000 metros de hilo pesan 1 gramo).

El título de un hilo también se puede expresar en otras unidades como el dtex (10 x Tex) y el denier (9 x Tex).

La masa lineal se calcula a partir de la longitud y la masa de probetas apropiadas. Se preparan probetas de una longitud adecuada mediante el aspeado de las madejas de ensayo en las condiciones especificadas.

3.2.8. Caracterización térmica.

La evaluación de las propiedades térmicas de los diferentes tejidos se van a estudiar utilizando tres ensayos diferentes: la determinación del índice de oxígeno, la determinación del calor radiante y la resistencia térmica de los mismos.

Determinación del índice de oxígeno.

Siguiendo la norma UNE-EN ISO 4589-2: 2001/A1:2006 se ensaya una probeta, que puede ser rígida o flexible, que se encuentra montada en una chimenea transparente por la que circula oxígeno y nitrógeno. El ensayo prosigue permitiendo que la llama choque contra la superficie superior de la probeta durante un tiempo máximo de 30 s, con una retirada de la llama cada 5 s para verificar si la probeta está ardiendo. Esta retirada periódica, además, asegura que la temperatura de la superficie de la probeta no excede, cosa que podría rebajar el valor del LOI.

El equipo que se ha utilizado para la realización de dicho ensayo es una Fire HBP – LOI Tester de la compañía WAZAU (Figura III-21).



Figura III-21. Equipo para el ensayo del índice límite de oxígeno.

Determinación del calor radiante.

Se fija una muestra a un marco vertical que la soporta y se expone a un nivel de calor radiante durante un tiempo determinado. Según se desee más o menos calor radiante se variará la distancia entre la muestra y el foco de radiación térmica. Cuando termina la exposición de la muestra se examina y se determinan todos los posibles cambios visibles.

El equipo utilizado para la realización de la determinación del calor radiante se ha fabricado expresamente por el centro investigador según norma (Figura III-22).

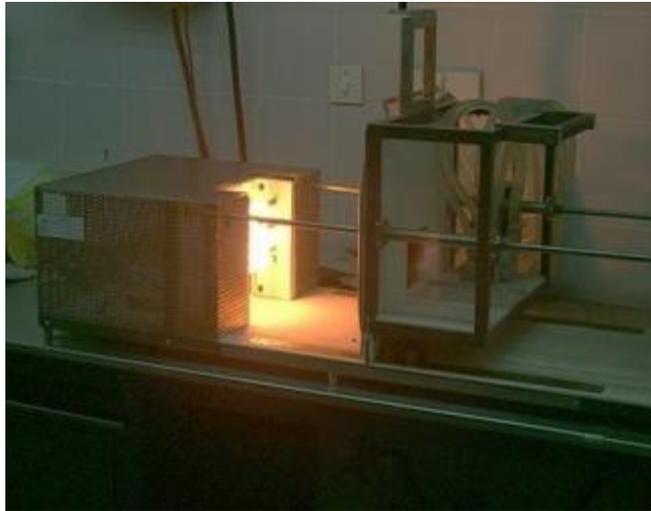


Figura III-22. Equipo para el ensayo de calor radiante.

Cálculo de la resistencia térmica.

Para realizar el ensayo correspondiente a la resistencia térmica se va a partir de la norma UNE-EN ISO 31092: 1996 por la cual se coloca una probeta sobre la placa que se encuentra calefactada eléctricamente, haciendo circular un flujo de aire acondicionado conducido para que fluya paralelamente por su superficie superior (según la norma citada anteriormente). Se ha utilizado, para dicho ensayo, una maquina WEISS TECHNIK modelo Simulation Sanlagen 640 ABT (Figura III-23).



Figura III-23. Equipo para la realización del ensayo de resistencia térmica.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

1. Optimización de las condiciones de mezclado de compuestos PP-nanoarcilla.

En este apartado se lleva a cabo la exposición y discusión de los resultados más relevantes ligados a la optimización del proceso de mezclado o “compounding” de los componentes de los compuestos basados en polipropileno y nanoarcillas modificadas. Dada la trascendencia de este procesado previo a la extrusión de fibra, se estudia con detalle la influencia de diversos parámetros críticos del procesado como:

- Velocidades de cizalla en el sistema de extrusión.
- Perfiles de temperatura para procesarlo.
- Necesidad de aditivos antioxidantes de proceso.

Teniendo en cuenta la sensibilidad del polipropileno a los procesos de degradación termo oxidativos, se exponen los resultados correspondientes a la caracterización térmica de las mezclas en función de diferentes variables de proceso.

Por otro lado, dada la importancia de los fenómenos de intercalación (apertura del plano basal en la nanoarcilla) y de exfoliación (rotura de la estructura laminar) en las prestaciones finales, este capítulo muestra una completa caracterización de éstos fenómenos mediante el empleo de técnicas de difracción de rayos X (XRD) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

1.1. Ensayos previos.

En esta primera fase, se muestran los resultados correspondientes a la optimización de las condiciones de procesado en las prestaciones finales de los compuestos basados en polipropileno y nanoarcillas. Concretamente, se lleva a cabo un estudio de la influencia de las velocidades de giro del husillo en el proceso de extrusión en la degradación del material durante su procesado, aspecto que adquiere gran relevancia debido a la sensibilidad del polipropileno a los procesos de degradación termo oxidativa, que pueden ser intensificados por los fenómenos de cizalla empleados en el proceso de mezclado o “compounding”.

Para la caracterización térmica de nanocomposites se han empleado las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). El empleo de estas técnicas ha permitido identificar algunos parámetros que intervienen en la mejora de la estabilidad térmica de los nanocomposites debido a la presencia de nanoarcillas

perfectamente integradas en la matriz plástica compatibilizada. Por otro lado y teniendo en cuenta que el proceso de extrusión puede provocar una cierta degradación en el material, se han utilizado éstas técnicas para identificar la posible degradación asociada a la extrusión previa ya que el polipropileno es un material muy sensible a atmósferas oxidantes a temperaturas elevadas, aspecto que se evidencia por un amarilleamiento del material extruido y la consiguiente pérdida en estabilidad térmica.

1.1.1. Caracterización del comportamiento térmico a bajas temperaturas de composites PP-nanoarcillas extruidos a altas velocidades.

Se han preparado diferentes muestras variando la cantidad de NC y la velocidad de procesado tal y como se muestra en la Tabla IV-1 .

Tabla IV-1 Muestras preparadas

DESIGNACIÓN	PP (%)	MAH (%)	NC (phr)	Velocidad (rpm)
PP-100	100			
PP98-MAH2:M600	98	2		600
(PP-MAH)98 – CL2:M600	98	2	2	600
(PP-MAH)98 – CL2:M900	98	2	2	900
(PP-MAH)98 – CL2:M1200	98	2	2	1.200
(PP-MAH)96 – CL4:M600	98	2	4	600
(PP-MAH)96 – CL4:M900	98	2	4	900
(PP-MAH)96 – CL4:M1200	98	2	4	1.200

La curva calorimétrica correspondiente al polipropileno virgen sin extruir Figura IV-1 muestra claramente un proceso de fusión en torno a 167 °C (pico endotérmico) y un proceso de degradación en torno a los 209 °C, asociado al comienzo del proceso de oxidación que experimenta un material de origen orgánico a altas temperaturas y en presencia de oxígeno (reacciones exotérmicas).

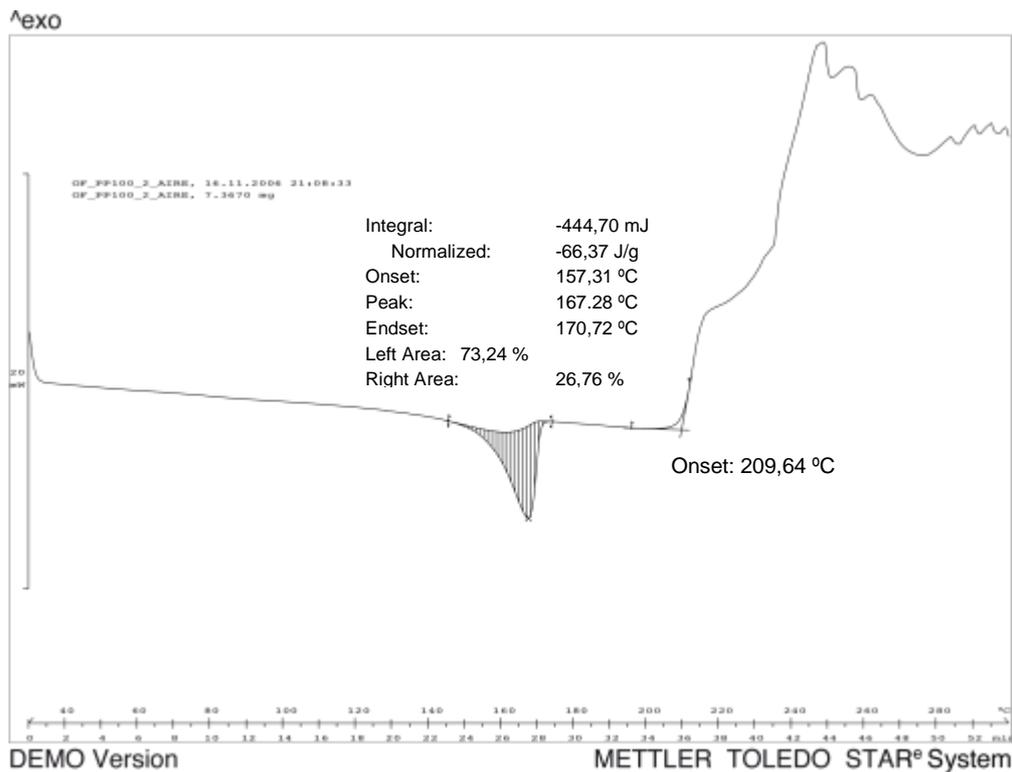


Figura IV-1 Curva calorimétrica de PP virgen; transiciones térmicas más relevantes

El proceso de fusión queda perfectamente caracterizado con las temperaturas de comienzo (Onset), final (Endset) y de pico (Peak) mientras que el proceso de degradación asociado a la oxidación del material, al tratarse de un proceso irreversible, suele caracterizarse mediante el empleo de la temperatura de inicio (Onset); esta temperatura de inicio de la degradación se puede considerar como un indicador de la estabilidad térmica del material ya que cuanto más elevado sea su valor, mayor estabilidad térmica presenta el material. También hay que tener en cuenta que dicha temperatura no implica una degradación total del material (carbonización), sino más bien el comienzo de la degradación (irreversible) en el material, aspecto que va a repercutir de forma decisiva sobre diferentes propiedades del material como puede ser:

- Aumento de cristalinidad y, en consecuencia, mayor rigidez.
- Cambio de color (amarilleamiento).
- Formación de micro-nanogrietas que pueden comprometer las prestaciones finales del material.

En atmósferas oxidantes (aire) el proceso de degradación producido, está asociado a la oxidación irreversible del material. Es importante destacar que el polipropileno es un material que, debido a su estructura, es muy sensible a los procesos de oxidación de ahí que sea de vital importancia conocer la ventana de temperaturas de procesado; es decir,

el rango de temperaturas en que el material ha fundido y no se ha degradado. La curva calorimétrica del polipropileno muestra claramente que deben superarse temperaturas del orden de 175-180°C para asegurar una buena fusión en el material, pero en ningún caso el material transformado, debe superar temperaturas del orden de 210 °C ya que, por encima de esta temperatura, el material empieza a oxidarse de forma irreversible.

En cuanto a los aditivos incorporados al PP en este estudio (nanoarcilla Cloisite 20A y copolímero de polipropileno y anhídrido maleico (MAH), las curvas calorimétricas del cloisite 20A muestra una temperatura de comienzo de degradación de 224,9 °C, mientras que esta temperatura para el MAH es también de 224,9 °C (Figura IV-2).

La curva del MAH muestra un comportamiento similar al observado con el polipropileno ya que se trata de un copolímero de propileno con anhídrido maleico para mejorar la compatibilidad. De cualquier manera, la temperatura de inicio de la degradación de este aditivo es superior a la del polipropileno virgen. Por su parte, la nanoarcilla muestra una estabilidad térmica a lo largo de un amplio rango de temperaturas, pero al superar temperaturas del orden de los 225 °C se produce una degradación de la fase orgánica contenida en la estructura.

Merece la pena destacar que esta temperatura de degradación en la nanoarcilla corresponde a la degradación de la fase orgánica que se ha intercalado entre las láminas de silicato. Esta fase orgánica se corresponde con un catión de amonio cuaternario con diferentes injertos que permiten el incremento de la distancia entre planos de silicatos (intercalación). Es precisamente este componente el que permitirá la interacción con el polímero base (PP), de ahí que sea necesario conocer el rango de temperaturas de degradación.

El hecho que ambos aditivos muestren temperaturas de degradación superiores a las del polipropileno virgen, indica una buena elección de los mismos y, además, evitará solapamientos de procesos que pueden llevar a una interpretación errónea de los resultados.

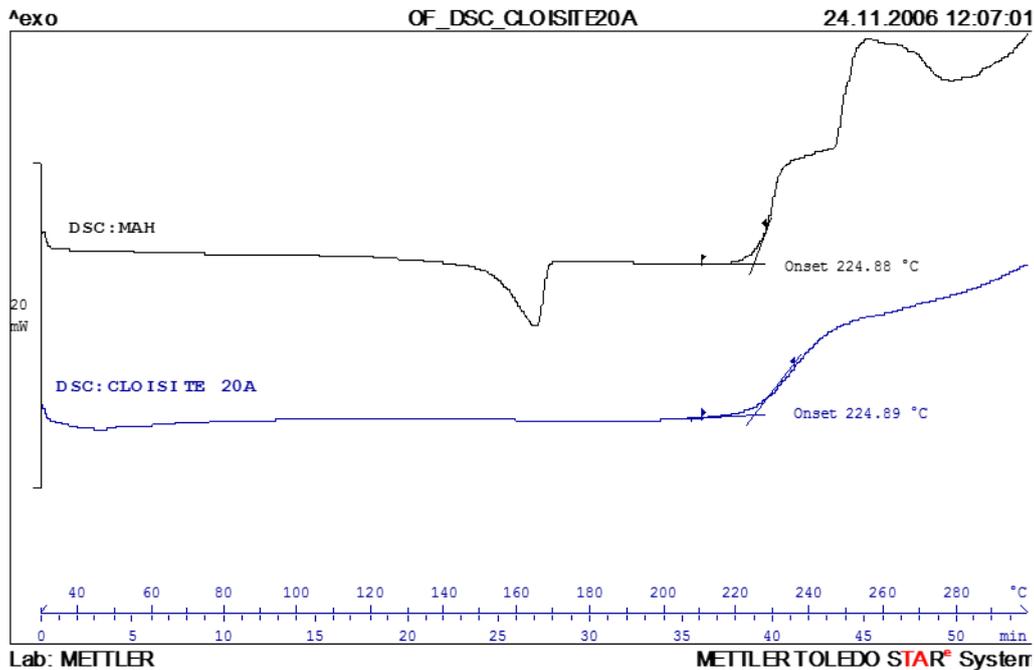


Figura IV-2 Curvas calorimétricas de la nanoarcilla (Cloisite 20A) y copolímero de polipropileno y anhídrido maleico (MAH)

Las mezclas de PP con MAH extruidas en máquina, pese a no detectarse indicios de coloración, muestran ciertos niveles de degradación (asociada a la oxidación del material a altas temperaturas en contacto con el aire) con respecto al PP virgen (Figura IV-3). Las mezclas de PP con MAH poseen un temperatura de inicio de degradación de 203 °C; valores ligeramente inferiores a los del PP sin extruir que pueden indicar una ligera oxidación del material. Es importante tener en cuenta que si bien las condiciones de programación de las distintas etapas en el proceso de extrusión no supera en ningún momento temperaturas del orden de 200 °C, hay que tener en cuenta que las altas velocidades de extrusión provocan una cizalla en el material que se traduce en una fricción interna que puede ser la causa de un incremento de la temperatura del fundido que sobrepase la temperatura de degradación del polipropileno y reduzca, de esta manera, la estabilidad térmica del material.

Es importante controlar las temperaturas en las distintas etapas del husillo de extrusión, pero es de vital importancia, y más cuando el material extruido va a ser la base para la fabricación de fibra, asegurar que la temperatura de la masa fundida no supera el valor de la temperatura de degradación del polipropileno virgen, situada en torno a 209 °C. En este sentido, las altas velocidades de cizalla pueden ser las responsables de un sobrecalentamiento del material que incide en una temperatura de masa superior a 209 °C y el inicio de la oxidación, que si bien no limita las aplicaciones y usos de estos materiales en determinados usos en ingeniería, para el proceso de hilado puede ser una variable crítica.

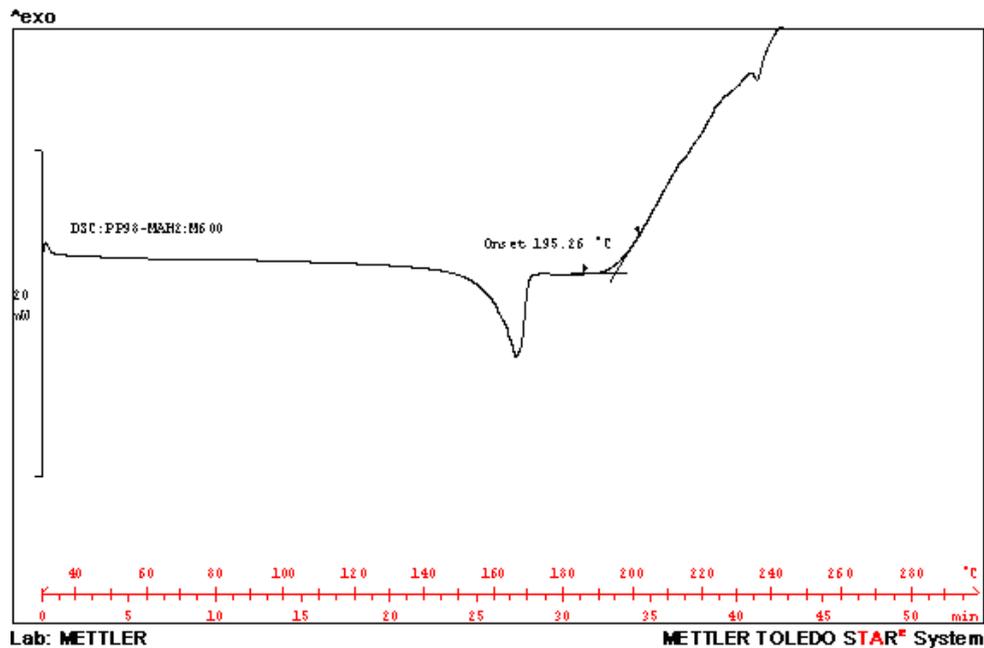


Figura IV-3 Curva calorimétrica de la mezcla de PP con un 2% de MAH como agente compatibilizante

Las curvas calorimétricas de las diferentes mezclas extruidas en diferentes condiciones (Figura IV-4), muestra claramente una disminución de la temperatura de inicio de la degradación, muy superior a las de las mezclas de PP con MAH anteriores. Esto es indicativo de que el proceso de transformación ha inducido cierta degradación (oxidación) en el material y que puede comprometer su comportamiento final. Esta degradación puede estar asociada a la velocidad de giro del husillo (demasiado alta). En cuanto a los valores de temperatura de fusión y cristalinidad, estos no muestran una variación significativa que permita identificar ninguna tendencia.

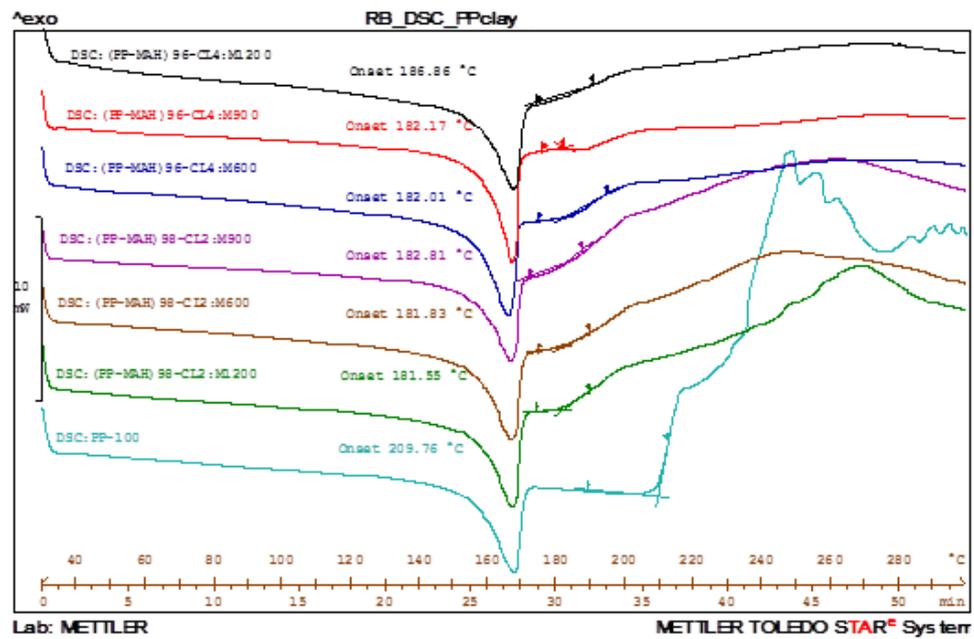


Figura IV-4 Curvas calorimétricas de diferentes mezclas de polipropileno con nanoarcilla modificada al 2% y 4% a diferentes velocidades

En la Tabla IV-2 se resumen los resultados del proceso asociado a la fusión y degradación de las diferentes mezclas de PP con NC (Closite 20A) con agente compatibilizante.

Tabla IV-2 Parámetros térmicos de la fusión y degradación de mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas

REF	MAH (%)	NC (phr)	V _{giro} (rpm)	Proceso de Fusión					TDeg
				Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm. (J·g ⁻¹)	%crist	Onset (°C)
PP-100	0	0	--	156,0	170,7	167,2	60,1	35,35	209,8
PP98-MAH2:M600	2	0	600	161,4	169,9	166,1	61,5	36,20	195,3
(PP-MAH)98 – CL2:M600	2	2	600	157,7	170,2	166,8	56,7	33,35	181,8
(PP-MAH)98 – CL2:M900	2	2	900	157,7	169,9	166,7	55,0	32,35	182,8
(PP-MAH)98 – CL2:M1200	2	2	1.200	161,4	170,2	167,1	55,1	32,41	181,6
(PP-MAH)96 – CL4:M600	2	4	600	156,8	168,8	165,8	59,0	34,71	182,0
(PP-MAH)96 – CL4:M900	2	4	900	162,2	169,4	166,7	57,8	34,00	182,2
(PP-MAH)96 – CL4:M1200	2	4	1.200	157,6	170,6	157,6	63,7	37,47	186,9

Los resultados obtenidos muestran claramente signos de oxidación asociados al proceso de extrusión y a las distintas velocidades de giro del husillo. Incluso para la velocidad más baja utilizada, (600 rpm), los procesos de degradación se han producido.

1.1.2. Caracterización del comportamiento térmico a altas temperaturas de composites PP-nanoarcillas extruidos a altas velocidades.

Si bien los resultados obtenidos con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) son bastante concluyentes en cuanto a la evidencia de cierta oxidación en el material que si bien no es completa (carbonización), al tratarse de un proceso irreversible puede plantear importantes problemas de estabilidad térmica en las fibras obtenidas, también se ha llevado a cabo un estudio de la estabilidad térmica a altas temperaturas para evaluar el efecto de las nanoarcillas así como la influencia de la degradación previa en el proceso de degradación a altas temperaturas (carbonización del material).

La Figura IV-5 muestra la curva TGA del polipropileno virgen sin compatibilizador. El proceso de degradación térmica se puede seguir a través del rango de temperaturas en que tiene lugar dicho proceso de degradación. Este proceso se caracteriza mediante las temperaturas de inicio (Onset), final (Endset) y de inflexión (Inflexion) asociadas al

principal proceso de pérdida de masa a temperaturas elevadas. En el caso del polipropileno virgen, la degradación se produce entre 452 y 485 °C y la temperatura a la cual la velocidad de degradación es máxima (inflexión) está en torno a 472 °C.

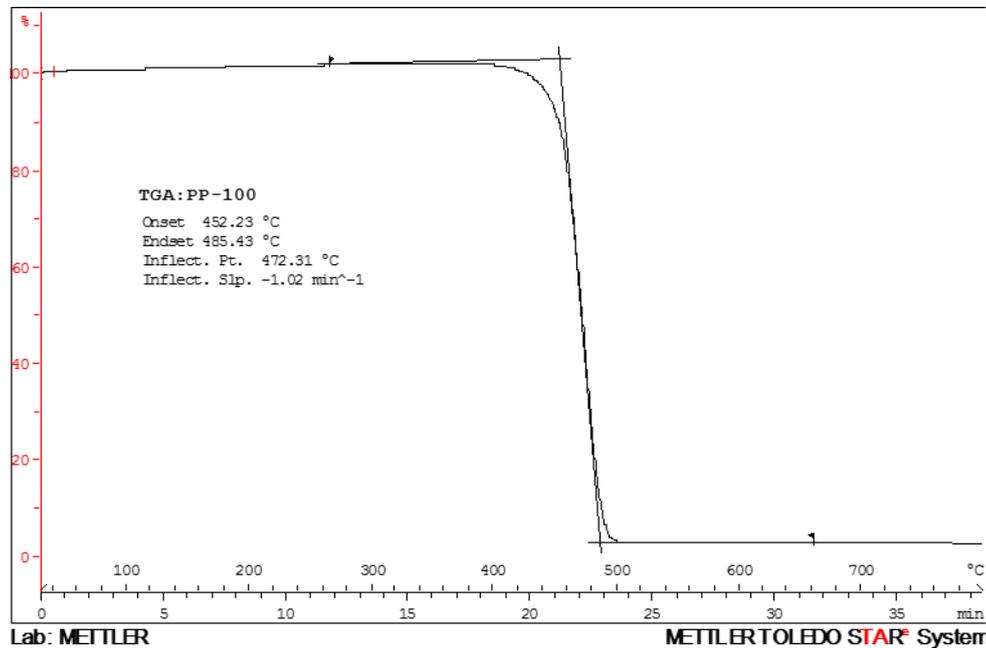


Figura IV-5 Curva termogravimétrica (TGA) para PP virgen

Con respecto a los aditivos utilizados, compatibilizador (MAH) y nanoarcilla (Cloisite 20A), (Figura IV-6), las curvas termogravimétricas muestran un inicio de degradación del componente orgánico de la NC (sal de amonio cuaternaria) a 310 °C, extendiéndose el proceso degradativo hasta los 456 °C y dejando una gran cantidad de residuo sin carbonizar (componente inorgánico de la nanoarcilla). Por su parte el MAH muestra su proceso de degradación entre 450 y 488 °C, así como una velocidad de degradación máxima a 474 °C, valores similares a los obtenidos con el polipropileno virgen.

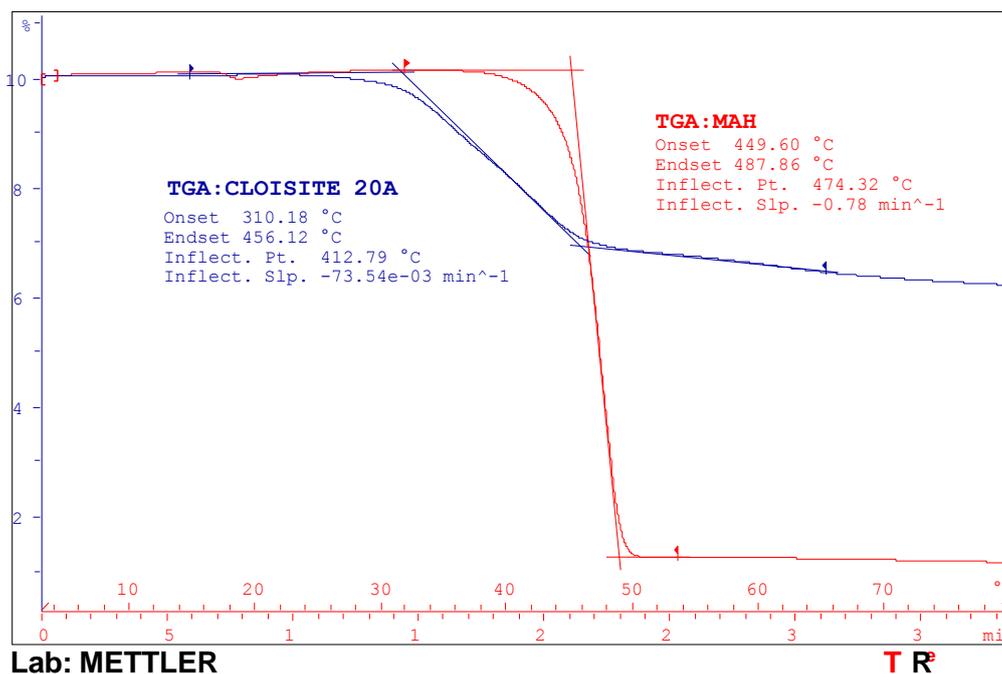


Figura IV-6 Curvas termogravimétricas (TGA) de la nanoarcilla (Cloisite 20A) y copolímero de polipropileno con anhídrido maleico (MAH)

El polipropileno compatibilizado con anhídrido maleico (Figura IV-7) muestra valores similares a PP sin extruir, aunque algo inferiores. El material extruido muestra un rango de temperaturas de inicio y final de degradación entre 450 y 484 °C y una temperatura de degradación máxima de 470 °C.

En relación a las muestras de polipropileno con nanoarcillas extruidas a diferentes velocidades (Figura IV-8) se aprecia claramente una reducción de la estabilidad térmica de las distintas mezclas; corroborando los resultados obtenidos con la calorimetría diferencial de barrido. Destacar que el rango de temperaturas de degradación se ve notablemente reducido y al mismo tiempo, desplazado hacia valores más bajos indicando una peor estabilidad térmica en relación al material virgen. La causa previsible de esta reducción, al igual que lo indicado en el aparatado anterior, puede ser la oxidación del material debida a un sobrecalentamiento de la masa fundida debido a un cizallamiento rápido (fricción interna).

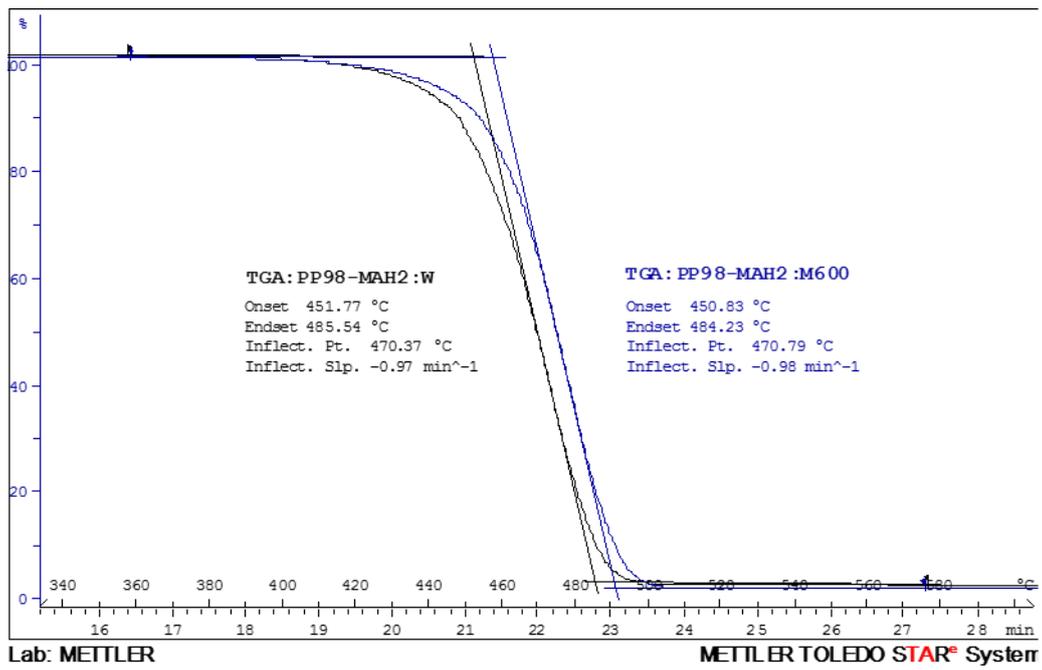


Figura IV-7 Curva termogravimétrica (TGA) para mezclas de PP con un 2% en peso de agente compatibilizante (MAH)

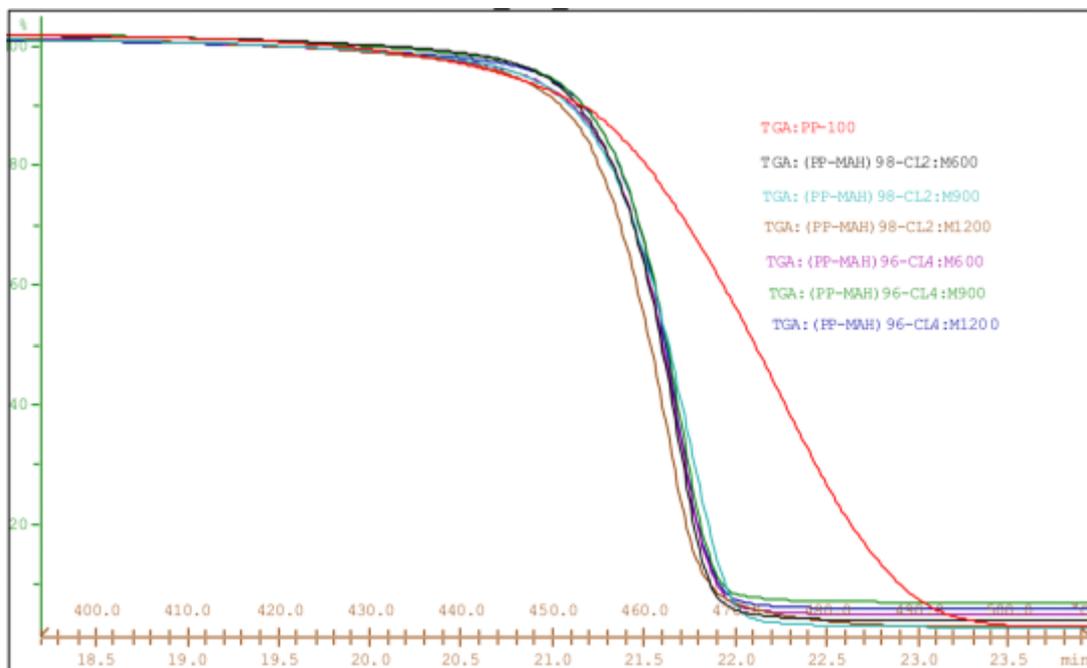


Figura IV-8 Curvas termogravimétricas (TGA) de diferentes mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas

En la Tabla IV-3 se muestran los resultados del proceso de degradación de las diferentes mezclas de MAH con NC.

Tabla IV-3 Parámetros térmicos de degradación de mezclas de polipropileno con NC compatibilizadas

REF	MAH (%)	NC (phr)	V _{giro} (rpm)	Proceso de degradación			
				Onset (°C)	Endset (°C)	Inflection point (°C)	Residuo (%)
PP-100	0	0	--	452,2	485,4	472,3	2,37%
PP98-MAH2:M600	2	0	600	450,8	484,2	470,8	1,63%
(PP-MAH)98 – CL2:M600	2	2	600	454,1	463,5	459,1	3,61%
(PP-MAH)98 – CL2:M900	2	2	900	453,7	465,7	460,7	2,67%
(PP-MAH)98 – CL2:M1200	2	2	1.200	452,4	463,0	458,5	2,90%
(PP-MAH)96 – CL4:M600	2	4	600	454,1	463,4	458,9	4,77%
(PP-MAH)96 – CL4:M900	2	4	900	454,6	463,4	549,1	6,94%
<i>(PP-MAH)96 – CL4:M1200</i>	2	4	1.200	455,0	463,1	458,8	5,88%

Los resultados obtenidos corroboran procesos de degradación presentes durante el mezclado en la extrusora. Las temperaturas de inicio de degradación son inferiores a las del PP virgen incluso para las mezclas de PP con compatibilizante sin adición de nanocarga. Los valores de inicio de degradación oscilan en un rango de valores entre 451 °C y 455 °C. Como se puede observar esas temperaturas son notablemente superiores a las obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido, puesto que los procedimientos ni la atmósfera de ensayo utilizada han sido los mismos. Los niveles de residuo obtenidos son los habituales, a medida que aumenta el contenido de nanoarcilla presente en la mezcla, aumenta la cantidad de residuo obtenido. Esto es debido a la carga inorgánica presente en las nanoarcillas (montmorillonita) que permanece durante el proceso.

1.2. Influencia de la velocidad de giro de los husillos de extrusión.

Las experiencias previas ponen de manifiesto que las altas velocidades de giro del husillo durante el proceso de extrusión, si bien permiten niveles de productividad muy elevados, son responsables de una significativa degradación térmica que puede comprometer posteriores etapas de procesado de fibras por fusión y, sobre todo las prestaciones finales.

Por ello, este apartado se centra en el estudio de la influencia de las velocidades de extrusión bajas, inferiores a 500 rpm, tanto en el comportamiento térmico de las mezclas extruidas como en la naturaleza de los procesos de intercalación y/o exfoliación conseguidos con esta redistribución de variables de procesado en el rango de las bajas velocidades.

1.2.1. Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-nanoarcilla extruidos a bajas velocidades.

Tabla IV-4 Ensayos calorimétricos (DSC) y termogravimétricos (TGA) realizados sobre mezclas de polipropileno con NC compatibilizadas con MAH al 2%

Nanoarcilla (phr)	Velocidad (rpm)	Perfil Temperatura
0	--	
0	150	1
2	150	1
2	200	1
2	250	1
2	300	1
2	400	1
2	500	1
2	150	2
2	250	2
2	300	2
4	250	1
4	350	1

La Tabla IV-4 muestra las pruebas realizadas en la que a diferentes dosificaciones de NC y utilizando 2 perfiles de temperatura (Tabla IV-5), se ha variado la velocidad de procesado con la intención de estudiar su influencia en las propiedades finales.

Las curvas calorimétricas de las diferentes mezclas extruidas en diferentes condiciones (Figura IV-9 y Figura IV-10), muestra claramente una disminución de la temperatura de inicio de la degradación, superior a las de las mezclas de MAH anteriores. Esto es indicativo de que el proceso de transformación ha inducido cierta degradación (oxidación) en el material y que puede comprometer su comportamiento final. Esta degradación (oxidación) puede ser debida al excesivo tiempo de remanencia del material en máquina, que incluso a temperaturas inferiores a la de degradación provoca el inicio de la oxidación en el material. Como se ha descrito anteriormente, también podría ocurrir que la apertura del plano basal de la montmorillonita modificada dejara la parte orgánica expuesta a la degradación; no obstante, hay que tener en cuenta que la cantidad de nanoarcilla

incorporada es muy baja y la señal de degradación aportada por el equipo es de gran magnitud.

Entre los parámetros que afectan al comportamiento térmico de las mezclas, destaca la velocidad de giro (rpm). En la Figura IV-9 se puede apreciar dicha influencia; a medida que aumenta la velocidad de giro, disminuye la temperatura de inicio de la oxidación desde valores cercanos a 192 °C hasta valores del orden de 188 °C.

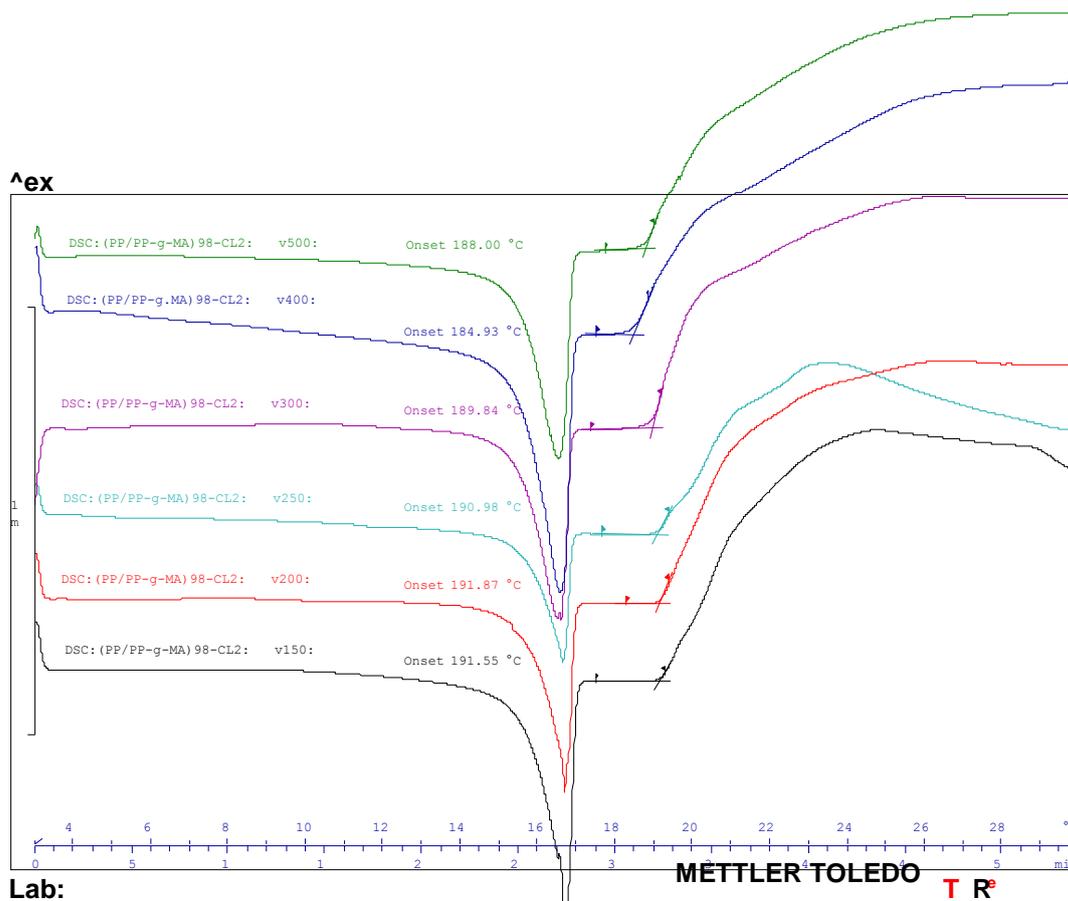


Figura IV-9 Curvas calorimétricas DSC correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 2% en peso de NC en función de la velocidad de giro

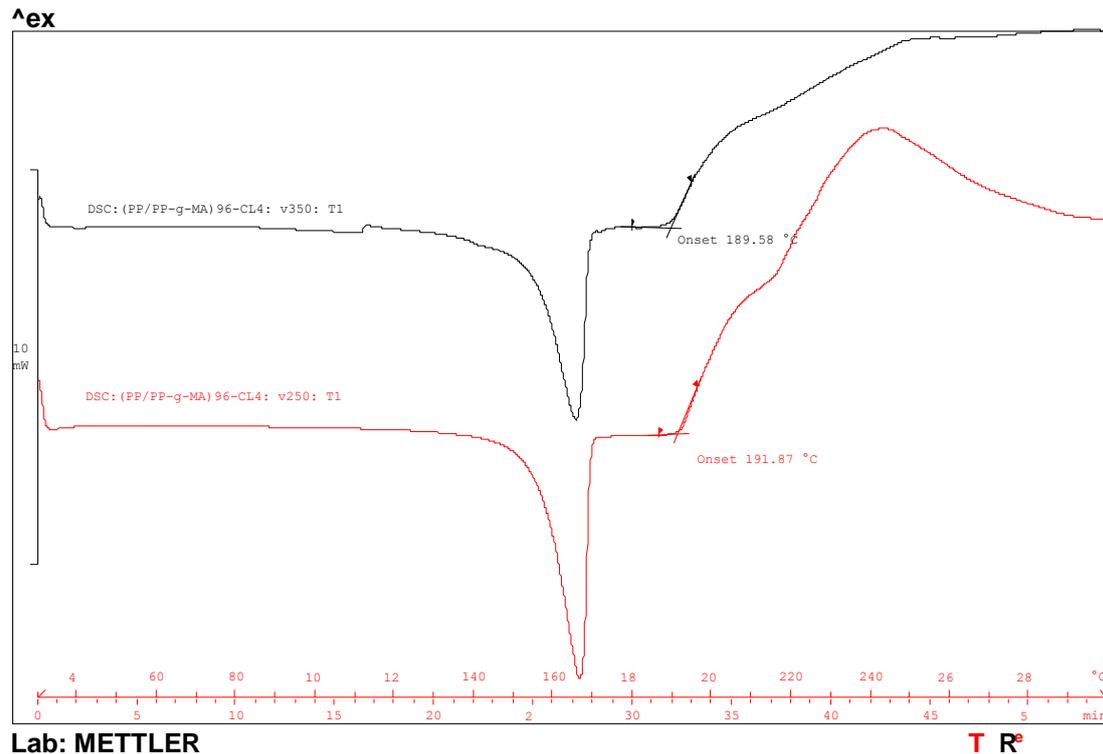


Figura IV-10 Curvas calorimétricas DSC correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 4% en peso de NC en función de la velocidad de giro

En este sentido, las bajas velocidades de giro, son más interesantes para obtener un material con escasos efectos de oxidación. No obstante, es importante considerar que incluso en las muestras extrudidas a bajas velocidades, el material experimenta una reducción de aproximadamente 20 °C en relación al material virgen, de tal manera que, incluso en estas condiciones, el material adquiere cierta degradación térmica (oxidación) que puede comprometer sus posteriores aplicaciones ya que el proceso de extrusión-hilado requiere la aplicación de un nuevo ciclo térmico sobre un material que muestra evidencias de degradación por oxidación. Este mismo comportamiento se aprecia tanto en los sistemas con un 2% de nanoarcilla como con los sistemas con un 4% de nanoarcilla (Figura IV-10).

En relación con los ensayos termogravimétricos sobre mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas con MAH extrudidas con diferentes cantidades de NC y velocidades de giro, (Figura IV-11 y Figura IV-12), se aprecia claramente un incremento de la estabilidad térmica de las distintas mezclas; ello es indicativo de que el proceso de apertura de la NC ha sido adecuado (apertura del plano basal de la montmorillonita que permite los procesos de intercalación y exfoliación) y de forma indirecta indica un buen mezclado de los materiales. En la (Figura IV-11) se muestran de forma comparativa las curvas TGA en atmósfera oxidante correspondientes a las mezclas que tienen un 2% de

NC. Se puede apreciar claramente cómo el proceso de degradación cambia de forma apreciable; el material retarda considerablemente la temperatura de inicio de la degradación (Onset) pero la degradación es más rápida como consecuencia de la oxidación previa en el material tal y como ha revelado la calorimetría diferencial de barrido (DSC). A pesar de estabilizar el material, sobre todo, retardar el tiempo de inicio de la degradación, no se aprecia una relación clara y directa en función de la velocidad de giro del husillo ya que en el rango de temperaturas en que se produce la reacción de combustión hace que el proceso sea fuertemente exotérmico y puede transcurrir más rápido o lento según la masa de material, geometría de la muestra. Comportamiento similar se observa en las muestras que se han aditivado con un 4 % de nanoarcilla (Figura IV-12).

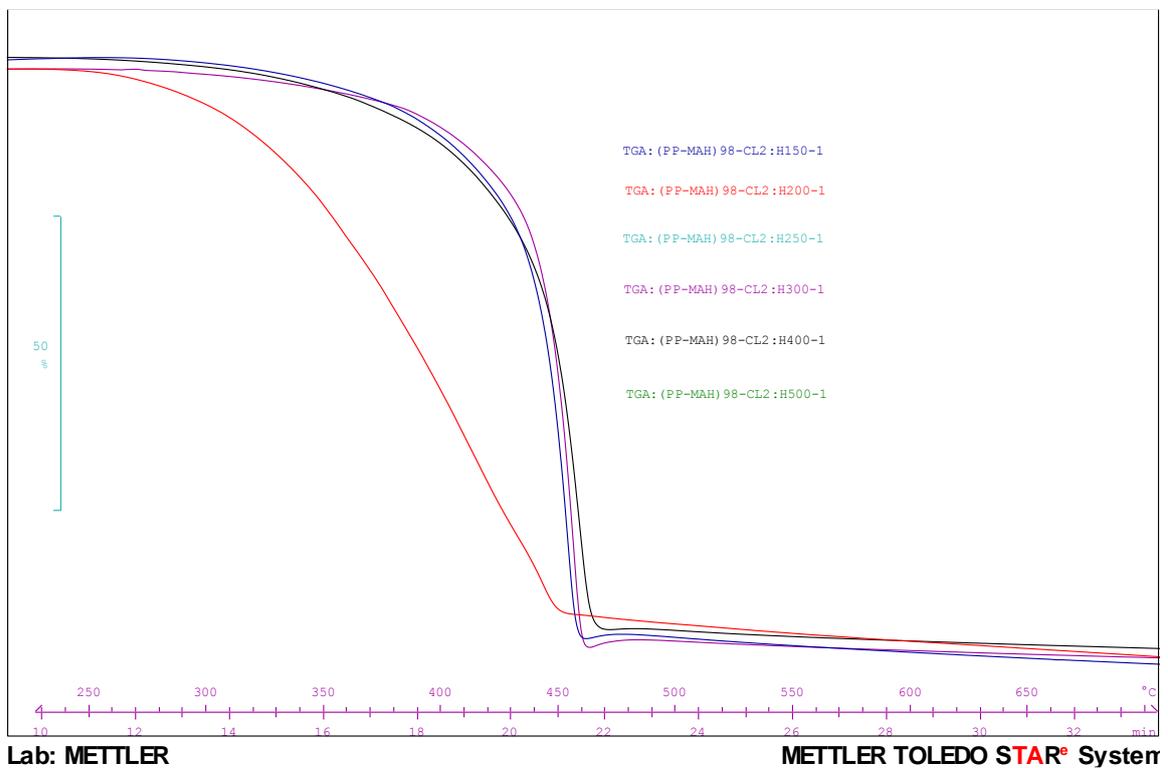


Figura IV-11 Curvas termogravimétricas TGA correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 2% en peso de NC en función de la velocidad de giro

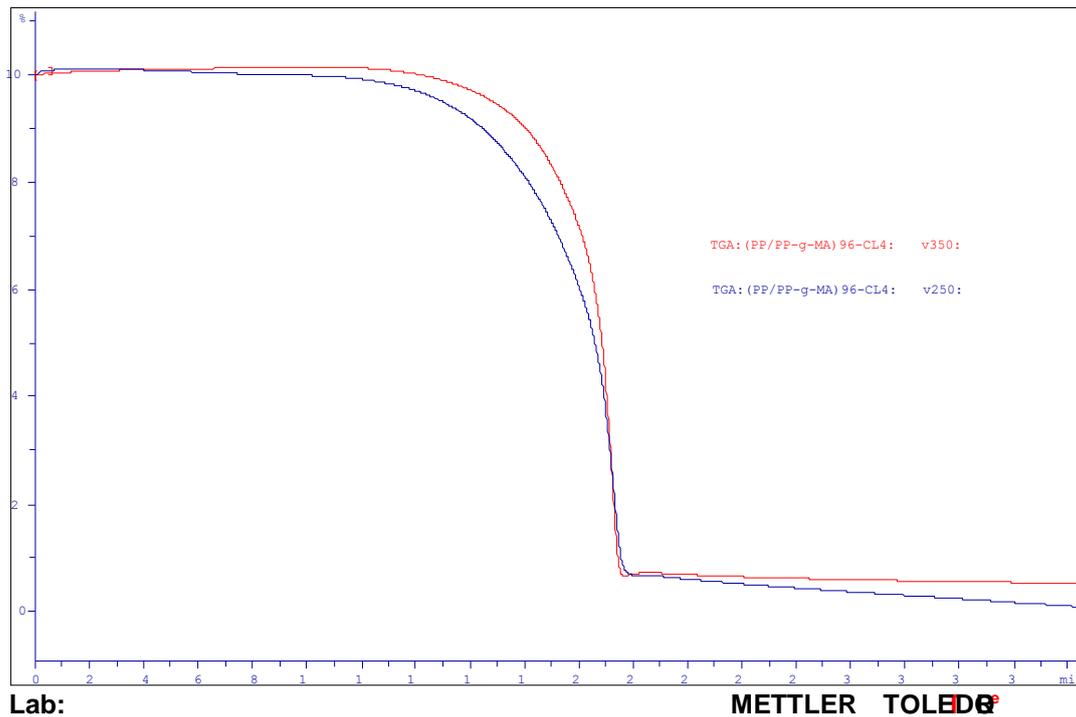


Figura IV-12 Curvas termogravimétricas TGA correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 4% en peso de NC en función de la velocidad de giro

1.2.2. Caracterización de los fenómenos de intercalación de la nanoarcilla en compuestos PP-NC extruidos a bajas velocidades.

El empleo de bajas velocidades de giro favorece la apertura de la estructura de la nanoarcilla para asegurar buenos niveles de intercalación-exfoliación que permitan una óptima interacción entre la matriz polimérica de polipropileno y el nanorefuerzo incorporado. La velocidad de giro en el proceso de extrusión es, como ya se ha visto anteriormente, una variable crítica para conseguir el efecto sinérgico de la NC y que esta no quede como una simple carga en la matriz de polipropileno.

En las muestras extruídas a bajas velocidades, se ha llevado a cabo un control estricto, tanto de la velocidad de giro del sistema de extrusión como de los perfiles de temperatura para asegurar, por un lado, un buen equilibrio de intercalación-exfoliación en la NC y, al mismo tiempo, evitar problemas relacionados con la oxidación del material.

En concreto, se han utilizado dos perfiles de temperatura con ligeras diferencias térmicas (el perfil 2, algo más agresivo) pero que afecta a la estabilidad del material a altas

temperaturas (Tabla IV-5). Además, se han empleado velocidades de giro de los husillos de extrusión, relativamente bajas, en el rango de 100-500 rpm con unos niveles de productividad notablemente inferiores. En este sentido, merece la pena destacar que velocidades extremadamente bajas impiden la obtención de muestra en el material; de hecho, las mezclas a 100 rpm, no han permitido obtener muestras para su posterior análisis.

Tabla IV-5 Perfiles térmicos en los campos de la extrusora para las mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH

Campo	Perfil de temperatura 1	Perfil de temperatura 2
TS 1	200	200
TS 2	210	210
TS 3	210	210
TS 4	200	200
TS 5	200	200
TS 6	200	200
TS 7	195	195
TS 8	190	185
TS 9	190	185
TS 10 (salida extrusora)	190	185

La Figura IV-13 muestra los gráficos XRD correspondientes a los materiales sin mezclar: PP (MOPLen HP561S) y NC (Closite 20^a). El rango de barrido de los difractogramas se ha centrado en el rango $2\theta = 1,5-7^\circ$ ya que precisamente en ese rango de ángulos, la nanoarcilla, que es el componente cristalino que puede aportar información sobre la intercalación o exfoliación, presenta el pico de difracción de mayor intensidad. Como se ha visto anteriormente, se aprecia un pico en torno a $3,72 \text{ \AA}$, que corresponde (teniendo en cuenta la longitud de onda de la radiación incidente $\lambda=1,505945 \text{ \AA}$) a una distancia entre planos o láminas de silicato del orden de $23,2 \text{ \AA}$. Por su parte, el PP, a pesar de presentar una fase cristalina importante, no presenta ningún pico relevante en este rango de ángulos de barrido.

Teniendo en cuenta la ley de Bragg, para que aumente la distancia entre planos el ángulo 2θ debe disminuir con lo cual, la intercalación se apreciará por la presencia de picos desplazados hacia la izquierda, correspondientes a la montmorillonita con estructura abierta. La exfoliación no se puede observar mediante difracción de rayos X ya que la implica la pérdida total de la estructura cristalina y, por consiguiente, la desaparición del pico de difracción de la nanoarcilla.

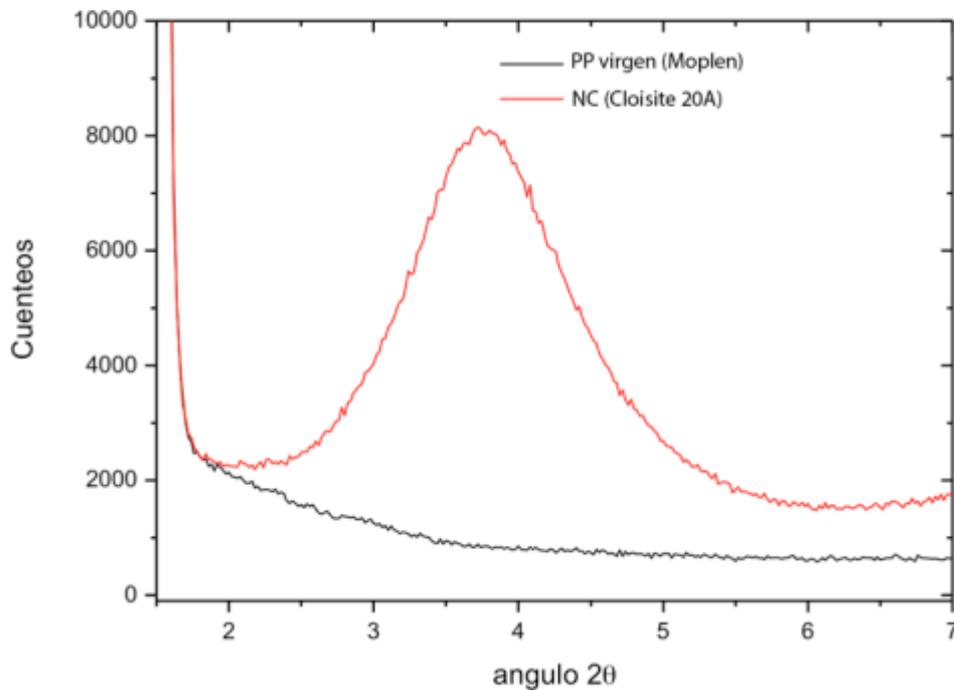


Figura IV-13 Gráficos XRD de materiales sin mezclar, polipropileno Moplen HP561S y nanoarcilla Cloisite 20A

En lo referente a la influencia de la velocidad de giro de los husillos de extrusión es importante resaltar que se consigue una notable apertura de la estructura de la nanoarcilla. Esta situación se aprecia claramente en la Figura IV-14 donde se muestran los gráficos de difracción para muestras extruidas con el perfil de temperaturas P1, con un 2% de nanoarcilla, a diferentes velocidades de giro.

Se aprecia claramente, de forma cualitativa, un desplazamiento significativo del pico de la nanoarcilla hacia ángulos inferiores, prácticamente para todas las muestras extruidas con el mismo perfil y composición y con velocidad de giro como única variable. De forma cualitativa, ya se puede deducir que sí que ocurre una apertura parcial de la estructura de la nanoarcilla, aspecto que permitirá una buena interacción entre la matriz polimérica y la nanoarcilla, pero al mismo tiempo, también se puede deducir que el proceso de exfoliación no se consigue al 100 % ya que el pico correspondiente a la nanoarcilla, aunque desplazado, aparece en el gráfico XRD con lo cual se mantiene una parcial estructura cristalina.

Se puede afirmar que el mezclado en las condiciones definidas por las diferentes referencias de la Figura IV-14 que el nivel de intercalación es adecuado y que la estructura final del composite será del tipo intermedio entre intercalación y exfoliación. Habrá que recurrir a técnicas de caracterización visual de la superficie (microscopía

electrónica de transmisión), para poder determinar la organización de las láminas de silicato en la estructura y cuantificar los fenómenos de intercalación y exfoliación.

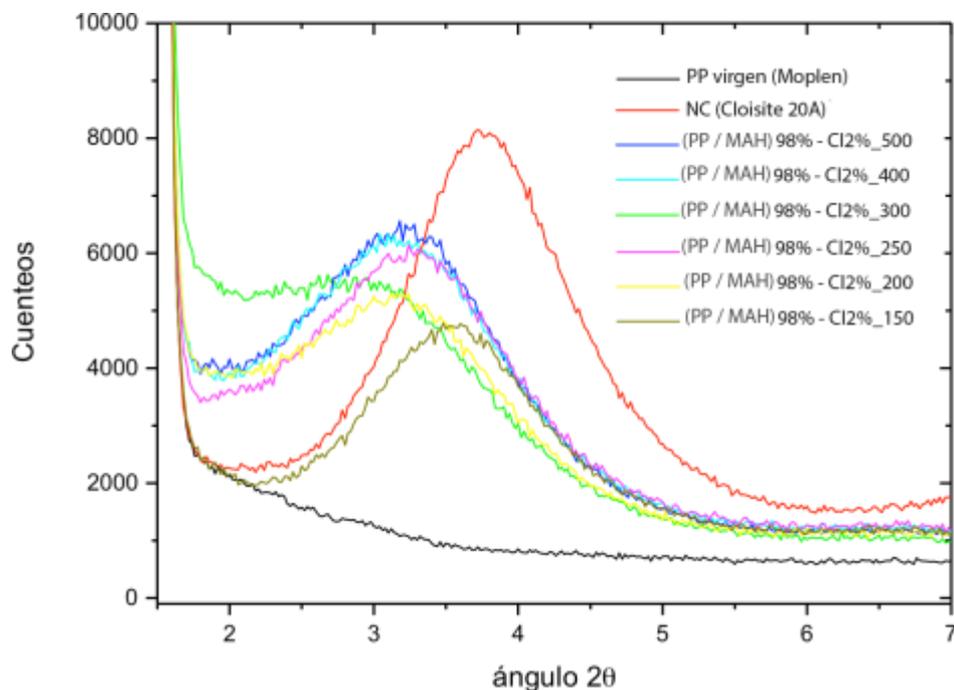


Figura IV-14 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1 a diferentes velocidades

Si bien de forma cualitativa se aprecia cierto nivel de intercalación que permite la entrada de cadenas poliméricas en la estructura de la nanoarcilla, el análisis XRD también permite cuantificar el grado de apertura-intercalación de la estructura de la montmorillonita a través del cálculo de la distancia entre planos mediante el empleo de la Ley de Bragg. En la Tabla IV-6 se muestran los resultados cuantitativos obtenidos para las muestras extruidas con el perfil de temperaturas P1 y un contenido de un 2% en nanoarcilla. Se aprecia claramente una disminución del ángulo 2θ lo cual repercute en un incremento de la distancia interplanar (es importante recordar que la situación ideal teórica a la que debería tender el sistema mezclado es hacia la desaparición del pico por pérdida de estructura de la nanoarcilla como consecuencia de la exfoliación).

Para una velocidad del orden de 300 rpm se consigue el mayor incremento de la distancia interplanar, situándola en valores en torno a 32,20 Å; el resto de velocidades también consigue la apertura de la estructura situándola en valores en torno a 27 Å, lo cual representa un nivel de apertura suficiente para intercalar polímero y conseguir una alta interacción entre los componentes de los nanocompuestos. Estos resultados se han contrastado con los de bibliografía y representan valores del mismo orden de magnitud,

con lo cual se puede asegurar un buen nivel de intercalación en la nanoarcilla. No obstante, el análisis XRD solo pone de manifiesto que la estructura de la nanoarcilla se abre pero no permite determinar la posible exfoliación, formación de clusters o agregados.

Tabla IV-6 Características más importantes de la fase cristalina de las mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1

REF	Velocidad giro (rpm)	Máx. Cuent.	2θ (°)	d_{001} (Å)
Cloisite 20A	---	8144	3,72	23,20
(PP/MAH) 98% - CI2%_500	500	6559	3,18	27,14
(PP/MAH) 98% - CI2%_400	400	6333	3,10	27,84
(PP/MAH) 98% - CI2%_300	300	5625	2,68	32,20
(PP/MAH) 98% - CI2%_250	250	6141	3,24	26,63
(PP/MAH) 98% - CI2%_200	200	5297	3,24	26,63
(PP/MAH) 98% - CI2%_150	150	4784	3,48	24,80

Para mayores contenidos en nanoarcilla (Figura IV-15) se aprecia un comportamiento similar en el rango de velocidades más adecuado para trabajar con estas mezclas (250-350 rpm). Los gráficos XRD muestran claramente un desplazamiento del pico de la nanoarcilla hacia valores más bajos, en torno a $2,88^\circ$ y $3,10^\circ$ para 250 rpm y 350 rpm respectivamente indicando buenos niveles de intercalación, permitiendo abrir la estructura de la montmorillonita hasta valores del orden de $29,96 \text{ \AA}$ y $27,84 \text{ \AA}$ para 250 y 350 rpm respectivamente. En la Tabla IV-7 se muestran de forma resumida los parámetros cuantitativos más relevantes que se obtienen del análisis XRD de las muestras extruidas a bajas velocidades con un perfil de temperaturas P1 y un contenido de nanoarcilla del 4% en peso.

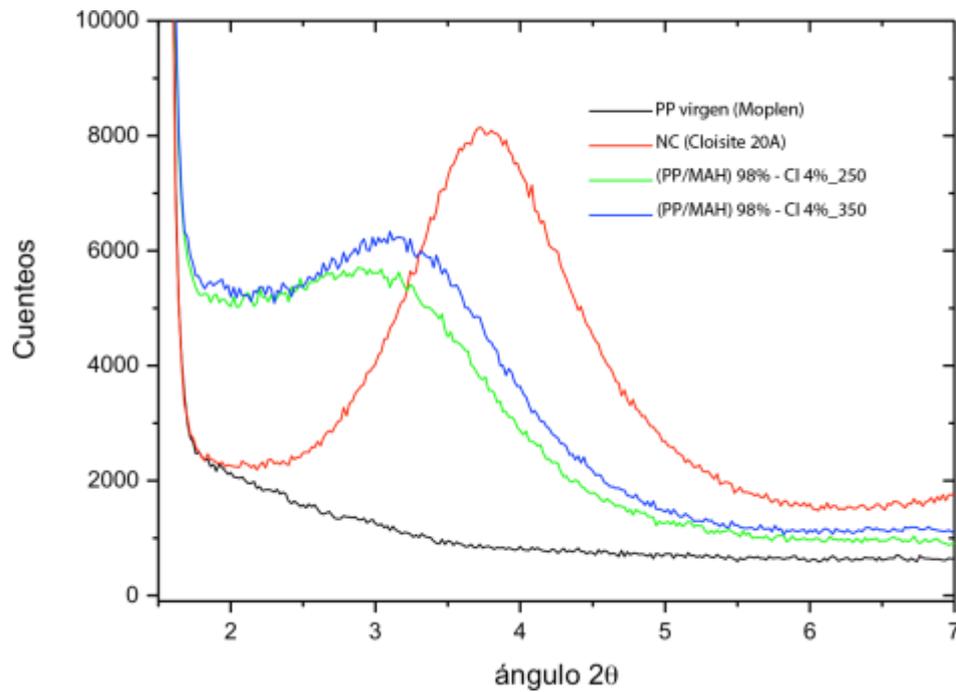


Figura IV-15 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 4% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1

Tabla IV-7 Características más importantes de la fase cristalina de las mezclas de polipropileno con un 4% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1

REF	Velocidad giro (rpm)	Máx. Cuent.	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
Cloisite 20 A	---	8144	3,72	23,20
(PP/MAH) 98% - CI4%_250	250	5708	2,88	29,96
(PP/MAH) 98% - CI4%_350	350	6332	3,10	27,84

Si bien el perfil de temperatura es un parámetro crítico a la hora de evitar los procesos de oxidación en la matriz de polipropileno, no afecta de forma significativa al proceso de apertura de la estructura de la nanoarcilla. La Figura IV-16 muestra los gráficos XRD para muestras extruidas a bajas velocidades con un perfil de temperaturas P2 más agresivo y un contenido en nanoarcilla del 2 % en peso. Se aprecia claramente un desplazamiento de los picos correspondientes a la nanoarcilla hacia valores de ángulo más bajos indicando buena intercalación y consiguiendo unos niveles de apertura similares a los descritos en bibliografía, en torno a 26-27 Å.

También se aprecia que las velocidades más bajas (entre 150 y 200 rpm) son las que permiten una mayor intercalación tal y como se deduce de lo anteriormente expuesto. En la Tabla IV-8 se muestran de forma resumida los principales parámetros.

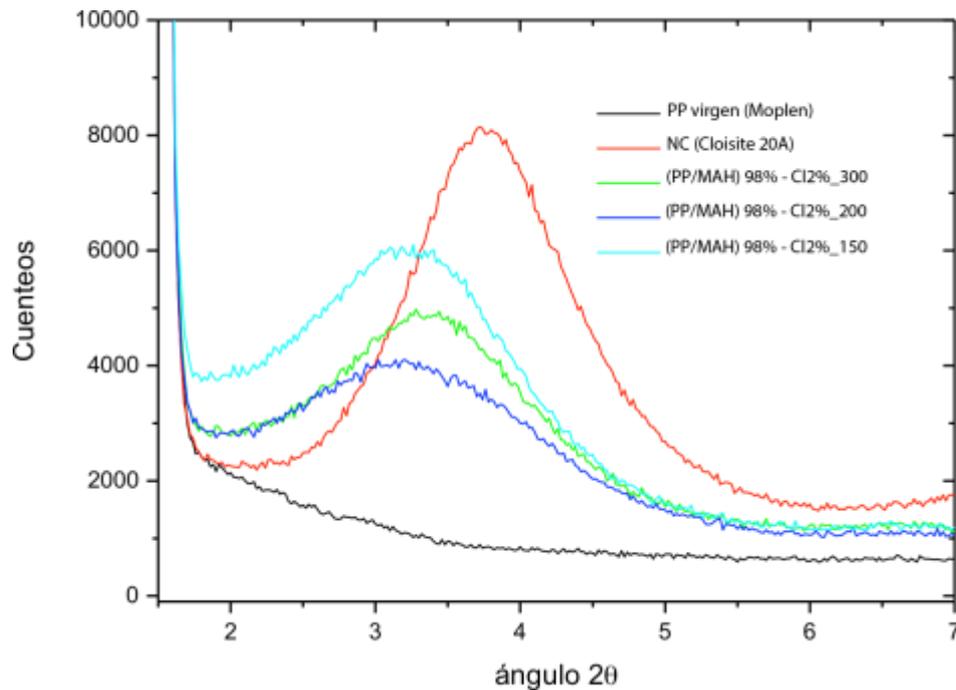


Figura IV-16 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P2 a diferentes velocidades

Tabla IV-8 Características más importantes de la fase cristalina de las mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P2

REFERENCIA	Velocidad giro (rpm)	Máy. Cuent.	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
Cloisite 20 A	---	8144	3,72	23,20
(PP/MAH) 98% - Cl2%_300	300	4975	3,28	26,31
(PP/MAH) 98% - Cl2%_200	200	4102	3,20	26,97
(PP/MAH) 98% - Cl2%_150	150	6098	3,26	26,47

En general, se puede concluir que la velocidad de giro es un parámetro crítico en la apertura de la estructura de la NC y que las bajas velocidades consiguen una apertura adecuada del plano basal indicando buenos niveles de intercalación. No obstante, la exfoliación se produce pero no en toda su extensión, aspecto que viene corroborado por la presencia de un pico a un ángulo inferior al de la nanoarcilla sin mezclar. El perfil térmico no afecta de forma significativa sobre la apertura de la nanoarcilla pero sí puede influir sobre la degradación del material.

No obstante, hay que tener en cuenta que si bien la estructura de la nanoarcilla sí que se abre lo suficiente con el proceso de transformación, ello tampoco asegura la mejora de propiedades macroscópicas, ya que dada la naturaleza apolar del polipropileno, es difícil

la interacción con la parte orgánica de la nanoarcilla. Es aquí donde el papel del agente compatibilizador (copolímero de polipropileno y anhídrido maleico injertado) adquiere relevancia ya que actúa como puente o nexo de unión entre el polipropileno y la componente orgánica de la nanoarcilla permitiendo intensificar la interacción entre los componentes y, consecuentemente, mejorar las propiedades macroscópicas del material. En la Figura IV-17 se aprecia la estructura del polipropileno y del anhídrido maleico

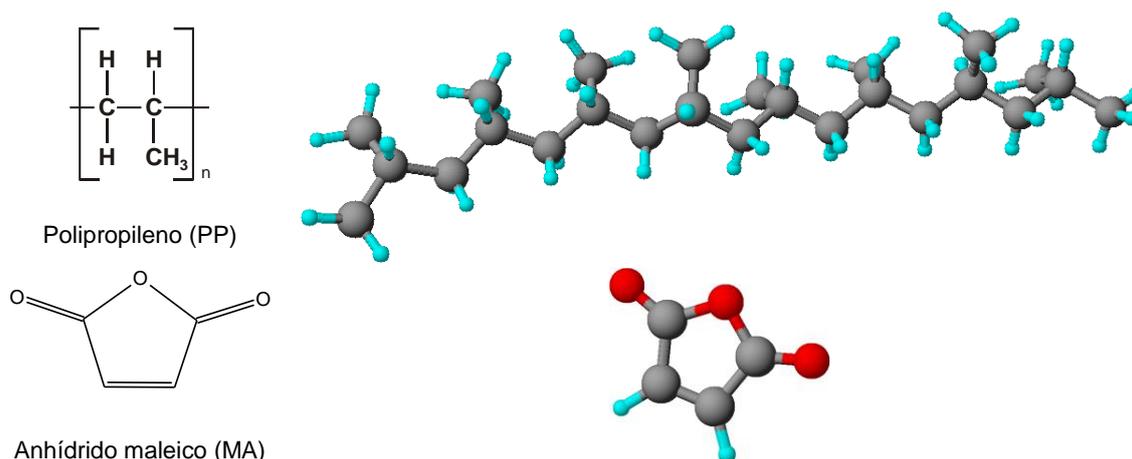


Figura IV-17 Representación esquemática de la estructura del polipropileno y del compatibilizador basado en anhídrido maleico

Debido a la naturaleza inerte del polipropileno (como consecuencia de su naturaleza apolar), es necesario preparar algún medio de compatibilización entre el catión de la estructura de la nanoarcilla (amonio cuaternario con cadenas orgánicas) y este puede ser perfectamente el anhídrido maleico, que, debido a su estructura fuertemente polar permite la interacción con la carga positiva del amonio cuaternario. En la Figura IV-18 se muestra una representación tridimensional de un copolímero de injerto de propileno con anhídrido maleico (MAH).

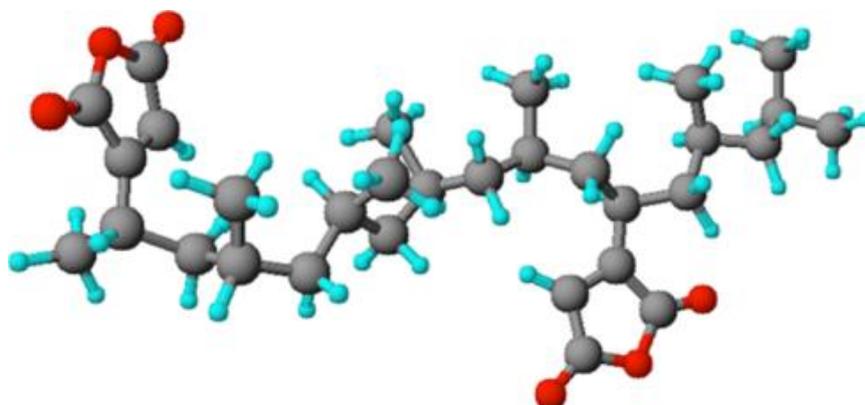


Figura IV-18 Representación tridimensional de la posible estructura de un copolímero de injerto de propileno y anhídrido maleico (PP-g-MA)

La componente de propileno será la que interactúe con el polipropileno y la componente del anhídrido maleico será la encargada de establecer la interacción con el catión de la nanoarcilla permitiendo, de esta manera, compatibilizar el sistema (Figura IV-19).

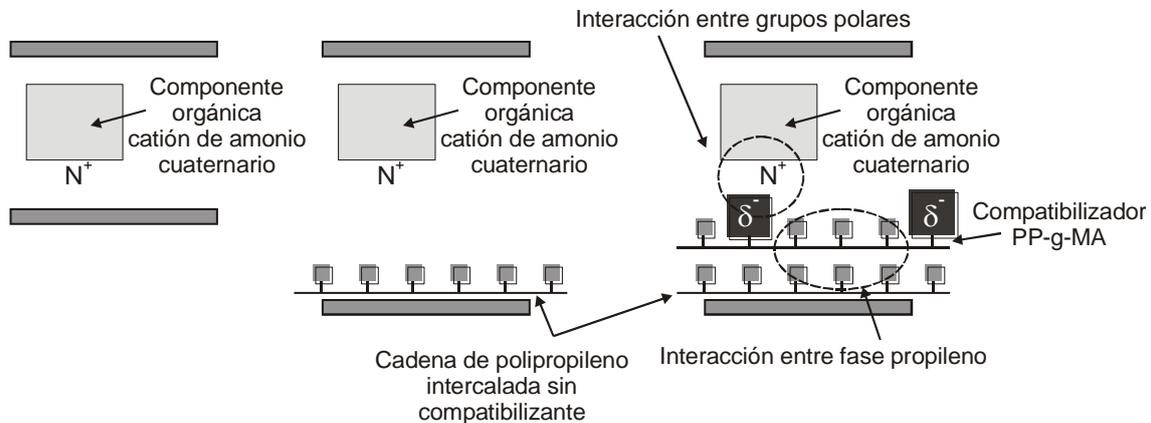


Figura IV-19 Representación esquemática del proceso de actuación del compatibilizante de MAH en sistemas basados en polipropileno y nanoarcilla modificada

1.2.3. Caracterización de la dispersión/exfoliación de la nanoarcilla en compuestos PP-NC extruidos a bajas velocidades.

Como ya se ha descrito previamente, la técnica TEM complementa a técnicas como XRD puesto que se visualiza de una manera directa la intercalación del polímero dentro de las láminas de la nanoarcilla.

Cabe destacar que es una técnica que ayuda de manera visual a interpretar los resultados obtenidos por otras técnicas como la difracción de rayos-X (XRD). Sin embargo, el área analizada por el haz incidente de rayos X, es más representativa que la imagen tomada por microscopía, puesto que ofrece una visión mucho más sesgada, únicamente de un área de un tamaño muy reducido. Por ello, será una técnica que ayude a la interpretación y análisis de resultados, pero es una técnica que, por si misma, tiene una utilidad desde el punto de vista cuantitativo reducida. Las muestras analizadas por microscopía electrónica de transmisión son las mismas que se describen en la Tabla IV-4.

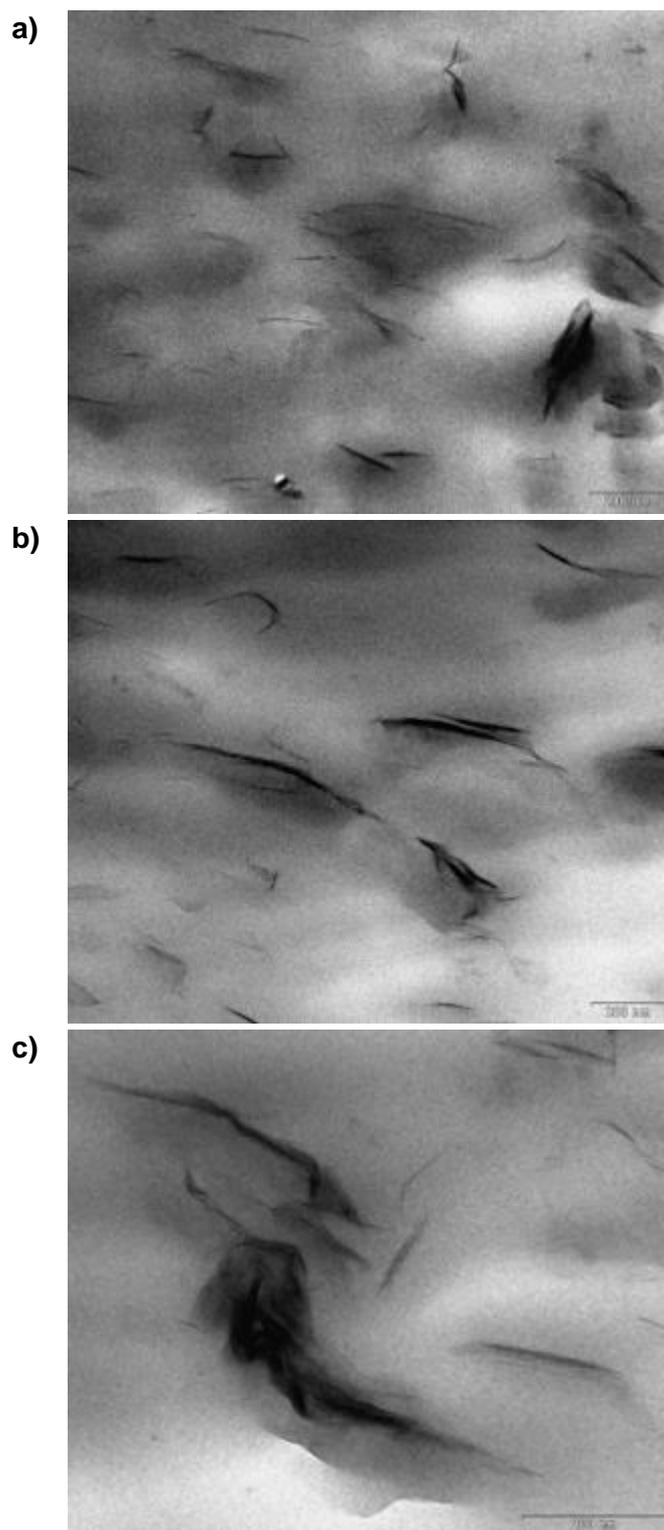


Figura IV-20 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 300 rpm con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

En la Figura IV-20 se muestran las fotografías TEM de las muestras de PP compatibilizado con MAH con un 2% de nanoarcilla extruidas a 300 rpm donde se observa una buena dispersión de la arcilla en la matriz de polipropileno. Sin embargo, observamos al aumentar el número de aumentos que hay pequeñas agrupaciones de pocas láminas, lo cual indica que la exfoliación completa no se ha producido, aunque sí que parece se ha producido una intercalación importante dentro de las galerías del silicato. Esto confirma la información aportada en el apartado anterior mediante XRD, que indicaba una distancia entre láminas de cerca de 32 Å, la máxima de todas las muestras analizadas.

De cualquier manera hay que tener en cuenta que en la técnica TEM, si se trabaja con bajos aumentos, es posible distinguir la dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica; en este caso, se aprecia, incluso para un 2% de NC una relativamente buena dispersión. Además, el empleo de bajas velocidades de giro ha posibilitado la apertura de los planos basales de la NC y ha permitido distanciarlos, aumentando el grado de intercalación; no obstante, a pesar de este proceso, la exfoliación completa no se ha producido; además se observa a elevados aumentos la formación de agregados en los que ocurre algo de intercalación y exfoliación pero de escasa magnitud. El empleo de bajas velocidades favorece la apertura de la estructura de la nanoarcilla.

A la vista de la Figura IV-21, con el mínimo número de aumentos, observamos la importante densidad de arcilla en la matriz polimérica, con una buena dispersión. Es importante resaltar que con un 2 % de NC, se aprecia una buena dispersión en la matriz polimérica. Con mayor número de aumentos, observamos cómo aparecen gran cantidad de láminas de arcilla aisladas. Se ha conseguido abrir de forma efectiva la estructura de la nanoarcilla y conseguir una buena intercalación, incluso algo de exfoliación en algunas zonas. Es muy sencillo distinguir las láminas de forma individual, y es destacable el hecho de que las láminas están perfectamente orientadas en una dirección. En este sentido, el hecho de trabajar a velocidades ligeramente superiores tampoco incide de forma negativa en la apertura de la estructura de la NC; no obstante, hay que tener en cuenta que el análisis proporcionado por la técnica de difracción de rayos X es más representativo en tanto en cuanto la superficie objeto del análisis es más extensa mientras que en TEM, las superficies que se observan son más pequeñas y pueden presentar cierta heterogeneidad a lo largo del material, de ahí que la técnica TEM sirva como técnica cualitativa para corroborar los fenómenos de intercalación y, en menor extensión, exfoliación de la nanoarcilla en matriz de polipropileno.

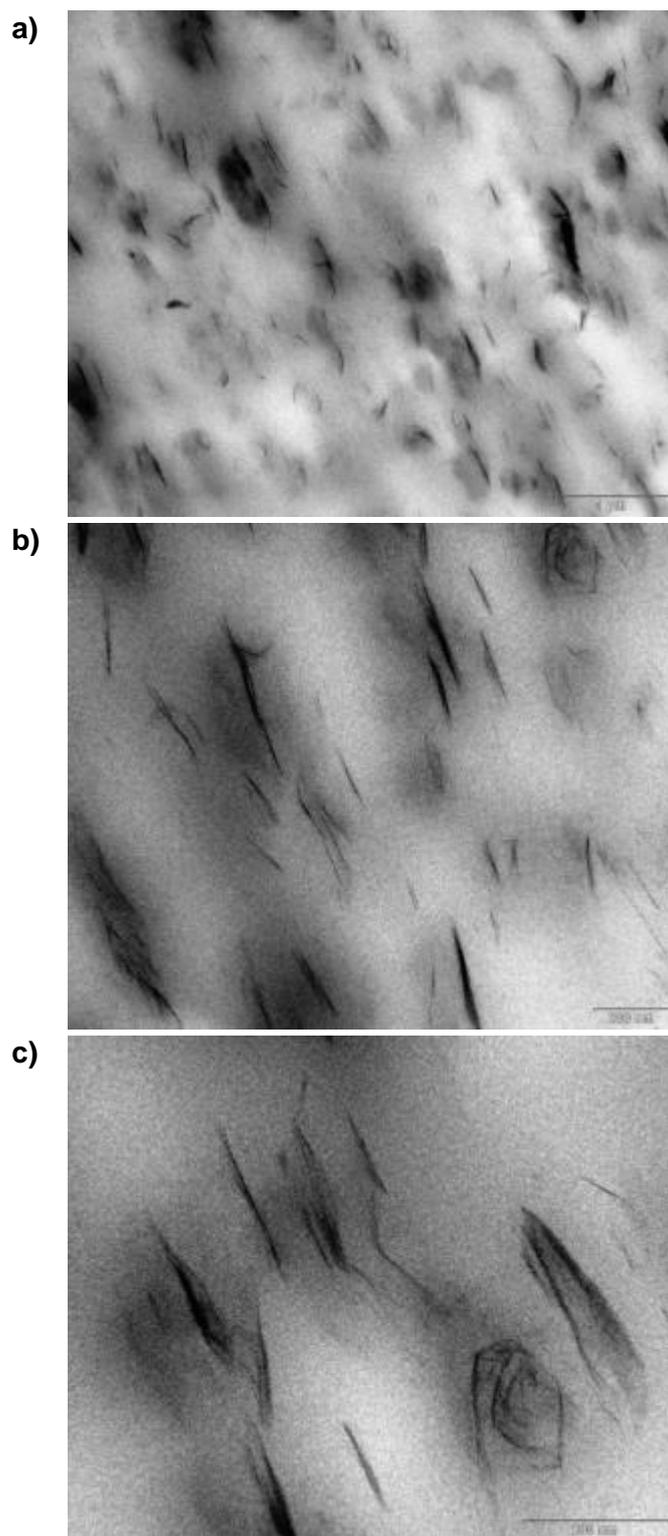


Figura IV-21 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 500 rpm con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

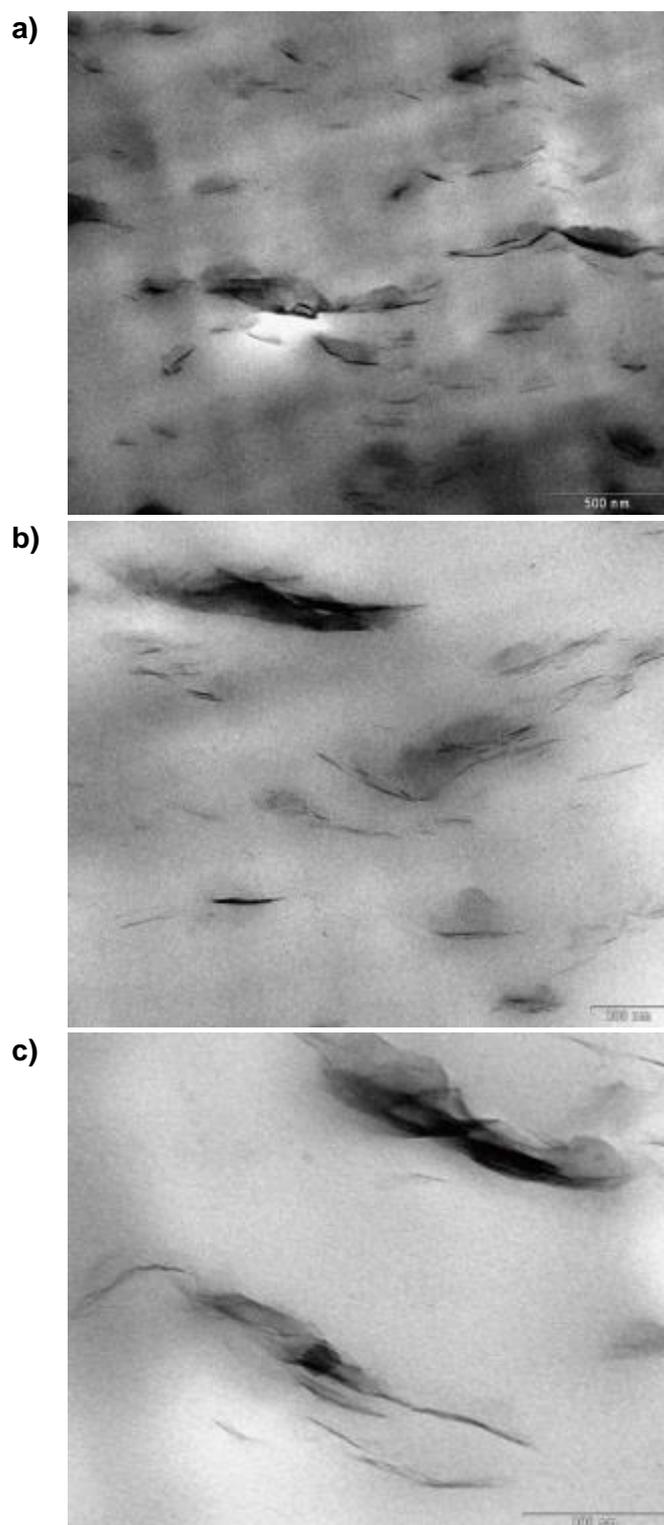


Figura IV-22 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 400 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

En las distintas fotografías de la Figura IV-22 se aprecia cómo hay una parte importante de arcilla que ha quedado formando agregados, lo que indica que la dispersión no se ha realizado de una manera óptima. No obstante hay que tener en cuenta las limitaciones en cuanto a representatividad que ofrece la técnica TEM y además hay que considerar que el análisis XRD puso de manifiesto que la intercalación ocurría en cierta extensión pero que prácticamente no se apreciaba exfoliación (la exfoliación se identificaba con la desaparición del pico de la NC; esta situación no se consigue con ninguna de las mezclas obtenidas).

También es importante tener en cuenta que no se aprecian unas diferencias significativas con el empleo de diferentes velocidades de giro del husillo (siempre en el rango de las velocidades bajas) ya que se trata, por lo general, de velocidades bajas que permiten en mayor o menor medida la apertura de la estructura de la NC. En las diferentes muestras se aprecian zonas con una intercalación parcial, zonas con agregados y zonas donde las láminas de nanoarcillas se encuentran ligeramente exfoliadas (pierden el paralelismo).

En la Figura IV-23 observamos poca densidad de arcilla en la matriz polimérica en comparación con otras fotografías de mezcla con la misma composición. Ello se debe a la aparición de agregados, que no han logrado ser bien dispersados en la matriz. Es complejo evitar la formación de agregados ya que debido a la naturaleza del polipropileno (baja polaridad) presenta poca afinidad con la estructura orgánica de la nanoarcilla.

En este sentido, al trabajar con bajos porcentajes de NC y con el empleo de porcentajes bajos de compatibilizador, es complejo conseguir niveles óptimos de dispersión; no obstante, a elevados aumentos, si bien se observan los agregados, también se distinguen zonas en las que ha ocurrido una intercalación y, en ocasiones, algo de exfoliación. Ahora bien, hay que tener en cuenta que la superficie analizada mediante TEM no es suficientemente representativa de la homogeneidad en el material, y es la información del XRD, apoyada con la del TEM la que permite intuir niveles aceptables de intercalación y algo de exfoliación a pesar de que se mantenga la presencia de agregados. En este sentido, sería interesante trabajar con diferentes porcentajes de compatibilizador para ver su efecto sobre la mejora de la dispersión de la NC en la matriz polimérica, en tanto en cuanto el compatibilizador actúa como nexo de unión o puente entre ambos componentes. Este apartado se desarrollará más adelante en esta investigación ya que es un parámetro crítico en el rendimiento de los compuestos.

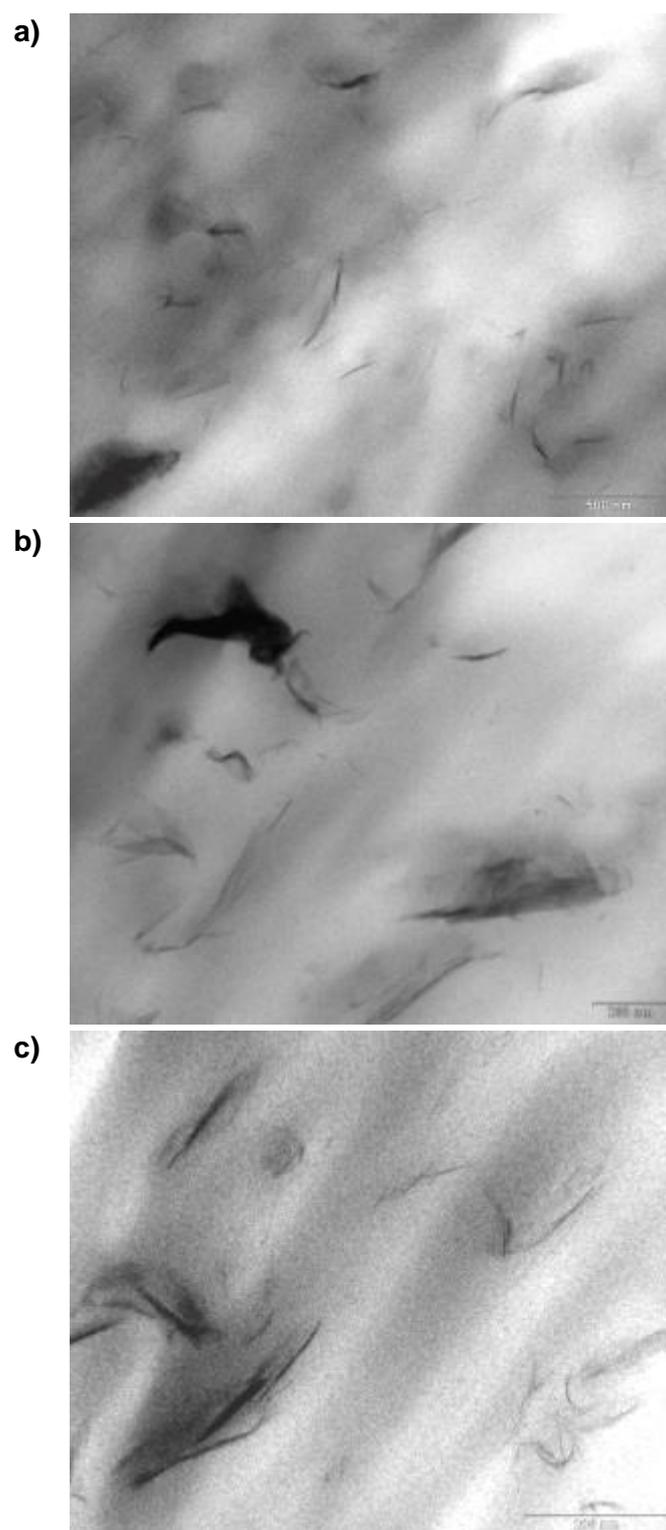


Figura IV-23 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 250 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

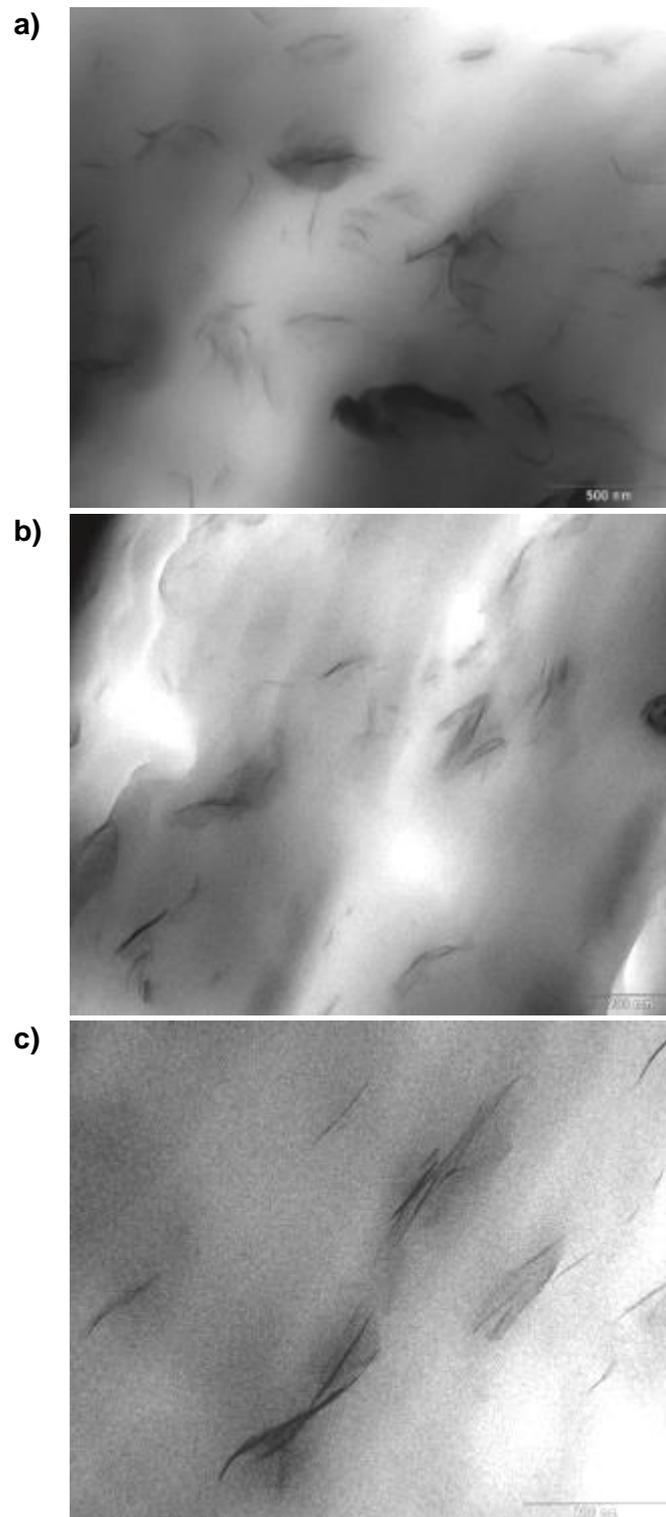


Figura IV-24 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

Se observan en la Figura IV-24 las láminas de forma muy clara, y bien dispersas y orientadas en la matriz polimérica. La fotografía TEM obtenida con 50.000 aumentos, permite identificar niveles aceptables de dispersión de la nanoarcilla en la matriz de polipropileno. A mayores aumentos, no se aprecia todavía la intercalación pero para 150.000 aumentos, se aprecia claramente la presencia de láminas de nanoarcillas con la estructura intercalada y cierta pérdida de paralelismo (exfoliación).

Muchas de estas láminas se encuentran paralelas, lo cual es indicativo de que ha ocurrido cierta intercalación en la estructura tal y como reveló el estudio XRD. También se pueden apreciar algunas láminas donde la distribución paralela se pierde y ello es indicativo de ciertos niveles de exfoliación. En este caso particular, con un 2 % de NC y trabajando a velocidades bajas se aprecia una buena intercalación. Como se ha descrito anteriormente, probablemente, la utilización de diferentes cantidades de compatibilizador mejoraría la interacción entre los componentes y ello repercutiría en un incremento de los niveles de intercalación-exfoliación.

Volvemos a apreciar en la Figura IV-25 una pobre densidad de partículas de arcilla. A pesar de ello, en las fotografías se aprecia una separación de las láminas, apareciendo muchas de ellas aisladas en el polímero. Trabajando a elevados aumentos se aprecia para bajas velocidades de giro del husillo la apertura de los planos de la NC. Además, se aprecia claramente la formación de estructuras parcialmente exfoliadas.

La fotografía TEM obtenida a 80.000 aumentos, muestra una buena dispersión de la nanoarcilla en la matriz de polipropileno. Trabajar con mayores aumentos permite identificar de forma adecuada la formación de una estructura intercalada y ligeramente exfoliada.

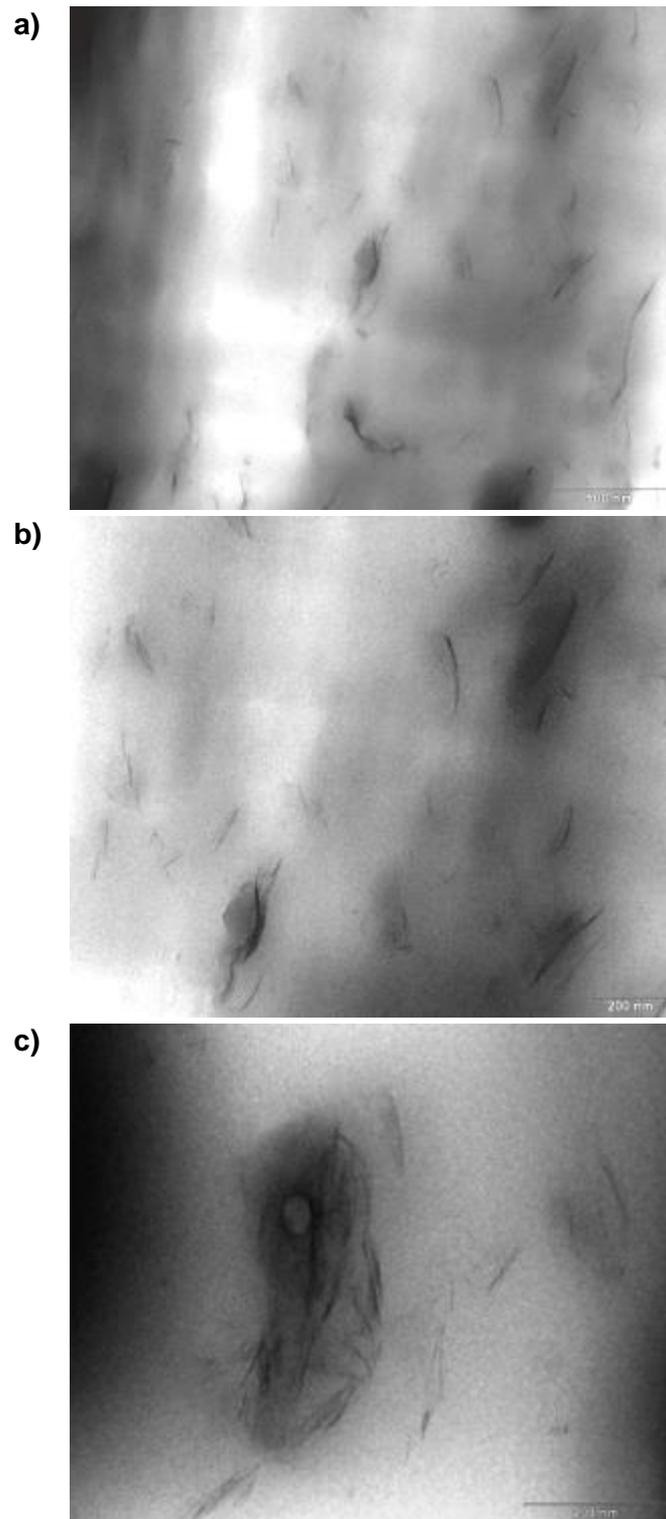


Figura IV-25 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 150 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

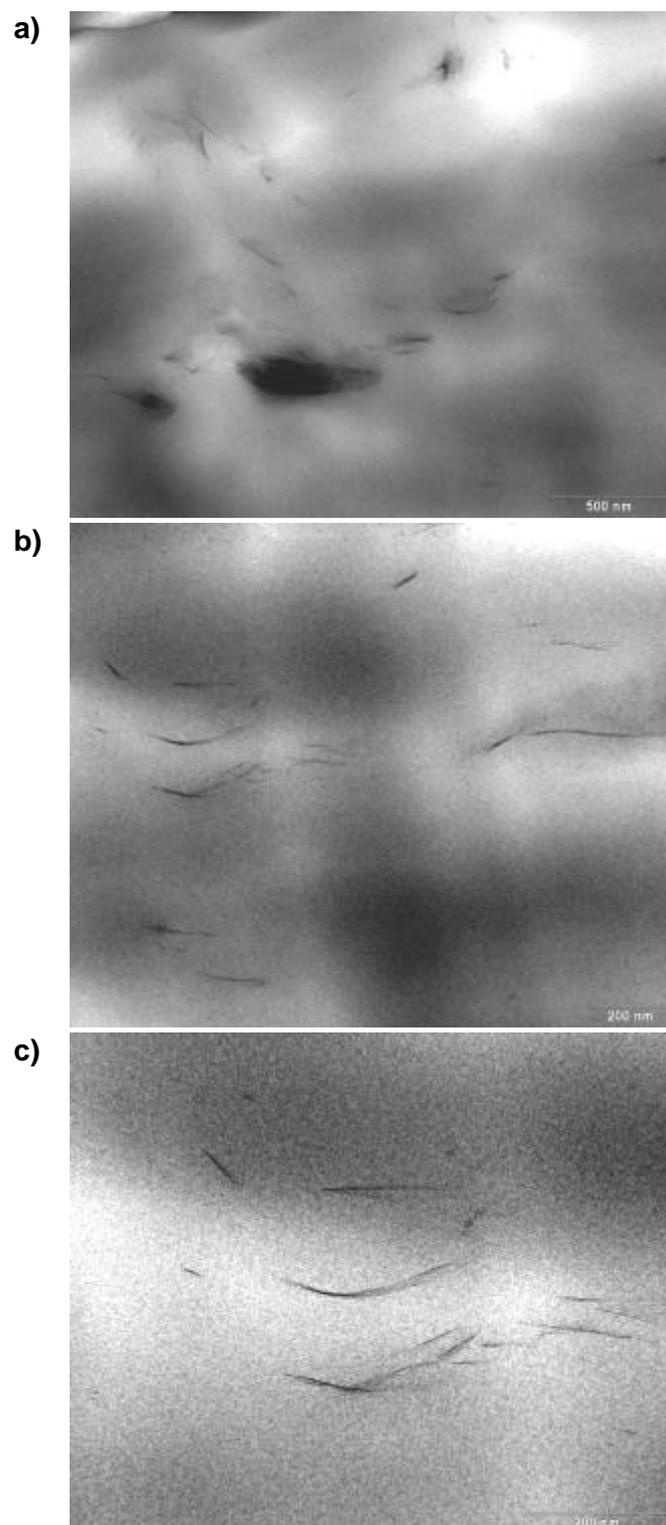


Figura IV-26 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 4% de nanoarcilla extruido a 250 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

En la Figura IV-26 observamos una buena dispersión, pero poca densidad de arcilla. Destacar que en este caso, la cantidad de nanoarcilla se ha aumentado del 2% al 4%, por lo que sería de esperar una densidad mucho mayor de arcilla en el polímero. Sin embargo esto no sucede así, a simple vista parece incluso que hay menor cantidad.

A pesar de tener una mayor concentración de NC, se aprecia una menor cantidad de esta en la matriz de polipropileno. Como se ha indicado anteriormente, la dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica depende no únicamente de la velocidad de giro en el proceso de extrusión; además, teniendo en cuenta la naturaleza no polar del polipropileno, la presencia de un agente compatibilizador puede favorecer la dispersión de la NC. Además, se ha indicado que el análisis TEM muestra una información muy localizada sobre la distribución de la nanoarcilla de ahí que estas imágenes TEM pueden indicar que la dispersión no ha sido la óptima, incluso trabajando a bajas velocidades de giro.

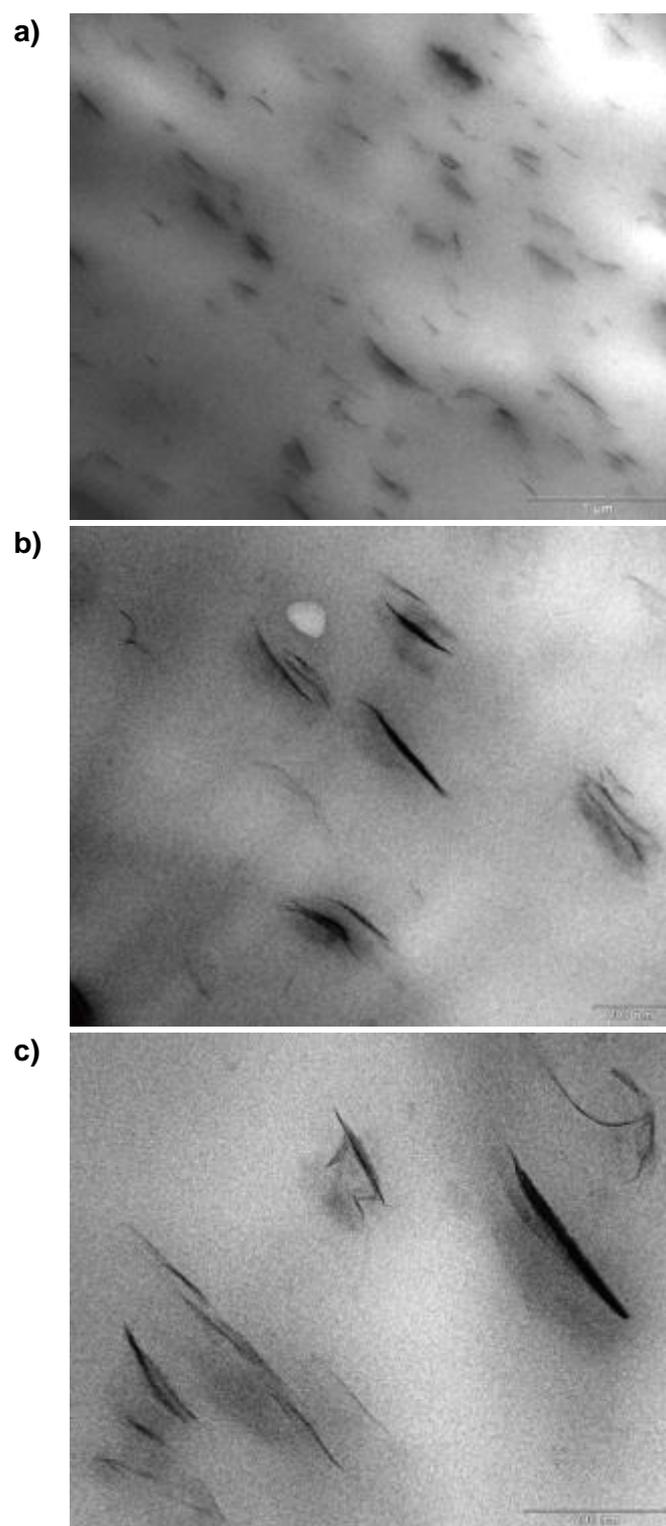


Figura IV-27 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 4% de nanoarcilla extruido a 350 rpm con un perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

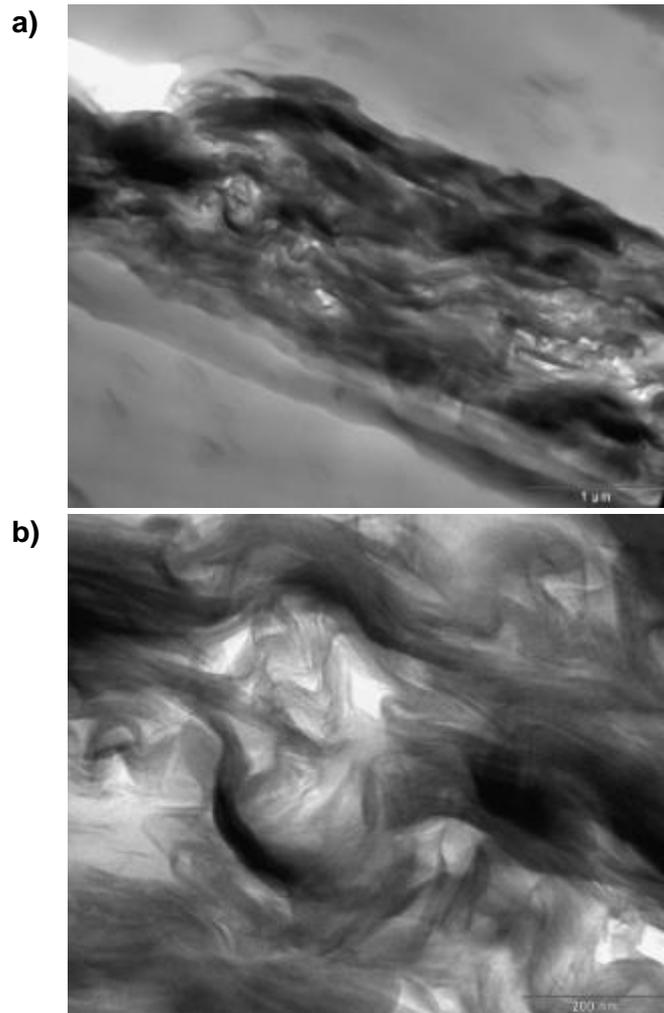


Figura IV-28 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 4% de nanoarcilla extruido a 350 rpm con un perfil de temperatura 1.
a) 50K aumentos; b) 150K aumentos.

En la Figura IV-28 observamos nuevamente como el hecho de aumentar del 2% al 4% la concentración de nanoarcillas, no tiene un claro reflejo en las fotografías TEM. Cabría esperar una mayor densidad en la concentración de las mismas dentro de la matriz polimérica, puesto que estamos doblando la cantidad de carga. Sin embargo, esto no sucede así. Y la explicación a este fenómeno la encontramos en la fotografía TEM de otra zona del material (a), donde encontramos un ovillamiento de la nanoarcilla que no ha sido capaz de dispersar (Figura IV-28). Una importante cantidad de material no se ha podido dispersar en la matriz, y queda formando agregados de gran tamaño. En principio podría tratarse de alguna impureza del material, pero en una posterior fotografía (b) a 150K aumentos, observamos perfectamente cómo se trata de las láminas de nanoarcilla agregadas.

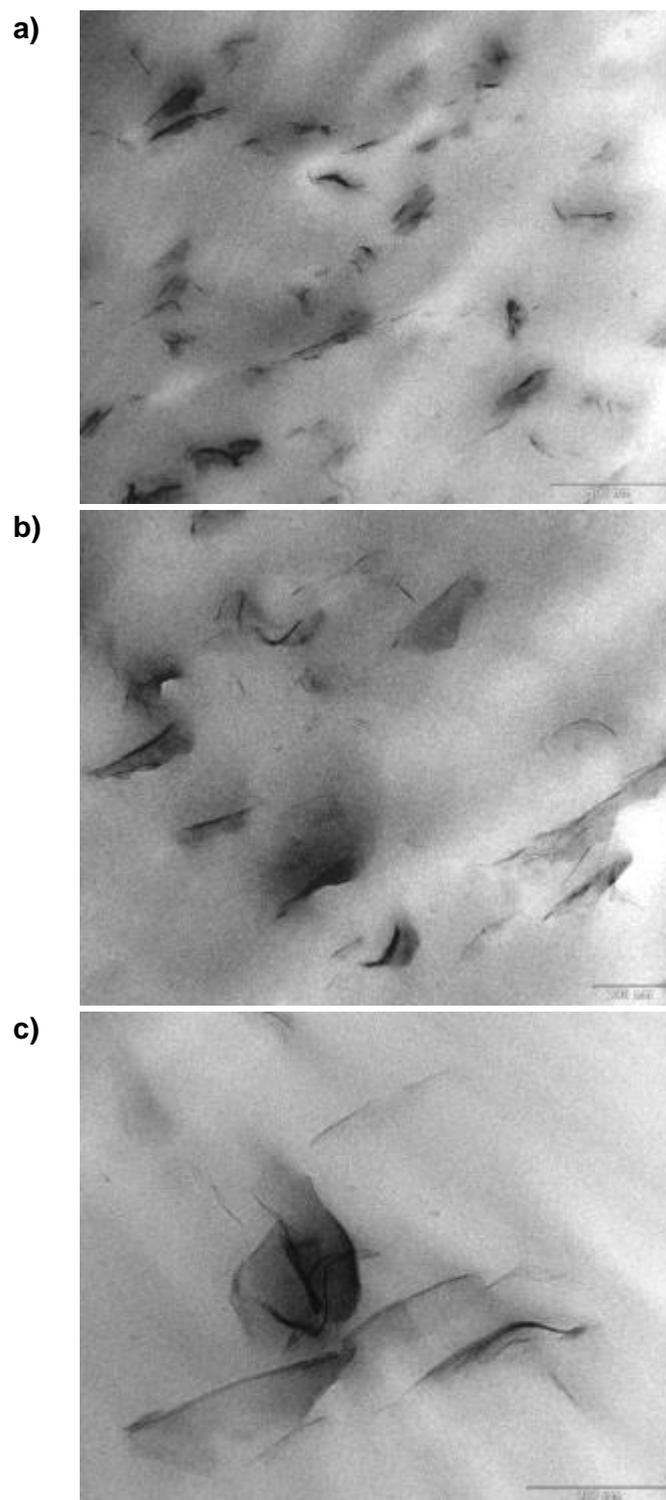


Figura IV-29 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 300 rpm con perfil de temperatura 2. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

En la realización de las fotografías TEM de forma correcta en las muestras extruídas con el perfil de temperaturas 2 hubo ciertos problemas. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra a observar, se producía una rotura del pequeño film cortado por crio ultra-microtomía. Ello puede ser debido a que la degradación sufrida por el material durante la extrusión, lo hace más sensible a la incidencia de los electrones.

Se aprecian, en la Figura IV-29 , agregados y algunas láminas dispersas que no son suficientes para evaluar el nivel de intercalación – exfoliación.

En la Figura IV-30 observamos cómo se ha producido una intercalación, mostrando una buena dispersión de la NC dentro de la matriz polimérica. Los niveles de dispersión son similares a los observados con las muestras extruídas con el perfil de temperaturas 1 y los niveles de intercalación apreciables con la información de las fotografías TEM, es similar al observado en muestras anteriores. Se aprecian algunas láminas intercaladas y algo exfoliadas aunque, tal y como revela el análisis XRD, el principal efecto que tiene el proceso de extrusión sobre la dispersión de la nanoarcilla es la intercalación.

Al igual que se ha comentado anteriormente, sería interesante trabajar con otros porcentajes de compatibilizador y optimizar la cantidad más adecuada para intensificar la interacción entre los componentes, ya que parece que esta sea uno de los factores determinantes en la interacción entre el polímero base y la nanoarcilla modificada orgánicamente.

Con velocidades bajas, de 150rpm, observamos cómo aparece una buena dispersión, apareciendo un importante número de láminas dispersadas de forma individual. A la vista de la Figura IV-31 , se adivina una buena intercalación, si bien la exfoliación total no se ha podido conseguir.

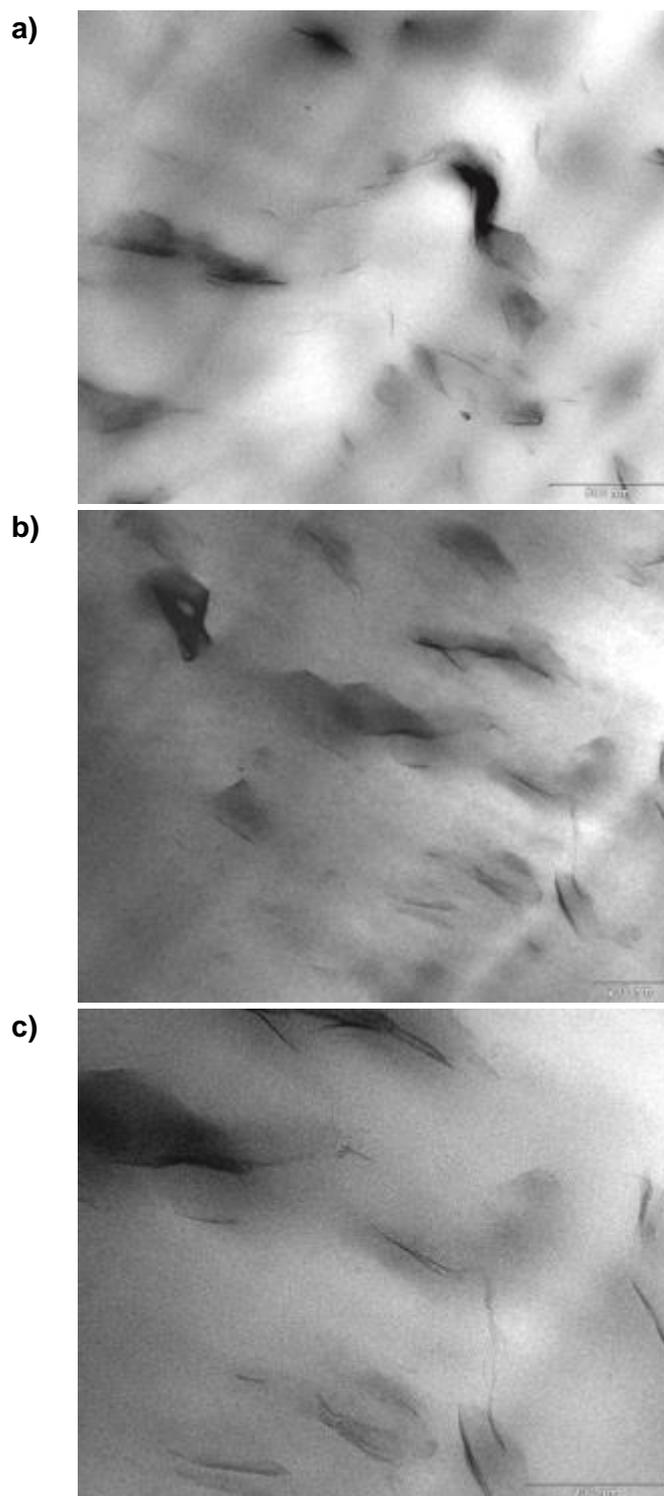


Figura IV-30 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 250 rpm con perfil de temperatura 2. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

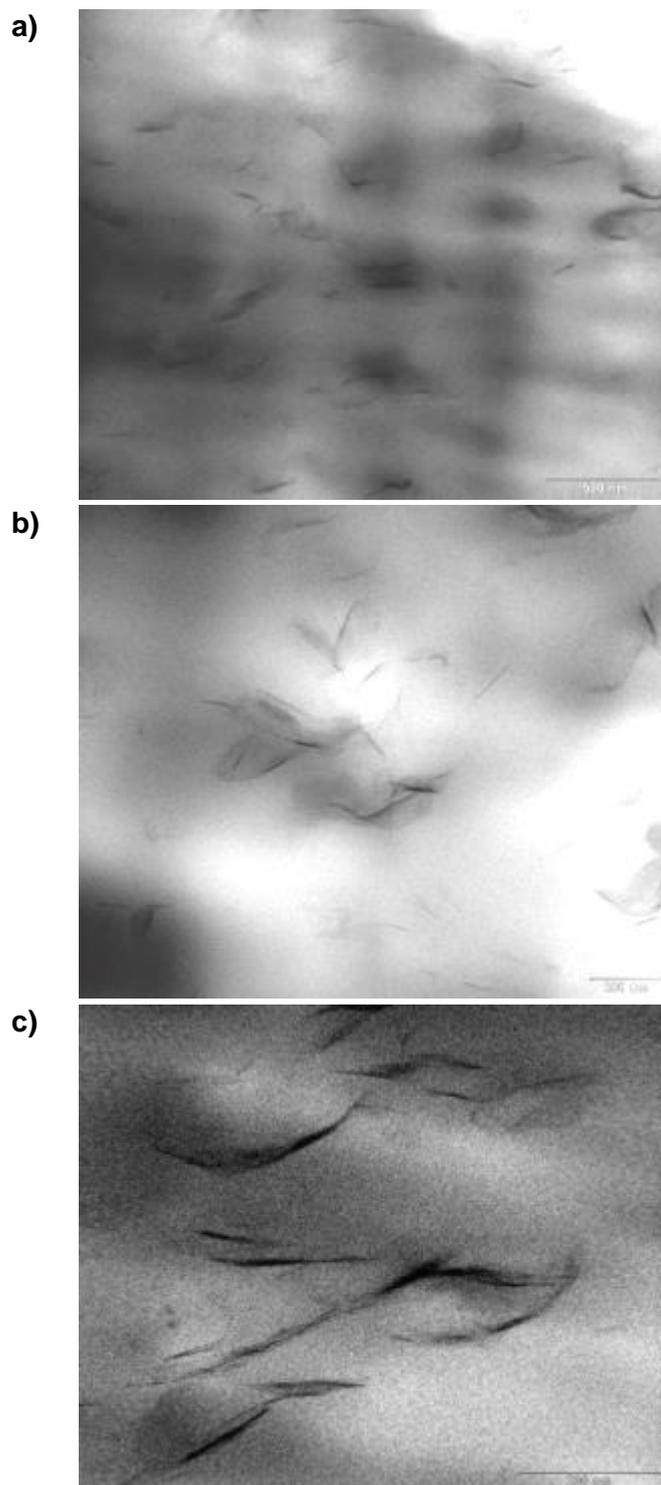


Figura IV-31 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruído a 150 rpm con perfil de temperatura 2. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

Efecto de la presencia de aditivos de estabilización de proceso

Todas las muestras se han extruido trabajando con velocidades de giro del husillo inferiores a 600 rpm y con un control muy exhaustivo de las temperaturas de la masa fundida para evitar sobrecalentamientos que produzcan degradación en el material.

Tabla IV-9 Condiciones de ensayo utilizadas en la extrusión de mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH

Prueba	Velocidad (rpm)	Torque (%)	T(°C)	Producción (kg/h)	NC (%)	Perfil de temperatura
1	150	40-50	205-210	1,5	0	1
2	300	40	198	1,5	2	1
3	300	40	203	1,5	2	1
4	500	30-40	207,5	1,5	2	1
5	400	30-40	206,3	1,5	2	1
6	250	40	202,6	1,5	2	1
7	200	40-50	200,7	1,5	2	1
8	150	40-50	199,7	1,5	2	1
9	100	50-60	198,8	1,5	2	1
10	250	40	201,8	1,5	4	1
11	350	40	203,9	3	4	1
12	300	40	198,6	1,5	2	2
13	200	40	197,2	1,5	2	2
14	150	50	195,3	1,5	2	2

En lo referente a los perfiles de temperatura, destacar que la extrusora está dividida en 10 barrels. En cada uno de ellos se puede controlar la temperatura de trabajo. Los perfiles de temperaturas se han definido teniendo en cuenta que en ningún momento debe superarse la temperatura de degradación del material virgen, que está en torno a los 214 °C según resultados previos obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En la Tabla IV-10 se resumen los perfiles térmicos empleados en la extrusión de las mezclas con nanoarcillas. Básicamente se han empleado dos perfiles de temperatura cuya diferencia más importante radica en la temperatura de los tres últimos barrels, que en el perfil de temperaturas 2, es 5 °C inferior.

Tabla IV-10 Perfiles térmicos en los barrels de la extrusora para las mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH

Barrel	Perfil de temperatura 1	Perfil de temperatura 2
TS 1	200	200
TS 2	210	210
TS 3	210	210
TS 4	200	200
TS 5	200	200
TS 6	200	200
TS 7	195	195
TS 8	190	185
TS 9	190	185
TS 10 (salida extrusora)*	190	185

Como se ha descrito previamente, el perfil de temperaturas empleado durante el procesado de las mezclas de polipropileno compatibilizado con MAH (ratio PP:MAH = 98:2) con diferentes porcentajes de nanoarcilla (2 y 4%) a diferentes velocidades de extrusión, no es un parámetro crítico en la obtención de los fenómenos de intercalación y/o exfoliación de las láminas de silicato de las nanoarcillas. Con las velocidades de giro de husillo más bajas, se ha conseguido la apertura del plano basal en la nanoarcilla. No obstante las bajas velocidades de giro durante el procesado, también conllevan elevados tiempos de permanencia del fundido en el interior del sistema de extrusión.

Estos mayores tiempos, a altas temperaturas pueden ser responsables de cierta degradación termo-oxidativa en el polipropileno que, si bien no afecta de forma clara a los fenómenos de intercalación/exfoliación, tal y como se ha evidenciado en el apartado anterior, es posible que tengan una repercusión clara en la degradación térmica del material por efecto de la temperatura elevada mantenida durante cierto tiempo. Este fenómeno debe ser estudiado y cuantificado para asegurar una buena estabilidad térmica de los compuestos procesados.

Al trabajar a bajas velocidades de extrusión, la cantidad de material extruido es bastante baja y el tiempo de permanencia del material en la extrusora es considerable con lo cual, además de la variable temperatura habrá que tener en consideración la variable tiempo puesto que también participa en la degradación del material.

Los dos perfiles empleados utilizan algún tramo con una temperatura cercana a la degradación del material con lo cual, este aspecto puede afectar a la oxidación del mismo, más teniendo en cuenta el tiempo de permanencia en la extrusora, aunque de forma general, el aspecto final de las muestras es adecuado con una ligera coloración amarilla consecuencia de la presencia de nanoarcillas que a pesar de tener una coloración blanca,

cuando se produce la apertura del plano basal entre láminas de montmorillonita, se produce una ligera coloración de la estructura, bastante típica en este tipo de materiales.

Tal y como se ha podido comprobar, el material extruido presenta signos de degradación atribuibles al proceso de transformación mediante extrusión. Se ha comprobado que la velocidad de giro y el perfil de temperaturas afectan a la temperatura de inicio de la oxidación; además, también se ha podido comprobar que dichos factores implican variaciones insignificantes en la estabilidad térmica del material en tanto en cuanto las distintas variables no promueven una variación de más de 4-5 °C mientras que cualquiera de los materiales procesados ha experimentado una reducción de la temperatura de oxidación de, como mínimo, 15 °C, valores que adquieren gran relevancia para posteriores transformaciones del material.

La degradación térmica, oxidación, del polipropileno se debe fundamentalmente a la exposición del mismo a elevadas temperaturas que promueven la reacción con el oxígeno y vapor de agua del aire induciendo niveles de oxidación en el material (formación de radicales libres, inserción de grupos basados en oxígeno, ...) que reducen la estabilidad térmica del material. Este efecto no sólo lo promueve la temperatura sino también el tiempo durante el cual el material está expuesto a altas temperaturas, incluso por debajo de las que, a priori, no deberían causar degradación en el material.

Para comprobar el efecto del tiempo de exposición sobre la estabilidad térmica del material, se ha llevado a cabo un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido con la utilización de varios ciclos: un primer ciclo de calentamiento hasta cierta temperatura en que el material no debería estar degradado, un ciclo isotérmico para ver si afecta la exposición prolongada a altas temperaturas, un ciclo de enfriamiento y por último un ciclo de calentamiento hasta degradación para cuantificar los efectos de la exposición prolongada a altas temperaturas. Se ha trabajado con isotermas a dos temperaturas (200 y 210 °C), siempre por debajo de la temperatura de degradación del polipropileno virgen (en torno a 213-214 °C) y se ha sometido el material a isotermas de 0, 5 y 10 min, para, a continuación, enfriar el material y someterlo a un nuevo ciclo de calentamiento para cuantificar los efectos del tramo isoterma.

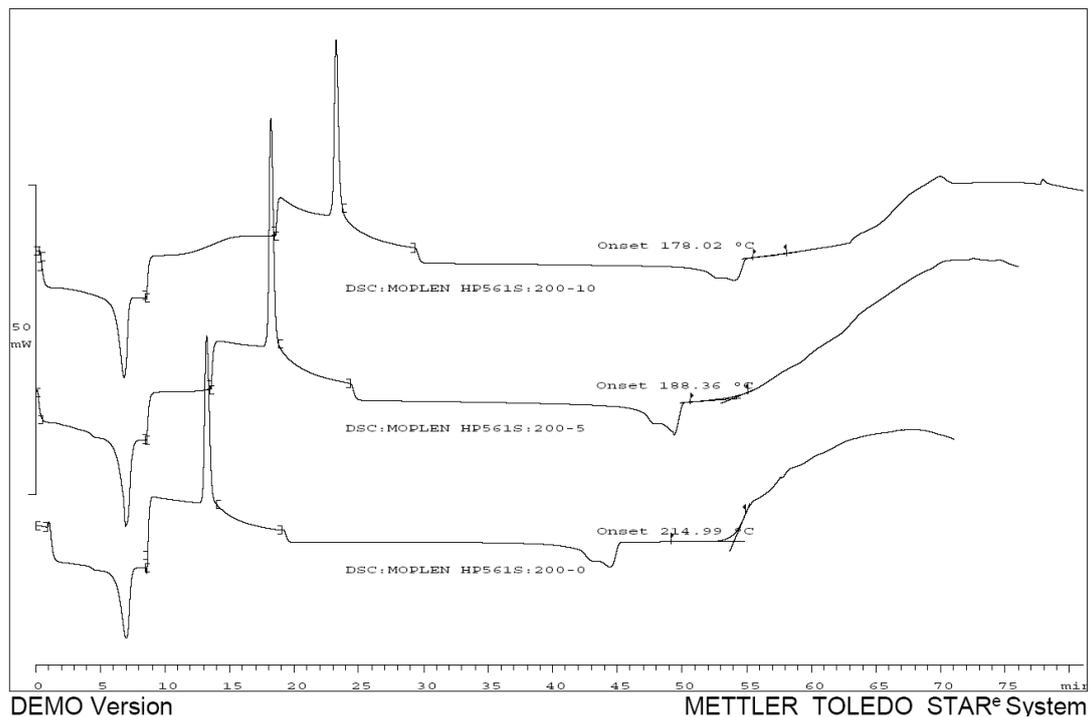


Figura IV-32 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isotermas a 200 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP(MOPLEN HP561-S) virgen.

En la Figura IV-32 se muestran de forma comparativa las isotermas a 200 °C junto con la cuantificación de los efectos en el segundo tramo de calentamiento. Se aprecia claramente que incluso a temperaturas por debajo de la degradación del polipropileno virgen, la exposición durante tiempos prolongados induce signos de oxidación en el material, visibles a través de una reducción en la temperatura de inicio de la oxidación. También se aprecia claramente, que a 200 °C, sin tramo isoterma (0 min) y en atmósfera de aire, el polipropileno mantiene de forma excelente su estabilidad térmica puesto que la temperatura de inicio de la oxidación se mantiene en el mismo rango que en el material virgen.

Cuando el material trabaja en condiciones térmicas más elevadas, cercanas a la degradación, en torno a 213 °C, el comportamiento es todavía más acusado; de hecho, incluso cuando no se emplea tramo isoterma, la temperatura de inicio de la oxidación se reduce de forma apreciable y esta degradación incrementa considerablemente cuando aumenta el tiempo de la isoterma (5 y 10 min). Esta situación se aprecia claramente en la Figura IV-33 .

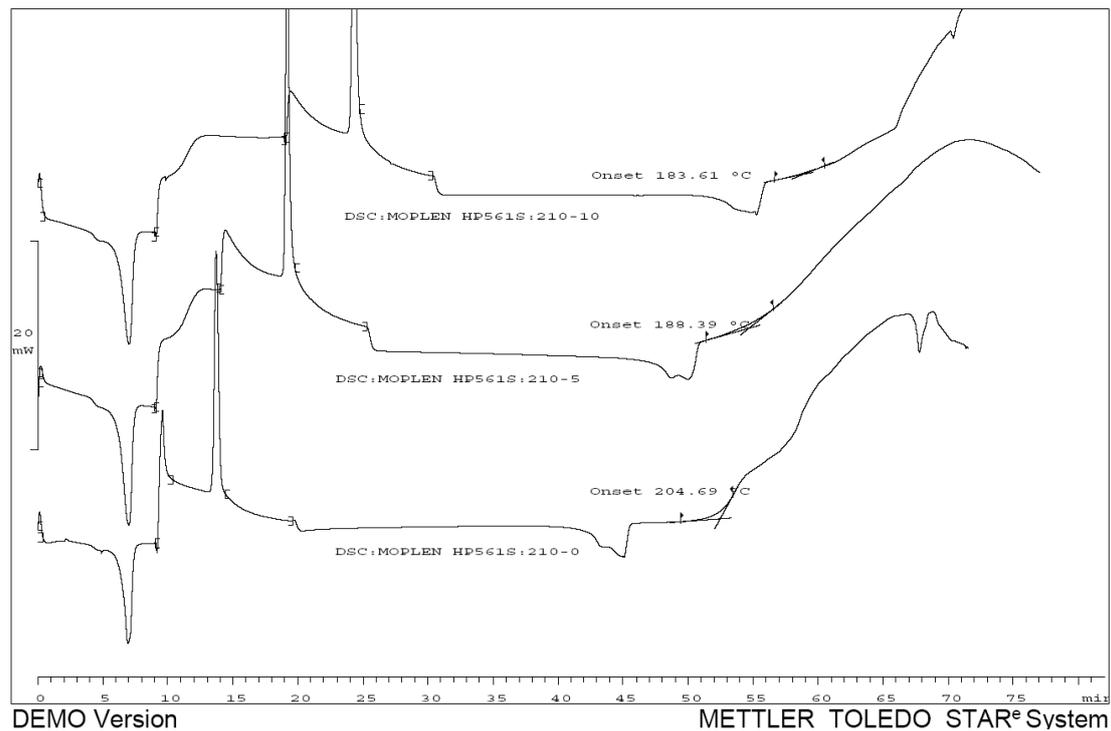


Figura IV-33 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isoterma a 210 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLEN HP561-S) virgen.

En la Tabla IV-11 se aprecian claramente las características térmicas del polipropileno virgen sometido a diferentes ciclos térmicos con tramos dinámicos e isoterms.

Tabla IV-11 Parámetros térmicos de la degradación de polipropileno virgen sometido a ciclos térmicos dinámicos y tramos isoterms.

Tiempo isoterma (min)	T ^a inicio degradación (°C)	T ^a inicio degradación (°C)
	Isoterma a 200 °C	Isoterma a 210 °C
0	214,9	204,7
5	188,4	188,4
10	178,0	183,6

En este sentido, y según demuestra el estudio mediante ciclos dinámicos e isotérmicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), el factor que más influye sobre la oxidación del polipropileno es el tiempo de permanencia del material en máquina a altas temperaturas, incluso por debajo de la temperatura de degradación del material virgen. La combinación temperatura-tiempo es responsable de la reducción de la temperatura de inicio de la oxidación situándola por debajo de 200 °C y, en ocasiones, hasta valores cercanos a 190 °C, valores importantes para una posterior utilización del material, más

teniendo en cuenta que dicho material debe someterse a un nuevo proceso térmico durante la extrusión-hilado.

1.3.1. Caracterización de los fenómenos de degradación térmica en matriz de polipropileno.

Uno de los parámetros críticos en el procesado del polipropileno es su elevada sensibilidad a los procesos de oxidación a altas temperaturas, incluso en ocasiones, en el rango de temperaturas de procesado. Esta oxidación parcial en el material puede condicionar su posterior aplicación dependiendo de las exigencias finales del material a obtener. En este sentido, la caracterización térmica de las mezclas realizadas, adquiere especial relevancia.

Los ensayos previos han demostrado que el control de la temperatura de procesado es una variable crítica a la hora de obtener un material con buen comportamiento térmico. En los trabajos previos se ha visto como la temperatura de procesado del polipropileno es muy cercana a la temperatura a la cual empiezan sus procesos de oxidación a altas temperaturas. Ello provoca que a su temperatura de procesado, y potenciado por el tiempo de permanencia en el cilindro, los procesos de oxidación se hagan evidentes.

1.3.2. Estabilización térmica mediante antioxidantes.

En este apartado se incorpora un agente antioxidante para evaluar cómo influye este tipo de aditivos en el comportamiento térmico del material. Se va a estudiar cómo influye la cantidad adicionada de antioxidante así como la influencia que va a tener el perfil de temperaturas utilizado en la extrusora durante el procesado del material.

Las muestras se han extruído en una máquina Werner&Pfleiderer y se ha trabajado con un rango de velocidad de giro del husillo de entre 200 y 500 rpm, con un control muy exhaustivo de las temperaturas de la masa fundida para evitar sobrecalentamientos que produzcan degradación en el material.

Estos sobrecalentamientos se producen por las altas velocidades de cizalla. Así pues, se ha determinado la temperatura de la masa fundida a la salida de la extrusora mediante un termopar y se aprecia un incremento de la temperatura del fundido a medida que aumenta la velocidad de giro (cizalla) del husillo extrusor.

La temperatura de salida del polímero fue de 193°C – 195°C. Destacar que el aumento de la velocidad de extrusión provoca un ligero aumento en la temperatura de salida del polímero.

Tabla IV-12 Temperaturas de la masa fundida del polímero a la salida de la extrusora.

Prueba	Velocidad Extrusión (rpm)	Tª Polímero a la salida (°C)
1	200	193
2	350	194
3	500	195

Este aumento es lineal, tal como muestra la Tabla IV-12, y nos indica que a altas velocidades, del orden de 1000-2000 rpm, habituales en procesos industriales, el incremento puede llegar a ser de hasta 20-30°C, alcanzando temperaturas que degraden el material.

Tabla IV-13 Ensayos calorimétricos sobre el polipropileno estabilizado con antioxidante

REFERENCIA	PP (%)	Tipo Antiox	Antiox(%)	Velocidad (rpm)
PP_MOPLen HP561 S	100			
PP_100:200	100			200
PP_100:350	100			350
PP_100:500	100			500
PP_99.8_EST_A_0.2.:200	99.8	92098	0,2	200
PP_99.8_EST_A_0.2.:350	99.8	92098	0,2	350
PP_99.8_EST_A_0.2.:500	99.8	92098	0,2	500
PP_99.6_EST_A_0.4.:200	99,6	92098	0,4	200
PP_99.6_EST_A_0.4.:350	99,6	92098	0,4	350
PP_99.6_EST_A_0.4.:500	99,6	92098	0,4	500
PP_99.8_EST_B_0.2.:200	99,8	92080	0,2	200
PP_99.8_EST_B_0.2.:350	99,8	92080	0,2	350
PP_99.8_EST_B_0.2.:500	99,8	92080	0,2	500
PP_99.6_EST_B_0.4.:200	99,6	92080	0,4	200
PP_99.6_EST_B_0.4.:350	99,6	92080	0,4	350
PP_99.6_EST_B_0.4.:500	99,6	92080	0,4	500

La Tabla IV-13 muestra las pruebas realizadas con dos tipos de antioxidantes a dos concentraciones diferentes, trabajando a diferentes velocidades de extrusión. La curva calorimétrica correspondiente al polipropileno virgen sin extruir muestra claramente un proceso de fusión en torno a 167 °C (pico endotérmico) y un proceso de degradación en

torno a los 213 °C, asociado al comienzo del proceso de oxidación que experimenta un material de origen orgánico a altas temperaturas y en presencia de oxígeno (reacciones exotérmicas).

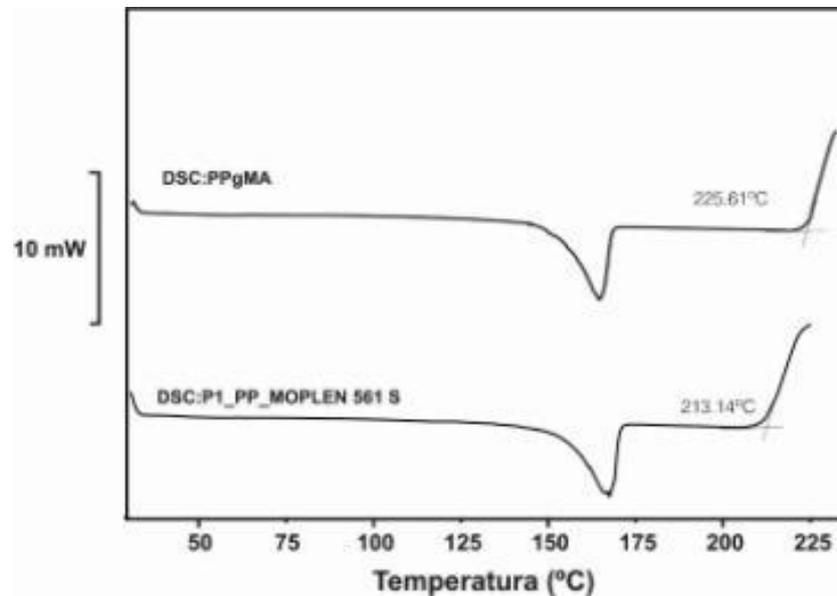


Figura IV-34 Inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con distintas cantidades de antioxidante y con distintos puntos perfiles de temperatura

Como ya comentamos, esta curva del polipropileno muestra claramente que deben superarse temperaturas del orden de 175-180 °C para asegurar una buena fusión en el material, pero existe una limitación en cuanto a superar temperaturas del orden de 210 °C ya que por encima de esta temperatura, el material empezaría a oxidarse de forma irreversible. Es importante, por tanto, controlar las temperaturas en las distintas etapas del husillo de extrusión, pero cobra más significación debido a que el material extruido va a ser la materia de base para la fabricación de hilo.

Sin embargo, la utilización de antioxidantes va a permitir aumentar esta temperatura, de manera que aumente considerablemente el colchón térmico de seguridad, y que no sea necesario un control tan estricto de la temperatura. La temperatura es solamente uno de los parámetros que afectan al comportamiento térmico del material, pero no el único puesto que la cantidad de antioxidante y la variable tiempo adquiere especial relevancia sobre todo cuando el material trabaja a altas temperaturas puesto que la combinación de elevadas temperaturas junto con tiempos prolongados de exposición pueden provocar degradación en el material como se describirá posteriormente.

En la Figura IV-36 y Figura IV-37 observamos que hay resultados totalmente distintos en cuanto al comportamiento que presentan los dos tipos de estabilizantes de proceso estudiados. Mientras el estabilizante 92098 presenta un aumento importante en cuanto a

temperatura de inicio de degradación respecto al polipropileno virgen, aumento que se potencia con la cantidad de estabilizante incorporado, el estabilizante 92080 muestra un comportamiento contrario, presentando valores de temperatura de inicio de degradación por debajo incluso que las del polipropileno virgen.

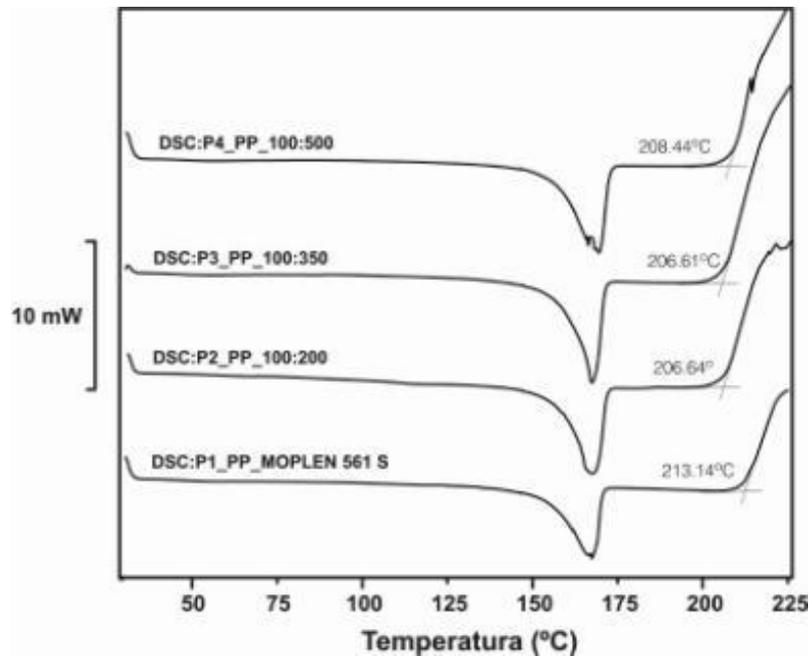


Figura IV-35 Inicio de la degradación en PP virgen y mezclas de polipropileno extruidas a distintas velocidades de giro de los husillos.

En vista de los resultados y de la Tabla IV-14 podemos descartar directamente el uso del estabilizante B (92098), pues claramente observamos en la Figura IV-35 cómo los resultados son incluso contrarios al fin que se busca de aumentar la temperatura de inicio de degradación.

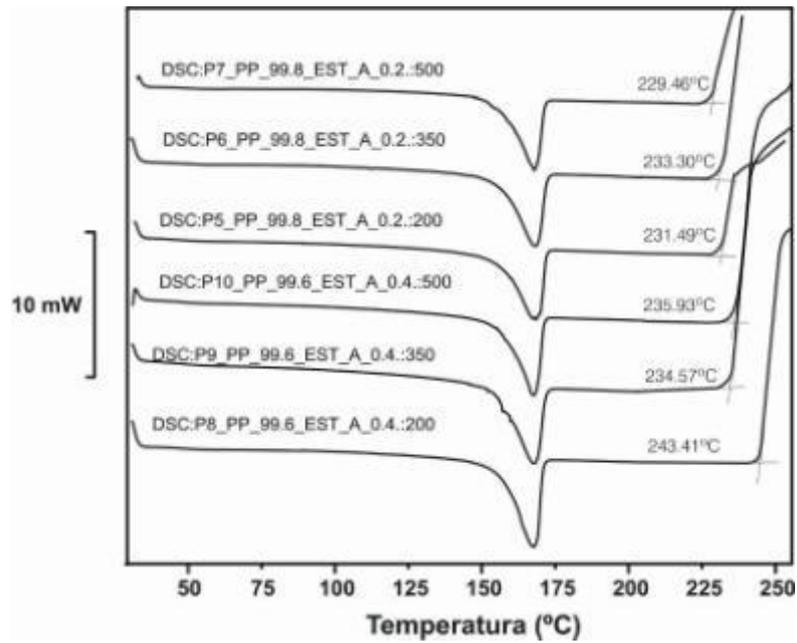


Figura IV-36 Inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con distintas cantidades de antioxidante tipo 92098 y con distintas velocidades de giro del husillo.

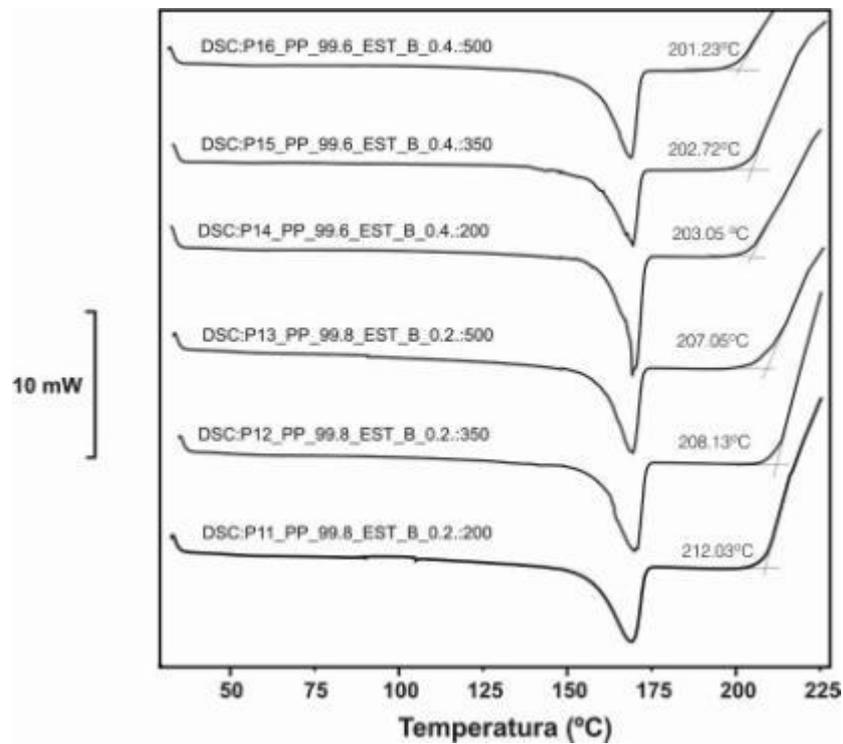


Figura IV-37 Inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con distintas cantidades de antioxidante tipo 92080 y con distintas velocidades de giro del husillo.

En cuanto a los valores de temperatura de fusión y cristalinidad, según indica la Tabla IV-14 estos no muestran una variación significativa que permita identificar ninguna tendencia.

Tabla IV-14 Parámetros térmicos de la fusión y degradación de mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas mezclados en extrusora Werner&Pfleiderer

REF	Comp		Proceso de fusión				Degr.		
	Antiox	Antiox (%)	Vel (rpm)	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g ⁻¹)	% crist	Onset (°C)
PP_MOPLEN 561 S				134,8	173,7	167,9	-70,5	41%	213,4
PP_100:200			200	162,6	171,2	167,6	-71,7	42%	206,6
PP_100:350			350	161,0	171,4	167,2	-73,9	43%	206,6
PP_100:500			500	164,9	172,8	169,7	-66,2	39%	208,4
PP_99.8_EST_A_0.2.:200	0,2	92098	200	157,1	172,3	168,5	-67,1	39%	231,5
PP_99.8_EST_A_0.2.:350	0,2	92098	350	156,0	172,8	168,8	-77,6	46%	233,3
PP_99.8_EST_A_0.2.:500	0,2	92098	500	157,3	170,9	167,2	-74,9	44%	229,5
PP_99.6_EST_A_0.4.:200	0,4	92098	200	159,1	171,4	168,2	-70,3	41%	243,4
PP_99.6_EST_A_0.4.:350	0,4	92098	350	159,4	170,5	167,0	-71,8	42%	234,6
PP_99.6_EST_A_0.4.:500	0,4	92098	500	135,0	186,0	168,2	-75,8	45%	235,9
PP_99.8_EST_B_0.2.:200	0,2	92080	200	160,3	171,7	168,4	-66,9	39%	212,0
PP_99.8_EST_B_0.2.:350	0,2	92080	350	157,2	172,3	168,3	-65,1	38%	208,1
PP_99.8_EST_B_0.2.:500	0,2	92080	500	160,1	170,8	167,9	-66,7	39%	207,1
PP_99.6_EST_B_0.4.:200	0,4	92080	200	161,2	171,1	168,5	-56,8	33%	203,1
PP_99.6_EST_B_0.4.:350	0,4	92080	350	166,5	172,0	168,4	-62,9	37%	202,7
PP_99.6_EST_B_0.4.:500	0,4	92080	500	161,8	171,7	168,9	-59,5	35%	201,2

Como se observa en la Tabla IV-14, los valores de cristalinidad varían ligeramente pero se mantienen en el rango 47-42 % que es el habitual para estos materiales mientras que los puntos de fusión se mantienen en el rango 165-167°C. En principio podríamos pensar que el estabilizante actuara como agente nucleante, haciendo que aumentara la cristalinidad del polímero. Sin embargo, no se encuentran diferencias significativas. La diferencia de comportamiento más relevante, como se aprecia en dicha tabla, es la referente a la temperatura de comienzo de la oxidación que sufre un aumento que llega

a casi 35°C en algunos casos y este aspecto sí que puede significar una mejora importante de cara a posteriores procesos de transformación.

La cantidad de estabilizante de proceso utilizado tiene una influencia en el comportamiento térmico del material.

Para el caso de la mínima velocidad, 200 rpm, tenemos una situación en la que el sobrecalentamiento por cizalla es mínimo, pero en cambio, el tiempo de permanencia en la camisa del husillo es mayor. En la Tabla IV-14 observamos como el incremento de cantidad de estabilizante 92098 desde el material virgen hasta 0,4% hace que la temperatura de inicio de degradación aumente de forma considerable, pasando de 213°C del material sin estabilizante, hasta superar los 230°C para una cantidad de 0,2% y alcanzar un valor superior a 243°C con una cantidad de 0,4%. Por tanto, vemos que la relación es directa para este rango de cantidades de antioxidante.

Observamos también que a bajas velocidades de giro del husillo, de 200 a 500 rpm, la influencia de la velocidad de giro del husillo no queda perfectamente clara, puesto que a la velocidad intermedia de 350 rpm es cuando se da el mayor valor de temperatura de inicio de degradación.

Ello es debido a que existe la superposición de dos efectos. Por un lado, a mayores velocidades de giro del husillo, el material experimenta mayores esfuerzos de cizalla, lo cual provoca un sobrecalentamiento de la masa fundida que provoca una degradación del material. Por otro lado, las bajas velocidades provocan un tiempo de permanencia mayor del material dentro de la camisa del husillo, con lo que la degradación experimentada por permanencia a altas temperaturas se incrementa. Por ello, los valores intermedios de velocidad de giro del husillo, 350 rpm, muestran un compromiso entre estos dos fenómenos.

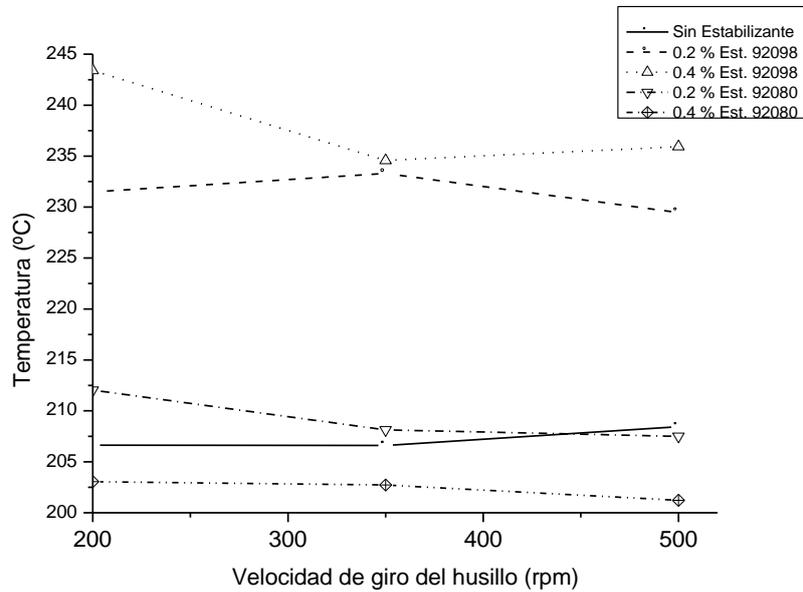


Figura IV-38 Variación del punto de inicio de la oxidación-degradación del polipropileno en función del tipo y porcentaje de agente estabilizante y de las velocidades de giro del husillo.

En la Figura IV-38 observamos dos comportamientos bien diferentes, separados en la gráfica por más de 20 °C. La influencia del tipo de estabilizante es determinante. Observamos además la influencia de la velocidad de giro del husillo, que pese a no observarse tendencias claras, sí que nos dice que revoluciones bajas (200 rpm) ofrecen, en general, resultados mejores, pero sin diferir demasiado de los resultados de velocidades superiores, 350 y 500 rpm.

El perfil de temperaturas empleado en el proceso de extrusión afecta también a las propiedades térmicas finales. En la Figura IV-38 se muestran de forma comparativa diferentes materias en las que la única variable es el perfil de temperatura (se mantiene constante el % de antioxidante); se aprecia cómo el perfil de temperaturas 2 es ligeramente más agresivo desde el punto de vista térmico en tanto en cuanto los valores de las temperaturas de inicio de la oxidación son 4-5 °C superiores a las obtenidas en igualdad de condiciones pero con el perfil de temperaturas 1. Sin embargo, estas diferencias no son demasiado significativas.

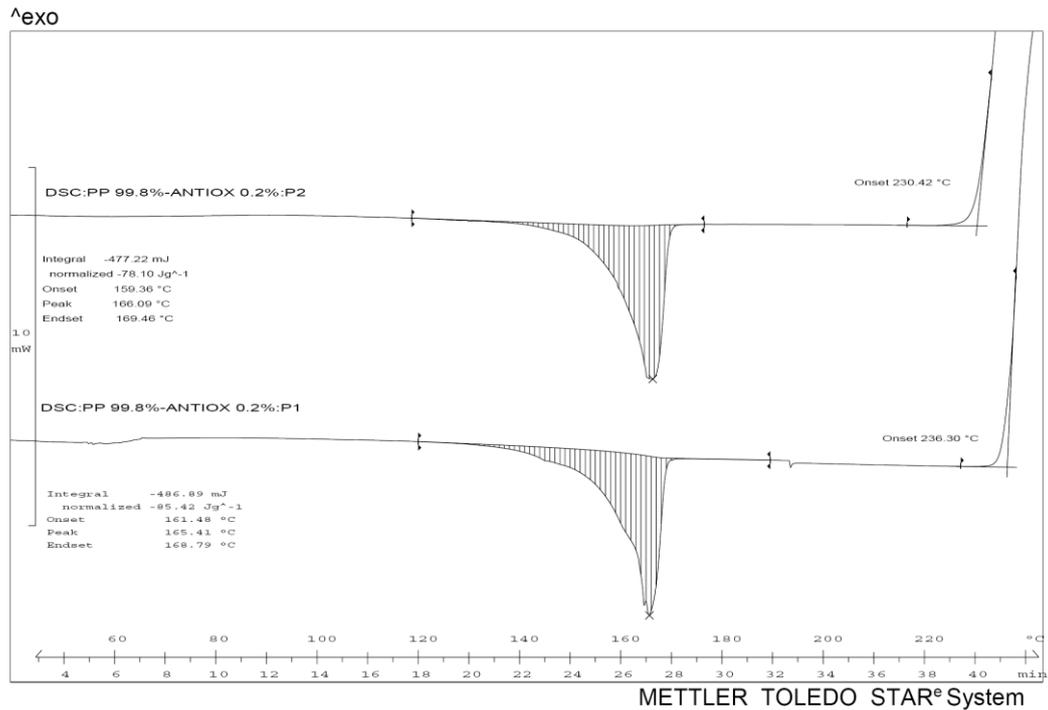


Figura IV-39 Curvas calorimétricas de polipropileno estabilizado con 0,2% de antioxidante, variando el perfil de temperaturas.

Tal y como se ha podido comprobar y así se muestra en la Figura IV-39, el material extruido estabilizado con antioxidante no presenta signos de degradación atribuibles al proceso de transformación mediante extrusión.

De la misma manera que se ha descrito previamente, el papel de los antioxidantes se puede evaluar con el empleo de técnicas calorimétricas combinadas dinámicas e isotérmicas. Con ello se pretende cuantificar la eficiencia de los antioxidantes cuando el fundido debe permanecer cierto tiempo en el sistema de extrusión debido al empleo de bajas velocidades de giro de los husillos. A continuación, se muestran los resultados correspondientes a la caracterización calorimétrica sometiendo a los materiales estabilizados a ciclos isotérmicos a 200 y 210 °C durante tiempos de 0, 5 y 10 min.

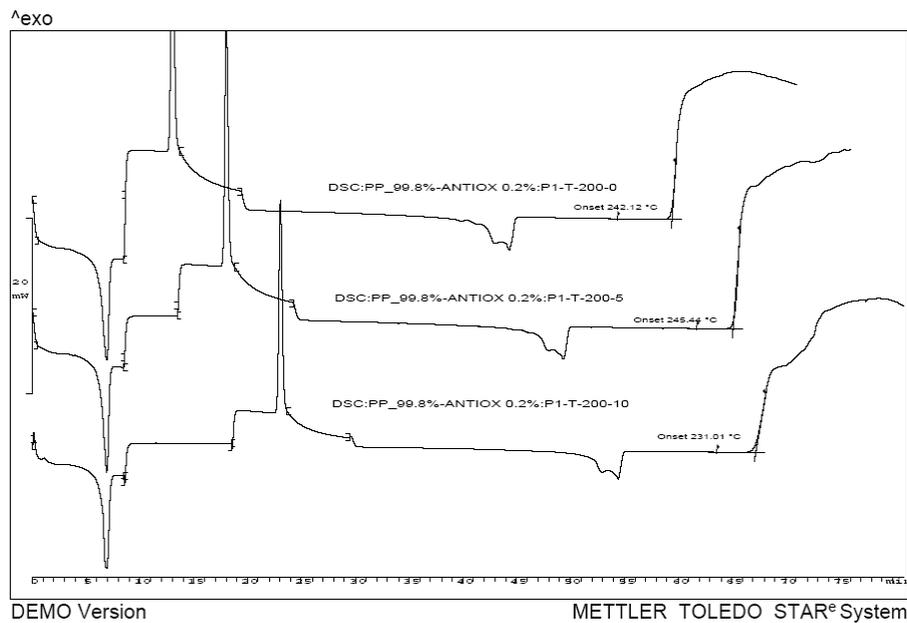


Figura IV-40 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isotermas a 200 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLEN HP561-S) con 0,2 % de antioxidante.

En la Figura IV-41 observamos cómo sometiendo el material con una cantidad de antioxidante del 0,2%, a temperaturas por debajo de su temperatura de degradación, a 200° C, tras 5 minutos de tramo isotermo, la temperatura de inicio de degradación experimenta una muy pequeña variación. Sin embargo, aumentando el tiempo de permanencia hasta 10 minutos, observamos una clara disminución de la temperatura de inicio de degradación, del orden de 10 °C.

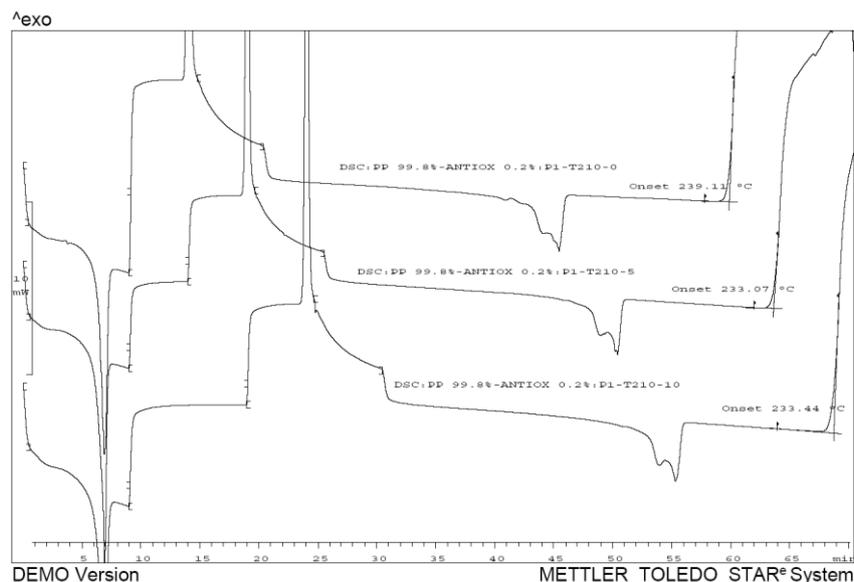


Figura IV-41 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isotermas a 210 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLEN HP561-S) con 0,2% de antioxidante.

Aumentando la temperatura a la cual realizamos los tramos isotermos, 210°C, observamos un comportamiento muy similar entre los experimentos con tramos isotermos de 5 y 10 minutos (Figura IV-41), apreciando una disminución con respecto a la que no presenta tramo isoterma de unos 5 °C.

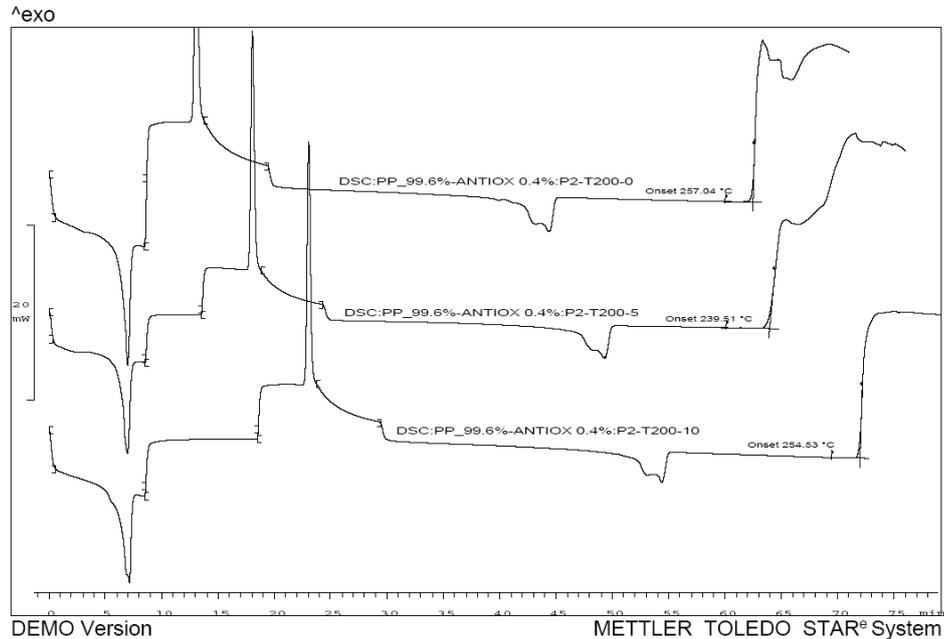


Figura IV-42 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isotermas a 200 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLEN HP561-S) con 0,4% de antioxidante.

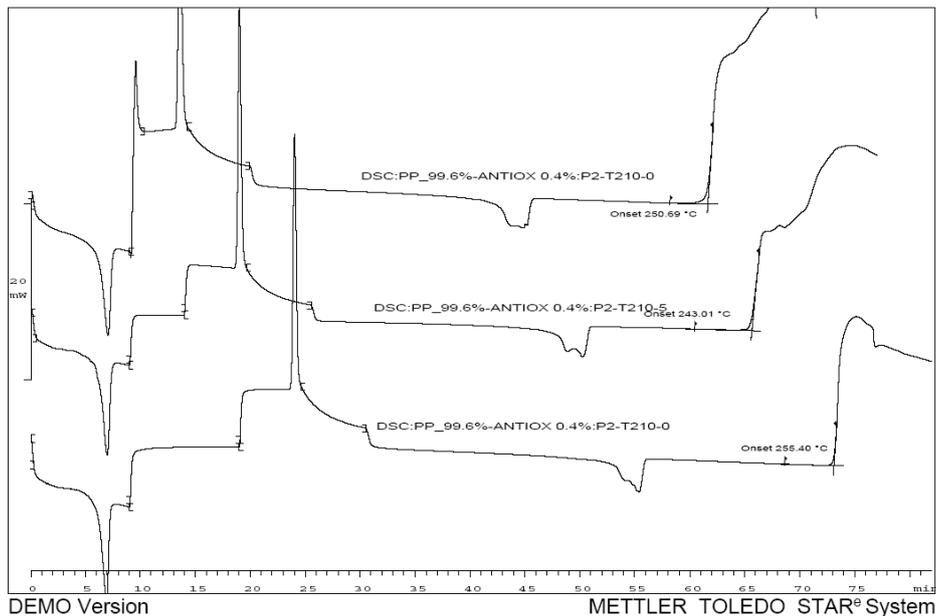


Figura IV-43 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isotermas a 210 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLEN HP561-S) con 0,4% de antioxidante.

Tanto en la Figura IV-42 como en la Figura IV-43, con cantidades de antioxidante de 0,4% y distintas temperaturas de tramos isotermos, 200 °C y 210 °C, observamos una tendencia. Con tiempos de permanencia de 5 minutos, se observa una disminución considerable, del orden de unos 15 °C, de la temperatura de inicio de la degradación. Sin embargo, aumentando el tiempo de permanencia hasta los 10 minutos, esta temperatura vuelve a aumentar, siendo incluso mayor que la que no ha sido sometida a tramos isotermos de permanencia.

En la Tabla IV-15 se aprecian claramente las características térmicas del polipropileno virgen sometido a diferentes ciclos térmicos con tramos dinámicos e isotermos.

Tabla IV-15 Parámetros térmicos de la degradación de polipropileno virgen sometido a ciclos térmicos dinámicos y tramos isotermos.

Tiempo isoterma (min)	PP		ANTIOX 0,4%		ANTIOX 0,2%	
	T ^a inicio degrad. (°C)					
	Isoterma a 200 °C	Isoterma a 210 °C	Isoterma a 200 °C	Isoterma a 210 °C	Isoterma a 200 °C	Isoterma a 210 °C
0	214,9	204,7	257	250	242	239
5	188,4	188,4	239	243	245	233
10	178,0	183,6	254	255	231	231

En este sentido, y según demuestra el estudio mediante ciclos dinámicos e isotérmicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), el factor más determinante es la cantidad de antioxidante. A mayor cantidad de antioxidante, mayor es la temperatura de inicio de degradación. El tiempo de permanencia influye de una forma no esperada. Si bien, con un tiempo de permanencia de 5 minutos es previsible una disminución del tiempo de inicio de degradación, no lo es que se provoque un aumento de esta temperatura con tiempos de permanencia mayores, de 10 min.

1.4. Conclusiones parciales.

Tanto la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como el análisis termogravimétrico (TGA) se han mostrado como dos técnicas eficaces en el estudio de la degradación previa de las muestras, ya sea mediante procesos de oxidación (DSC en aire) como en condiciones de altas temperaturas (TGA en N₂). Los resultados obtenidos tras la caracterización térmica de las muestras, muestran de forma clara indicios de degradación en el material sufridos durante la extrusión de las mezclas. Esta degradación viene expresada en una disminución de la estabilidad térmica del material y previsiblemente acompañada por una reducción de prestaciones en general, más todavía cuando el material se va a someter a un proceso posterior de extrusión-hilado y estirado.

El polipropileno es un material especialmente sensible a los procesos de oxidación en contacto con el aire, de ahí que sea necesario un correcto procesado para evitar la degradación/oxidación. El control de las temperaturas de procesado es una variable de vital importancia para la obtención de un material en óptimas condiciones. Entre las variables de proceso, obviamente el control de la temperatura debe ser adecuado para que en ningún momento se supere la temperatura de inicio de la degradación del material, en torno a los 210 °C en contacto con el aire.

Si bien la programación de las diferentes etapas del husillo define un perfil térmico que a priori no debe inducir procesos de oxidación en el material, la realidad es que la temperatura de la masa fundida a la salida de la extrusora supera los 210 °C (probablemente por el calor generado debido a la fricción en el material como consecuencia de altas velocidades de cizalla) y ello repercute en una considerable oxidación del material que puede comprometer posteriores procesos de transformación así como las prestaciones finales del material hilado.

Para evitar los procesos de oxidación pueden tenerse en cuenta las siguientes recomendaciones de cara al procesado.

- La temperatura de la masa fundida de polipropileno nunca debe superar la temperatura de inicio de la degradación (en torno a 210 °C). Sería conveniente que no superara los 200 °C para disponer de un margen de seguridad y no comprometer la estabilidad del material procesado.
- Las velocidades de extrusión deben reducirse a valores en torno a 150-200 rpm ya que en estas condiciones, el calor generado durante el mezclado del material no provoca un sobrecalentamiento significativo. Además, desde el punto de vista de los procesos de intercalación-exfoliación de las nanoarcillas, las bajas velocidades son absolutamente recomendables para obtener los mejores resultados.

- Sería necesario controlar con alguna sonda, la temperatura de la masa fundida a la salida de la extrusora y reajustar las condiciones de proceso para evitar que esta temperatura nunca supere los 200 °C, intentando trabajar siempre en la ventana de procesabilidad (material completamente fundido y no degradado).

Como se ha podido comprobar, el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra claramente una cierta degradación en el material extruido puesto que la temperatura de inicio de la oxidación se reduce desde valores cercanos a 214 °C para el polipropileno virgen hasta valores en el rango 190-195 °C, lo cual representa una reducción considerable de la estabilidad térmica del material por oxidación. Este aspecto, en principio, no debe presentar problemas para la obtención de piezas industriales. Hay que tener en cuenta que estas mezclas deben someterse a un nuevo proceso térmico de calentamiento y enfriamiento para darle la forma deseada (pieza estructural, hilo, ...) de tal manera que si se parte de un material con cierta degradación por oxidación se puede comprometer la estabilidad térmica final del material.

Si bien esta degradación no afecta en gran medida a piezas industriales, sí que puede representar un problema a la hora de obtener hilo mediante un proceso de extrusión-hilado ya que el material debe estar en condiciones óptimas para poder someterlo al nuevo ciclo térmico de calentamiento hasta fusión, extrusión, enfriamiento y estiramiento a alta velocidad.

En este sentido, la calorimetría diferencial de barrido muestra claramente signos de oxidación. Esta degradación previa puede ser debida al efecto de la velocidad de cizalla, al perfil de temperatura o al tiempo de permanencia del material en máquina. El estudio DSC demuestra que la variable determinante en la degradación por oxidación en el material es el tiempo de permanencia del material en máquina a elevadas temperaturas, que incluso siendo inferiores a las de degradación del material virgen, inducen reacciones de oxidación en contacto con atmósferas oxidantes. Las otras variables afectan, pero en menor medida; cuanto menor es la velocidad de giro mejora la estabilidad térmica del material y el perfil de temperaturas menos agresivo (valores más bajos), también retrasa la degradación.

No obstante, es importante resaltar que en las diferentes muestras extruidas no se han sobrepasado en gran medida las temperaturas de degradación del material, tal y como demuestran los datos obtenidos con sondas de temperatura sobre la masa fundida. De ahí que si bien el material presenta ciertos signos de oxidación, el mezclado es adecuado y el efecto de las nanoarcillas se aprecia, sobre todo, a elevadas temperaturas en atmósfera oxidante provocando una notable estabilización del material, o retardo del punto de inicio de la degradación o carbonización del material tal y como revela en estudio mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Condiciones generales sobre el comportamiento térmico

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se pueden establecer las siguientes conclusiones a tener en cuenta para optimizar las condiciones de procesado de las mezclas de polipropileno con nanoarcillas con compatibilizador de MAH.

- El material experimenta cierta degradación por oxidación debido a la alta sensibilidad del polipropileno hacia los procesos de oxidación. Esta degradación es consecuencia del alto tiempo de permanencia del material en máquina debido al empleo de bajas velocidades de giro. No obstante aquí se dan dos fenómenos contrapuestos; las altas velocidades de giro promueven tiempos de permanencia cortos (alta productividad) pero no abren la estructura de los planos basales de la montmorillonita, de tal manera que no se consigue el efecto de refuerzo y estabilizador de la nanoarcilla. Además, las altas cizallas producen un efecto de fricción interno que provoca un importante sobrecalentamiento en el material que induce niveles elevados de degradación muy elevados.
- Por otro lado, el empleo de bajas velocidades de giro, provoca un tiempo de permanencia del material en máquina superior, aspecto que provoca una ligera degradación en el material; no obstante, estas velocidades de giro permiten la apertura de la estructura de la nanoarcilla para los procesos de intercalación y exfoliación necesarios para estabilizar el material y mejorar su rendimiento mecánico. A pesar de observarse cierta degradación por oxidación, la estabilidad a altas temperaturas se aprecia mediante el estudio termogravimétrico.

Consideraciones generales sobre el sistema de mezclado

Como conclusión general, se puede decir que cualquier sistema de mezclado (Maris, Werner and Pfeleiderer, Thermo Haake, ...) con sistema co-rotante y que permita trabajar con un control de temperaturas en diferentes tramos (al menos 5 tramos) con sondas térmicas para asegurar la medida de los valores de temperatura de la masa fundida y además permita trabajar a bajas velocidades de giro (entre 100- 400 rpm), es un buen sistema para conseguir un buen mezclado de las nanoarcillas en la matriz de polipropileno compatibilizada.

La utilización de velocidades bajas en el proceso de extrusión con la extrusora Maris, si bien se alcanzan pocas productividades, sí que producen una apertura del plano basal que permite que se intercale la nanoarcilla. Velocidades por debajo de 300 rpm logran abrir de forma efectiva los planos basales consiguiendo que se llegue a producir intercalación. La intensidad de esta intercalación varía con la velocidad de giro del husillo. Velocidades demasiado bajas (100 rpm) no consiguen tampoco una buena apertura de las galerías de la nanoarcilla. El rango más adecuado parece encontrarse en torno a los

150-250 rpm, es donde se observa tanto en XRD como en TEM una mayor intercalación y dispersión, si bien en ningún caso se llega a la exfoliación completa.

Es significativo el hecho que las láminas están normalmente orientadas en una misma dirección, como consecuencia de la naturaleza del proceso de extrusión. Esta orientación de fibras es un aspecto que deberemos tener en cuenta al realizar la caracterización mecánica del material, puesto que el comportamiento puede presentar variaciones importantes según apliquemos los esfuerzos en el sentido de las fibras o no.

Las fotografías TEM muestran claramente la efectividad del proceso de mezclado, puesto que permiten observar de forma muy clara si se ha producido exfoliación, intercalación, etc.

Sin embargo, a nivel de comparar fotografías y establecer conclusiones resulta en determinadas ocasiones insuficiente, puesto que el análisis se hace de una determinada zona de la muestra, y se ha observado que dependiendo de la zona analizada se pueden observar diferencias muy pronunciadas.

En general, lo que sí que se observa es que bajas velocidades de giro del husillo, de 150 a 300 rpm, facilitan la apertura de los planos basales y permiten una mayor intercalación de la matriz polimérica dentro de las galerías de la arcilla.

Otro aspecto importante que se ha observado es que en algunos casos queda muy manifiesta la orientación de la arcilla en el seno de la matriz polimérica. Las láminas quedan perfectamente orientadas en una dirección. Ello es de vital importancia, puesto que puede condicionar propiedades mecánicas del material, y será un factor a tener en cuenta en el momento de realizar este tipo de caracterización. Este fenómeno está directamente relacionado con la intercalación de la nanoarcillas, ya que la apertura de los planos basales de la montmorillonita permite diferenciar las diferentes láminas que la constituyen; además este comportamiento está en concordancia con los obtenidos en el análisis XRD, ya que la presencia de láminas paralelas es indicativa de buena intercalación. Si hubiera elevada exfoliación en la estructura se apreciaría por la pérdida de paralelismo entre las láminas y la formación de estructuras dispuestas de forma aleatoria.

El análisis de las imágenes no siempre coincide con los resultados que ofrece la difracción de rayos-X, debido como hemos comentado a que la información que ofrece la microscopía es más sesgada, por lo que es una técnica complementaria, en la que se pueden detectar aspectos a nivel cualitativo.

Se ha observado como porcentajes elevados de nanoarcilla, 4%, dificultan la intercalación-exfoliación, apareciendo unos agregados realmente grandes, observados prácticamente a nivel macroscópico. Para estas cantidades se deberían optimizar las condiciones de procesado.

La caracterización de la dispersión de las nanoarcillas en la matriz de polipropileno adquiere una doble componente: por un lado, dada la especial sensibilidad del polipropileno a la degradación por oxidación, la caracterización térmica es de gran importancia para obtener un material en condiciones óptimas para su posterior procesado en extrusión-hilado.

Por otro lado, el empleo de nanoarcillas persigue mejorar algunas de las características de la matriz polimérica, como la resistencia mecánica, comportamiento barrera, estabilidad térmica, ... Para ello se requiere no sólo que el material no experimente degradación sino que además, la interacción entre la nanoarcilla y la matriz polimérica sea adecuada para que la nanoarcilla no actúe simplemente como una carga. Ello exige interacción entre la matriz polimérica y la componente orgánica de la nanoarcilla (catión de amonio cuaternario). Esta interacción se consigue con la apertura del plano basal de la estructura de la montmorillonita que permite que entre el polímero. Además, se requiere un agente compatibilizador para asegurar una óptima interacción con el componente orgánico de la nanoarcilla dada la baja polaridad del polipropileno.

El análisis XRD muestra claramente un aumento de la distancia entre planos de la nanoarcilla utilizada; este hecho confirma una buena apertura de la estructura de la montmorillonita que permite la entrada de cadenas poliméricas y establecer interacciones entre la matriz y el refuerzo. No obstante, el análisis XRD solo demuestra que la estructura de la nanoarcilla se ha abierto de forma adecuada permitiendo el proceso de intercalación. Dicho análisis también revela que la exfoliación no se da en toda su extensión puesto que el pico de cristalinidad de la nanoarcilla continúa apareciendo. No obstante, para comprobar que efectivamente se produce una buena interacción, haría falta información sobre propiedades macroscópicas resultado de esta interacción.

Por otro lado, el análisis TEM de las muestras con un 2 % de nanoarcilla con una velocidad de giro de 300 rpm y un perfil de temperaturas P1, muestra buenos niveles de intercalación e incluso se aprecian algunos procesos de exfoliación en la estructura, corroborando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

Aspectos generales de la intercalación-exfoliación de nanoarcillas.

De forma general podemos concluir que la velocidad de giro del husillo en el sistema de extrusión es un parámetro de vital importancia para asegurar una buena intercalación de la nanoarcilla y el polímero matriz, así como conseguir ciertos niveles de exfoliación. Las velocidades de giro en torno a 200-300 rpm ofrecen buenos resultados en tanto en cuanto permiten aumentar la distancia entre los planos basales de la nanoarcilla hasta un 25 %. La incorporación de antioxidantes es determinante en el aumento de la estabilidad térmica del material y la temperatura de inicio de degradación del material. Mayores porcentajes

de antioxidante aumentan la temperatura de inicio de degradación. Se consiguen aumentos de hasta 35 °C, aproximadamente de hasta un 15 %. La influencia del perfil de temperaturas, sin embargo, es mucho menos significativa, puesto que incluso las diferencias observadas no han sido importantes. Cabe destacar que se han conseguido mejoras térmicas, en cuando a oxidación se refiere, mucho mayor de lo que se conseguía mediante la incorporación de nanoarcillas.

En cuanto a la estabilidad térmica del material a altas temperaturas, podemos decir que no experimenta variación importante mediante la incorporación de antioxidantes, mostrando en todos los casos unos resultados muy similares.

Como primera consideración, debemos excluir de la investigación el uso del estabilizante Est. 92080 puesto que directamente su uso va en detrimento de la temperatura de inicio de degradación para este material. Por ello, el estudio debe centrarse en el estabilizante 92098.

La incorporación de antioxidantes es determinante en el aumento de la estabilidad térmica del material y la temperatura de inicio de degradación del material. Mayores porcentajes de antioxidante aumentan la temperatura de inicio de degradación. Se consiguen aumentos de hasta 35 °C, aproximadamente de hasta un 15 %. La influencia del perfil de temperaturas, sin embargo, es mucho menos significativa, puesto que incluso las diferencias observadas no han sido importantes. Cabe destacar que se han conseguido mejoras térmicas, en cuando a oxidación se refiere, mucho mayor de lo que se conseguía mediante la incorporación de nanoarcillas.

Podrían realizarse estudios con mayores cantidades de estabilizante de proceso, puesto que la temperatura de inicio de oxidación crece a medida de aumentamos este porcentaje. Sin embargo, con porcentajes del 0.4 conseguimos un colchón suficiente para procesar el material sin problemas de degradación, permitiendo un control menos estricto de temperaturas, incluso de velocidades, puesto que la velocidad de cizalla pasa a ser un problema menos crítico.

El haber aumentado el colchón de seguridad en cuanto a la degradación del material, nos puede permitir aumentar la velocidad de giro del husillo a mayores rpm sin comprometer la integridad y estabilidad térmica del material. Ello provocará que la mayor velocidad haga bajar el tiempo de permanencia y con ello producir un aumento importante de la productividad. Es conveniente recordar que las velocidades de giro de husillo empleadas y productividades obtenidas en este estudio difieren en gran medida de las velocidades utilizadas en la industria. Un aumento de la productividad podría hacer que el proceso se acercara más a un proceso industrial, fin al cual están destinadas todas estas investigaciones.

2. Optimización de la cantidad de agente compatibilizante en compuestos PP-nanoarcilla.

En el apartado anterior se evaluó la dispersión de nanoarcillas utilizando distintas extrusoras disponibles en el mercado y analizando la influencia que sobre la dispersión ejercían factores como la cantidad de nanoarcilla, el perfil de temperaturas empleado, y la velocidad de giro del husillo.

Los resultados indicaban que resulta imprescindible la utilización de estabilizantes de proceso durante la extrusión, puesto que tanto el tiempo de permanencia en el husillo como los esfuerzos de cizalla a los que es sometido el material, provocan una degradación del mismo.

Una vez hecha la elección de la extrusora adecuada y conociendo el rango óptimo de temperaturas, de velocidades de giro, cantidad de nanoarcilla, cantidad y tipo de antioxidante, el objeto de este apartado es dar un siguiente paso evaluando la influencia de la cantidad de compatibilizante MAH. Para ello, se han tomado como fijas las variables de temperatura, velocidades de giro, cantidades de nanoarcilla y estabilizantes, variando únicamente la proporción de MAH en la mezcla.

2.1. Caracterización de la dispersión de nanoarcilla en composites PP-NC en función del ratio NC:MAH.

2.1.1. Caracterización de la intercalación/exfoliación en función del ratio NC:MAH mediante técnicas de difracción de rayos-X (XRD).

Las muestras caracterizadas se resumen en la Tabla IV-16. Todas las muestras se han extruído con una extrusora de doble husillo co-rotante, Werner&Pfeliderer, con una velocidad de giro del husillo fijada, a 200 rpm, y con un control muy exhaustivo de las temperaturas de la masa fundida para evitar sobrecalentamientos que produzcan degradación en el material.

El contenido de nanoarcilla es en todos los casos ha sido el mismo, 2%, así como la cantidad de estabilizante de proceso utilizada, 0,4%. La única variación es la proporción de compatibilizante MAH utilizado, variando desde 0,5% a 8%.

Tabla IV-16 Condiciones de ensayo utilizadas en la extrusión de mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.

Prueba	Velocidad (rpm)	NC (%)	PP (%)	Tipo Esta.	Cantidad Estab (%)	MAH (%)
1	200	2	99,1	92098	0,4	0,5
2	200	2	98,6	92098	0,4	1,0
3	200	2	97,6	92098	0,4	2,0
4	200	2	95,6	92098	0,4	4,0
5	200	2	93,6	92098	0,4	6,0
6	200	2	91,6	92098	0,4	8,0

En el capítulo anterior se ha visto cómo influían las velocidades óptimas para conseguir una buena intercalación-exfoliación en la nanoarcilla y, al mismo tiempo, evitar problemas relacionados con la oxidación del material estaban en el rango de los 100-300 rpm. Los resultados que ofrecía la difracción de rayos X para estos casos indicaban un aumento considerable de la distancia entre los planos basales de la montmorillonita, signo inequívoco que el polímero había conseguido penetrar en las galerías del silicato laminar. La Figura IV-44 muestra los gráficos XRD correspondientes a las diferentes mezclas realizadas.

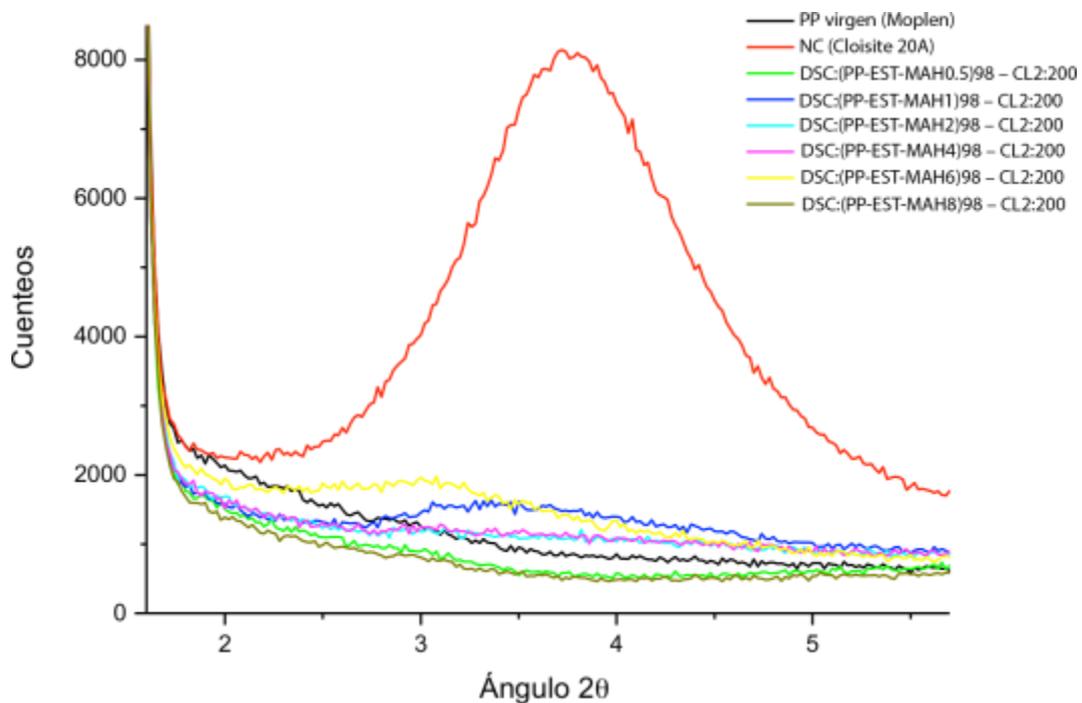


Figura IV-44 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas en función del ratio MAH:NC.

Sin embargo, resulta imposible determinar picos claros en la mayoría de los difractogramas. Únicamente se aprecian picos muy suavizados en el caso de cantidades de 1% y 6%, con los siguientes valores de distancias interplanares.

Tabla IV-17 Resultados del análisis por difracción de rayos x (XRD)

REF	PP (%)	NC (%)	Vel (rpm)	MAH (%)	Máx. Cuent.	2 θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
DSC: Cloisite	-	100		---	8144	3,72	23,20
DSC:(PP MOPLEN)	100	-		-	-	-	-
DSC:(PP-EST-MAH0.5)98 – CL2:200	98	2	200	0.5	1633	3.36	25.68
DSC:(PP-EST-MAH1)98 – CL2:200	98	2	200	1	-	-	-
DSC:(PP-EST-MAH2)98 – CL2:200	98	2	200	2	-	-	-
DSC:(PP-EST-MAH4)98 – CL2:200	98	2	200	4	-	-	-
DSC:(PP-EST-MAH6)98 – CL2:200	98	2	200	6	1979	3,08	28.02
DSC:(PP-EST-MAH8)98 – CL2:200	98	2	200	8	-	-	-

Se aprecia claramente, de forma cualitativa, un desplazamiento significativo del pico de la nanoarcilla hacia ángulos inferiores, desde 1% a 6%.

Sin embargo, en el resto no existe pico que indique la presencia de la estructura laminar de la NC. Ello nos hace pensar que las láminas de montmorillonita se han abierto de tal manera que han perdido el paralelismo propio de su estructura, por lo que se ha producido una exfoliación. La NC(Cloisite 20A) ha perdido su estructura primitiva y se encuentra dispersa y exfoliada en la matriz polimérica de polipropileno. El análisis XRD solo pone de manifiesto que la estructura de la nanoarcilla se ha abierto, pero no permite precisar la posible exfoliación, o si en realidad se ha producido una formación de clusters o agregados y lo que ha analizado la técnica XRD ha sido únicamente la matriz de polipropileno.

Por ello, es totalmente imprescindible recurrir, además, a técnicas de caracterización visual de la superficie (microscopía electrónica de transmisión), para poder verificar la hipótesis y determinar la organización de las láminas de silicato en la estructura y cuantificar los fenómenos de intercalación y exfoliación.

No obstante, hay que tener en cuenta que si bien la estructura de la nanoarcilla sí que se abre lo suficiente con el proceso de transformación, ello tampoco asegura la mejora de propiedades macroscópicas, ya que dada la naturaleza apolar del polipropileno, es difícil la interacción con la parte orgánica de la NC. Es aquí donde el papel del agente compatibilizador (copolímero de polipropileno y anhídrido maleico injertado) adquiere relevancia ya que actúa como puente o nexo de unión entre el polipropileno y la componente orgánica de la nanoarcilla permitiendo intensificar la interacción entre los componentes y, consecuentemente, mejorar las propiedades macroscópicas del material.

2.1.2. Caracterización de la dispersión en función del ratio NC:MAH mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Como técnica complementaria a la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de transmisión va a permitir observar de manera directa la dispersión del silicato laminar en la matriz polimérica. Se han obtenido fotografías con distintos aumentos. Ello permite obtener una visión en principio un poco más general, abarcando más superficie, para luego poder centrar el análisis en detalles mucho más específicos y localizados en determinadas regiones dentro de la superficie de la muestra analizada.

Comentar de nuevo, que esta técnica sirve como complemento a técnicas cuantitativas como XRD. Las imágenes obtenidas mediante microscopía deben ayudar a explicar e interpretar los resultados proporcionados por el análisis por difracción de rayos X.

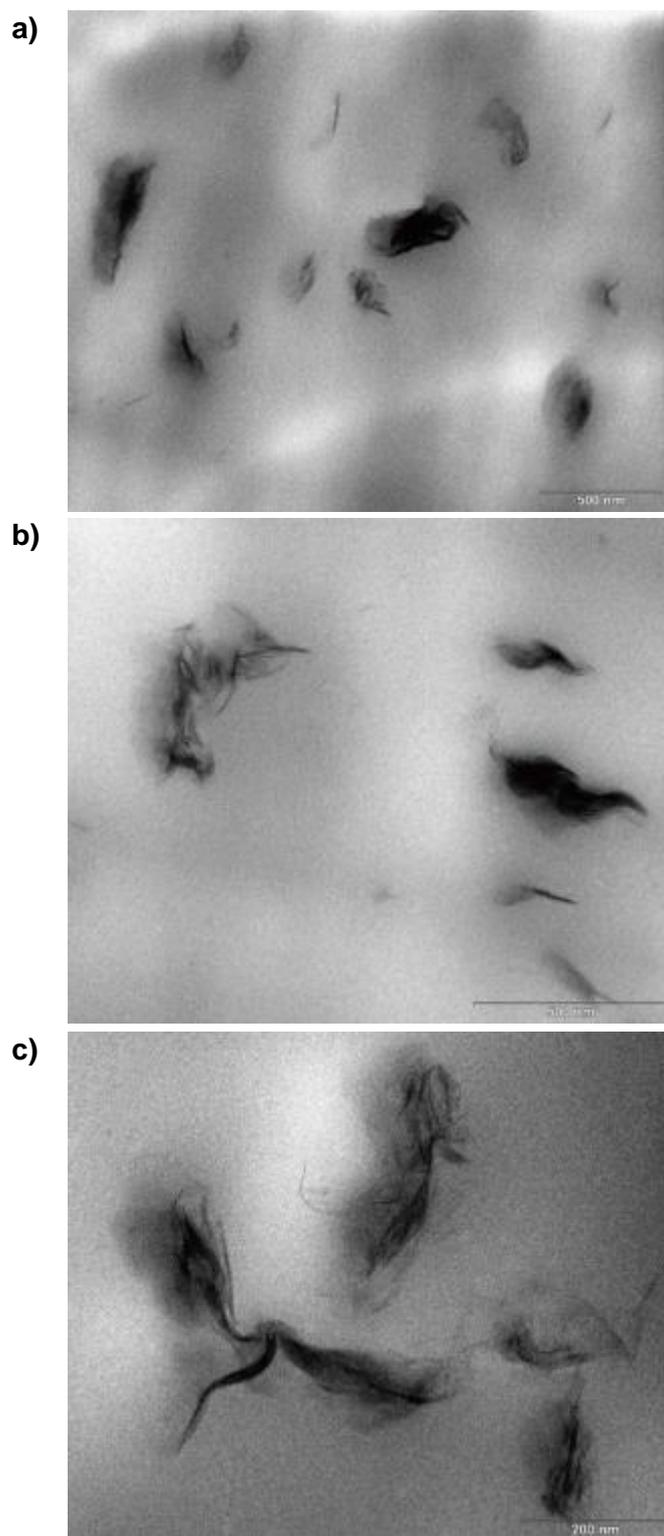


Figura IV-45 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 0,5% de MAH a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

Para el primer caso (Figura IV-45) observamos claramente cómo la dispersión de nanoarcilla en la matriz polimérica es bastante pobre. Se observa la aparición de aglomerados o clusters de silicato laminar, apareciendo amplias zonas en gris claro, correspondientes a la matriz polimérica, con una ausencia total de láminas dispersas. A medida que incrementamos los aumentos, vemos más nítidamente algunas de estas láminas separadas del clúster, pero en un número muy poco significativo.

La poca cantidad de anhídrido maleico, 0,5%, no es suficiente para conseguir compatibilizar toda la matriz de polipropileno. El polímero mantiene en gran medida su naturaleza apolar, interaccionando muy pobremente con la fase orgánica (sal de amonio cuaternario) de la nanoarcilla. El polímero no consigue penetrar dentro de las galerías, por lo que la presencia de estos clusters o agregados es generalizada en todo el material. Debido a la presencia de estos clusters y su aspecto oscuro y enmarañado no es posible observar paralelismos entre las láminas de la NC, así como poder intuir algún tipo de alineación. La difracción de rayos X para este caso no detectaba la estructura como tal de la nanoarcilla. Ello podía ser debido a que la exfoliación era total, o, como parecen indicar las imágenes TEM, los clusters o agregados hacen que hayan quedado zonas del polímero sin nanoarcillas, partes que han sido analizadas mediante XRD.

Con el incremento de cantidad de MAH hasta el 1%, el cambio es muy poco significativo como se observa en la Figura IV-46 . Continúa siendo evidente la presencia de clusters, de tamaño considerable y poco dispersos a lo largo de la superficie observada. Con mayores aumentos nuevamente se observan algunas láminas un tanto separadas del cluster, pero no aparecen totalmente dispersas, están de alguna manera dentro de la zona del cluster.

Además, como hecho significativo, comentar que en las imágenes proporcionadas por el microscopio no hay restos de estabilizante que no se hayan podido mezclar perfectamente en la matriz polimérica.

Observamos en este una tendencia, en este caso en los clusters o agregados, a estar ordenadas en una determinada dirección. Pese a no estar las láminas separadas (no presentan intercalación/exfoliación), las agrupaciones sí que presentan un alineamiento preferente en la dirección de extrusión.

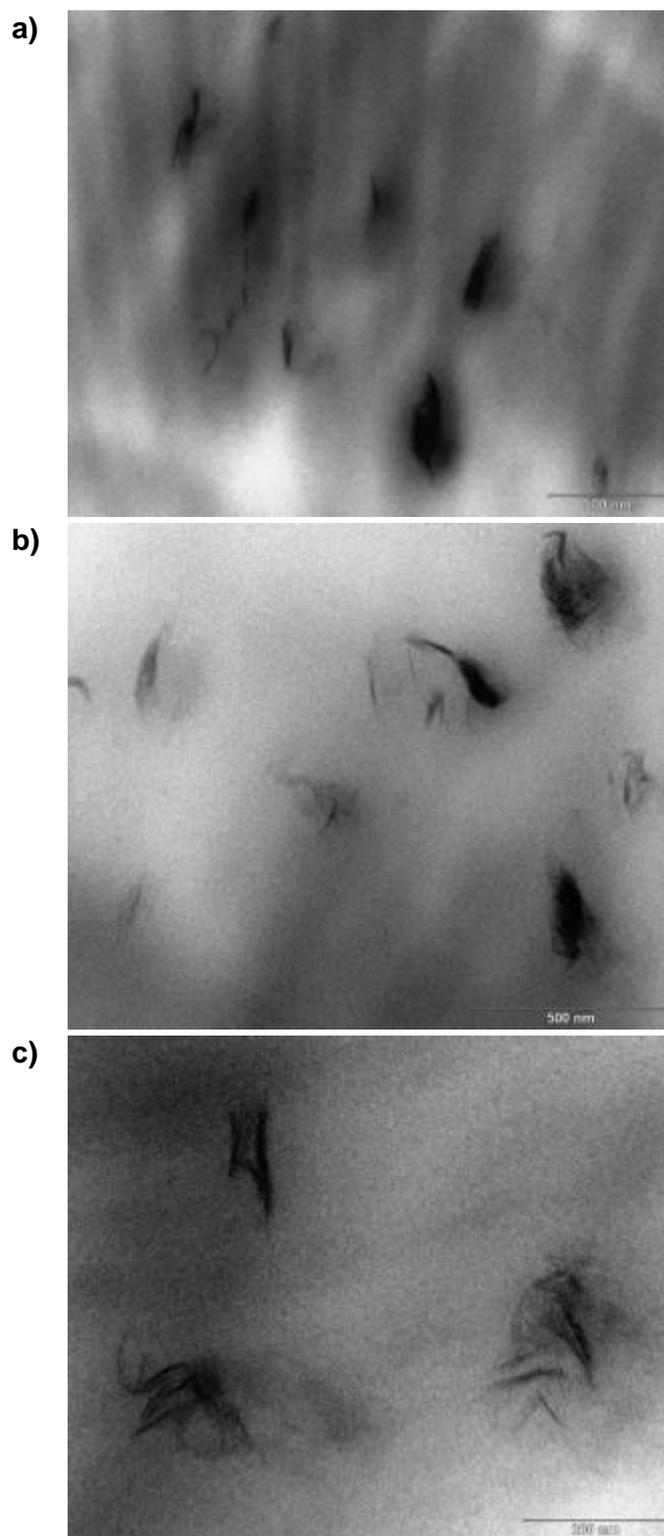


Figura IV-46 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 1% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

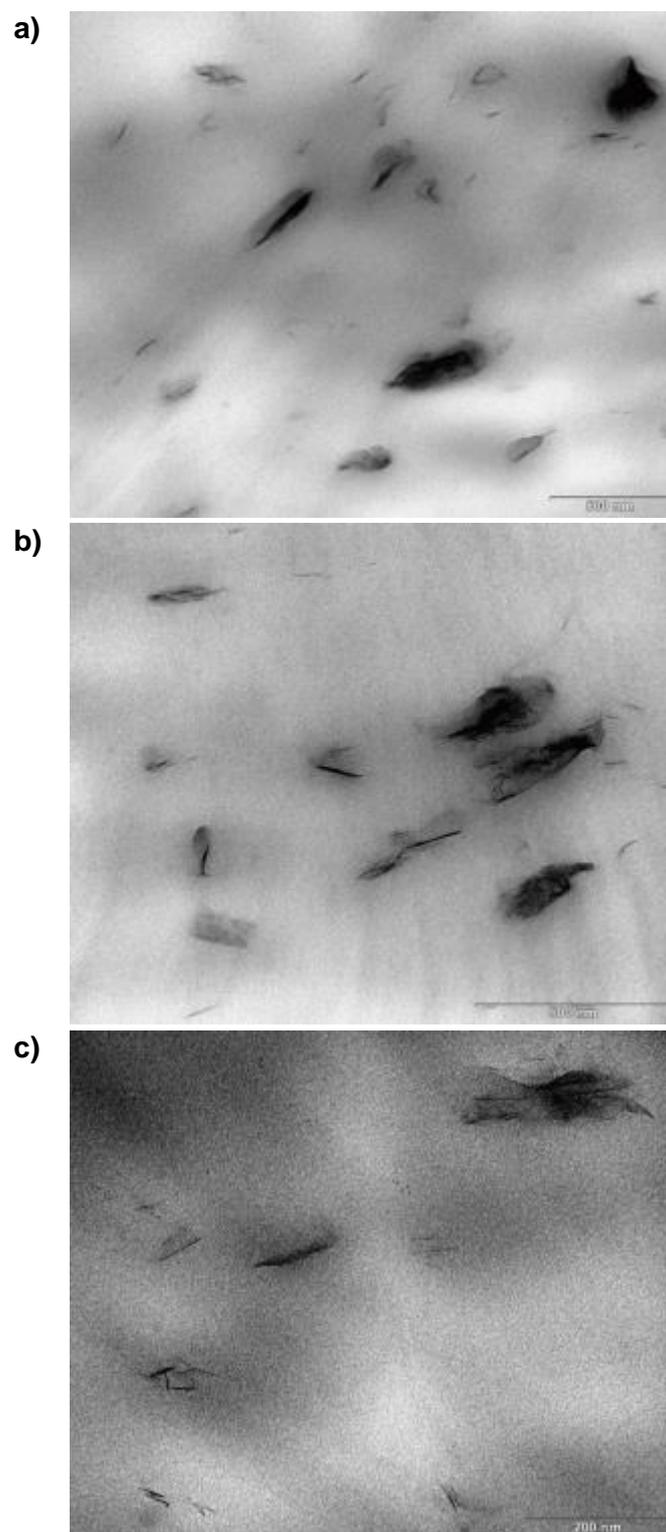


Figura IV-47 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 2% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

Con una cantidad de MAH de 2% la diferencia empieza a ser significativa (Figura IV-47). Los agregados siguen apareciendo, pero son de un tamaño menor y se encuentran más dispersos a lo largo de la superficie observada.

Asimismo, empieza a manifestarse una cierta tendencia en las láminas a alinearse en una dirección. Observamos cómo la cantidad de láminas individuales separadas continúa siendo pequeña, pero se manifiesta de una forma más evidente que en el caso anterior.

Las láminas presentan cierto paralelismo, esto es significativo de que no han perdido su estructura como nanoarcilla. Esto contrasta con los resultados que ofrecía la difracción de rayos X para este caso, por ejemplo, en el que el difractograma no mostraba ningún pico, lo que nos podía llevar a la conclusión de que la exfoliación era completa. Sin embargo, la imagen nos dice que esto no es así. Se pone de manifiesto que la difracción de rayos X, sin una imagen TEM que verifique la hipótesis, es una técnica analítica que puede ofrecer resultados incompletos.

Con un porcentaje de MAH de 4%, aparecen clusters de forma muy puntual como se ve en la Figura IV-48, siendo la dispersión de nanoarcilla bastante satisfactoria. Se observan claramente las láminas paralelas y alineadas en una dirección. Esta dirección se corresponde con la dirección en la que se ha realizado la extrusión en la máquina. Conviene recordar, que la orientación de las láminas va a ser un aspecto clave a tener en cuenta, puesto que en la caracterización mecánica del material se pueden presentar variaciones importantes según apliquemos los esfuerzos en el sentido de la extrusión o perpendicular.

Al igual que lo sucedido en las mezclas anteriores, los resultados del TEM no tienen relación directa con el análisis XRD realizado, puesto que también en este caso, el difractograma presenta una forma totalmente horizontal, sin presencia de picos que indiquen la presencia de estructura ordenadas de nanoarcilla.

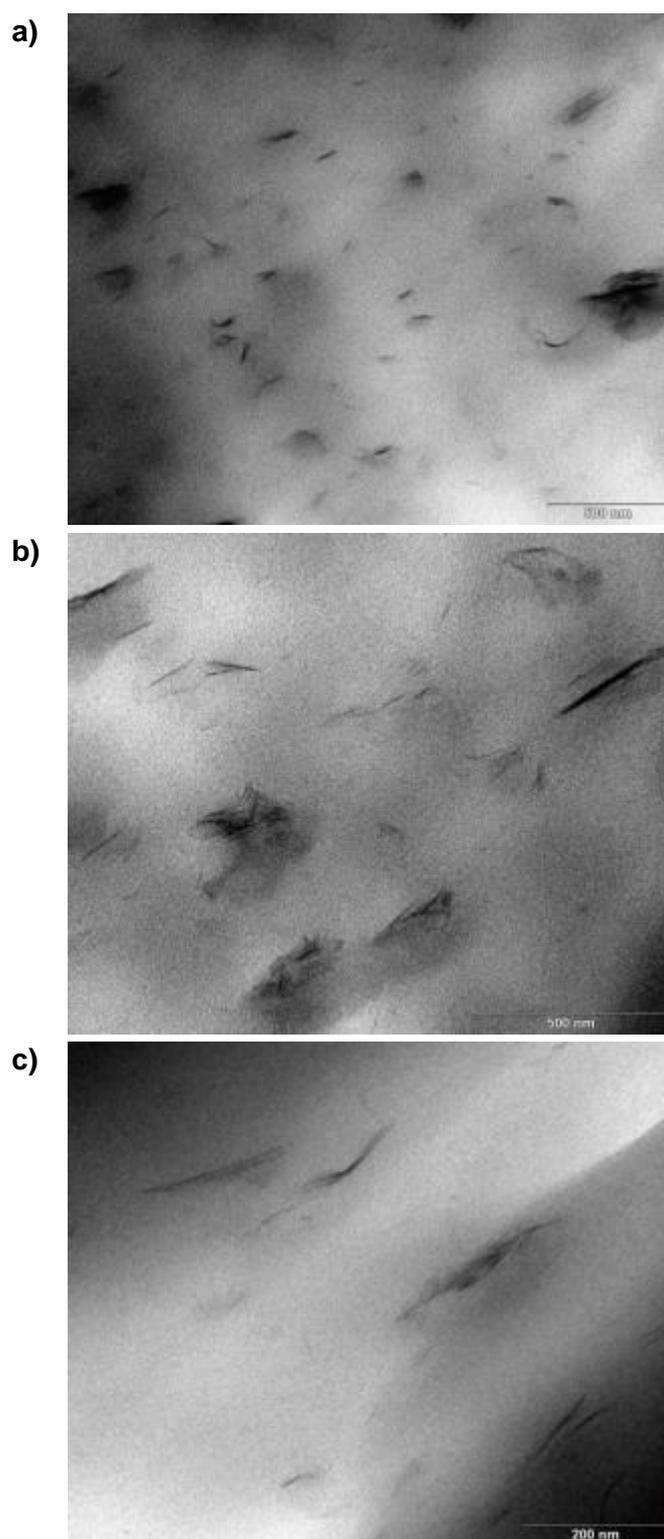


Figura IV-48 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 4% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

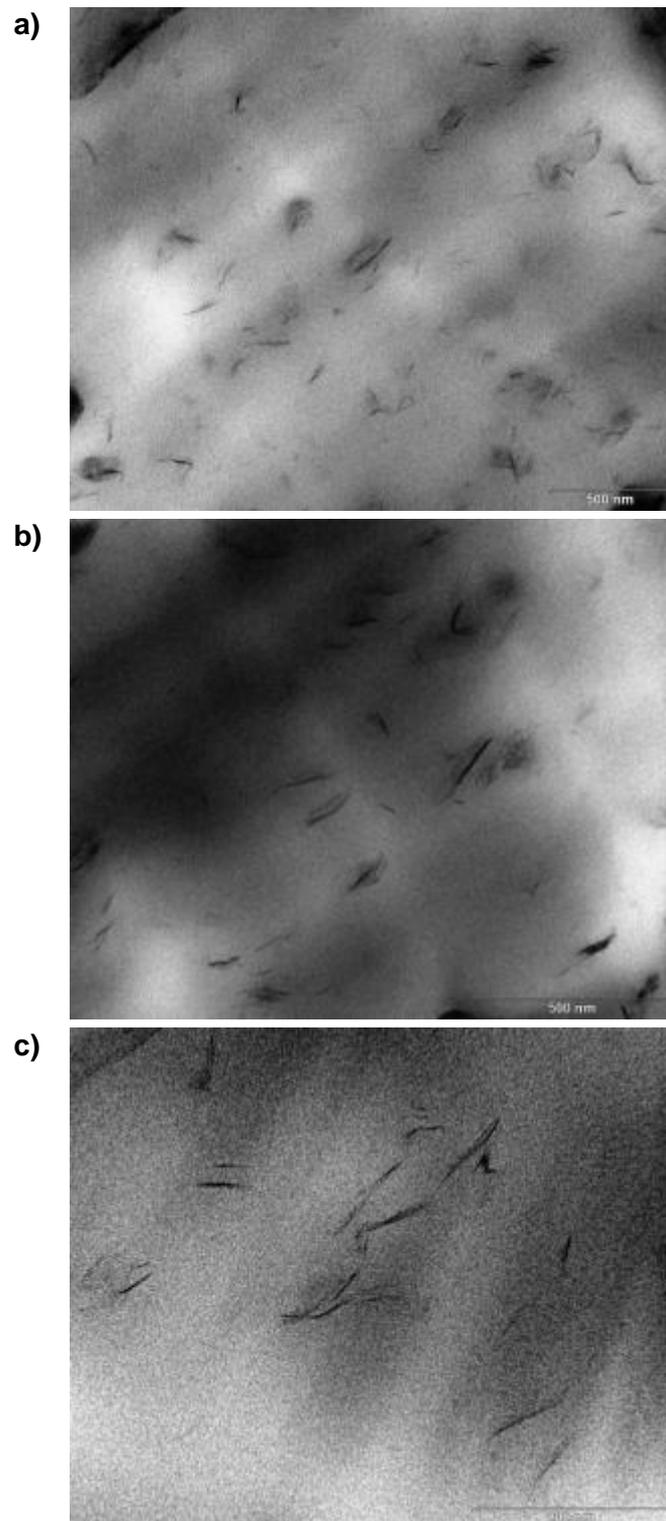


Figura IV-49 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 6% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

Con cantidades de 6%, la ausencia de clusters o agregados es total, en toda la superficie del material (Figura IV-49). Observamos asimismo cómo el tamaño de las láminas es significativamente menor al observado con menores porcentajes de MAH. El observar que el tamaño es menor se corresponde con el hecho de que las láminas en este caso están totalmente separadas y estamos observando láminas individuales. En imágenes anteriores observábamos láminas más grandes, que en realidad eran pequeños grupos de láminas individuales apiladas.

En este caso continuamos observando la tendencia a alinearse de las nanoarcillas. La correspondencia con la difracción de rayos X es mayor, puesto que se observa un pico que se corresponde a una distancia interplanar $d=28,08$ nm, información que corrobora resultados de anteriores estudios.

Es una situación deseable puesto que se observa una buena intercalación, además de zonas puntuales exfoliadas, y una alineación determinada.

Las imágenes obtenidas para la mezcla con 8% de nanoarcilla (Figura IV-50) ponen de manifiesto que se ha alcanzado un grado de dispersión muy importante. Los clusters han desaparecido totalmente de las fotografías y la dispersión es elevada y regular en todo el material.

Al incrementar la ampliación, observamos con más detalle las láminas individuales. Algunas de ellas mantienen cierto paralelismo con respecto a otras cercanas, lo cual es indicativo de la intercalación, pero por el contrario hay zonas en las que las láminas pierden el paralelismo, e incluso pierden la orientación característica observada en anteriores imágenes para porcentajes menores de compatibilizador.

Estos signos indican que se ha producido un fenómeno de exfoliación con mucha mayor intensidad que lo sucedido con porcentajes menores. Es más abundante en este caso la exfoliación que la intercalación. Ello puede coincidir con los resultados de XRD, que indicaban con la ausencia de picos, la total desaparición de la estructura de la nanoarcilla provocándose una exfoliación.

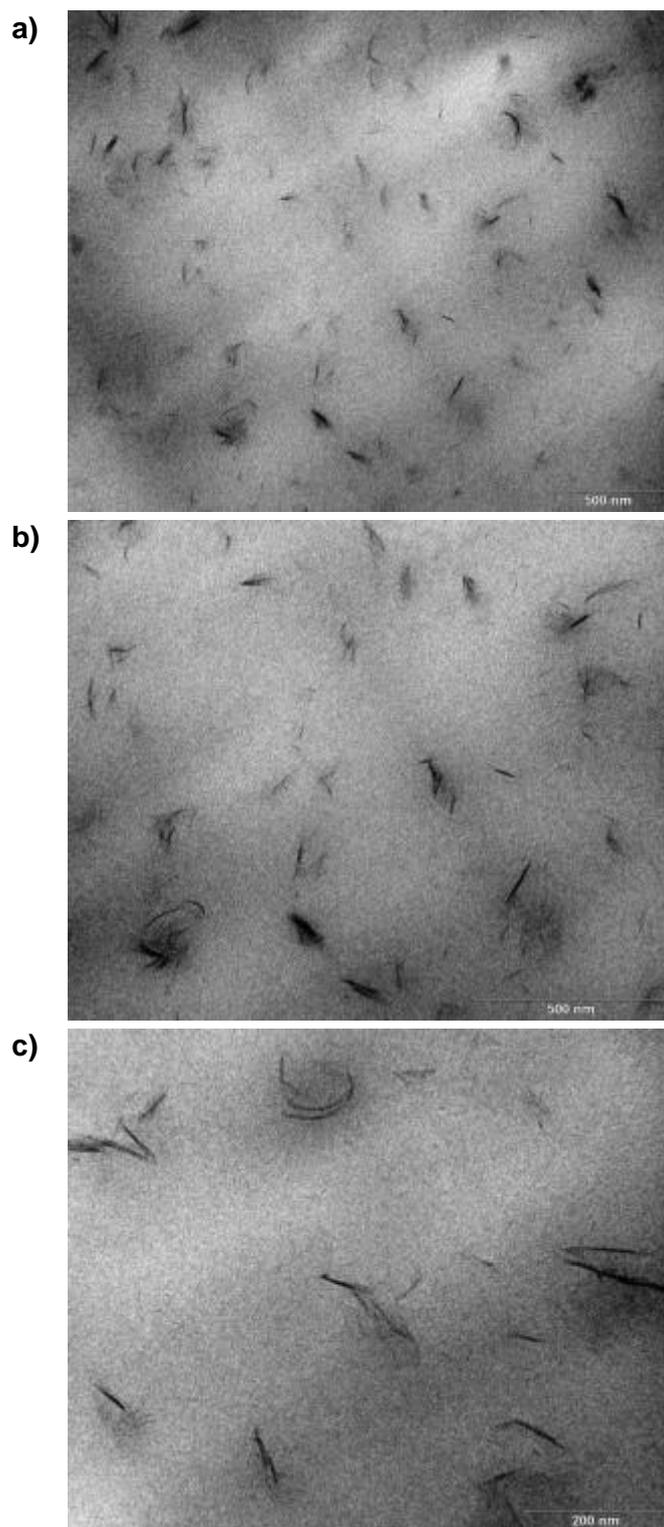


Figura IV-50 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 8% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.

2.2. Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-nanoarcilla en función del ratio NC:MAH.

2.2.1. Caracterización de la degradación de composites PP-NC en función del ratio NC:MAH.

En apartados anteriores se ha evaluado la influencia de los estabilizantes de proceso en la posible degradación del material durante la extrusión. Sin embargo, en ellos se ha añadido únicamente al PP virgen (MOPLen HP 561S) distintos tipos estabilizantes y en distintas cantidades. No obstante, no se había evaluado la posible influencia en la estabilización que pudiera llegar a tener la incorporación de las nanoarcillas junto con el agente compatibilizante.

Se ha llevado a cabo, por tanto, una nueva caracterización de las temperaturas de fusión y cristalinidad, así como temperatura de inicio de la degradación oxidativa sometiendo las diferentes mezclas de PP estabilizado con nanoarcillas y diferentes ratios de compatibilizador a un programa térmico entre 30 y 350 °C con una rampa térmica de 5 g·min⁻¹ en atmósfera de aire para conocer el comportamiento del material en condiciones oxidativas.

Una interacción es la que se da entre las moléculas del PP y los segmentos del polipropileno del MAH, la cual es favorable para la miscibilidad del PP y del MAH. La otra interacción se debe a las interacciones polares entre los grupos de anhídrido maleico, que tienden a causar agregación de las moléculas de MAH. La competencia entre estas dos interacciones determina las características de la mezcla fundida.

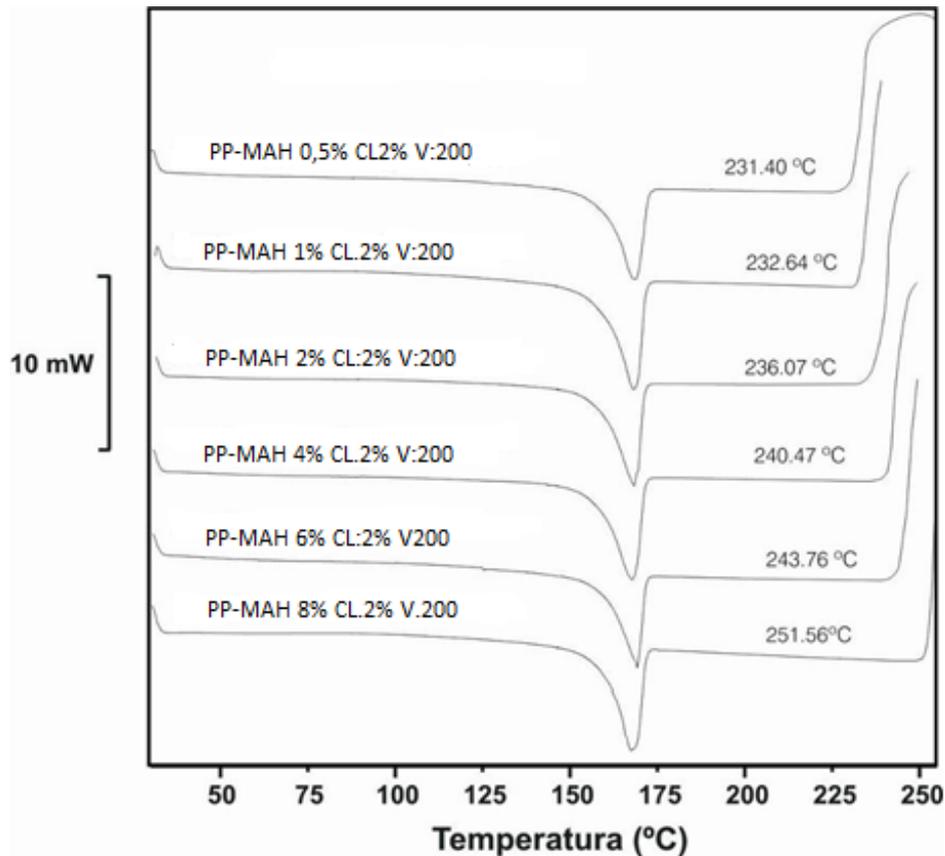


Figura IV-51 Curvas calorimétricas DSC correspondientes a mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla, compatibilizadas con diferentes ratios de MAH.

En la Figura IV-51 se puede observar de forma muy clara que a medida que aumentamos la cantidad de compatibilizante MAH, el incremento en la temperatura de degradación del material aumenta de forma prácticamente lineal.

El MAH presenta una mejora de cerca de 10°C en cuanto a temperatura de inicio de degradación con respecto al PP Moplen virgen sin extruir. Ello indica que además del estabilizante utilizado, el propio MAH actúa como estabilizador térmico.

La cantidad de estabilizante junto con el copolímero MAH contribuyen a aumentar la temperatura de inicio de la degradación. El MAH trata de evitar el problema que presenta el polipropileno para ser mezclado por ser apolar. El injerto de MAH contribuye a estabilizar térmicamente el material.

En la Tabla IV-18 se resumen los resultados del proceso asociado a la fusión y degradación de las diferentes materiales.

Tabla IV-18 Ensayos calorimétricos sobre nanocomposites de PP y NC

Ratio MAH/NC	Comp		Proceso de fusión				Deg	
	PP (%)	MAH (%)	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g ⁻¹)	% crist	Onset (°C)
0,25	99,5	0,5	161,93	173,49	169,77	69,94	41%	231,40
0,5	99	1	161,94	172,28	169,04	69,08	41%	232,64
1,0	98	2	159,53	171,75	168,66	74,48	44%	236,07
2,0	96	4	158,34	171,56	167,89	70,20	41%	240,47
3,0	94	6	159,00	171,23	168,76	65,18	38%	243,76
4,0	92	8	161,84	171,97	167,87	68,94	41%	251,56

NC: 2%

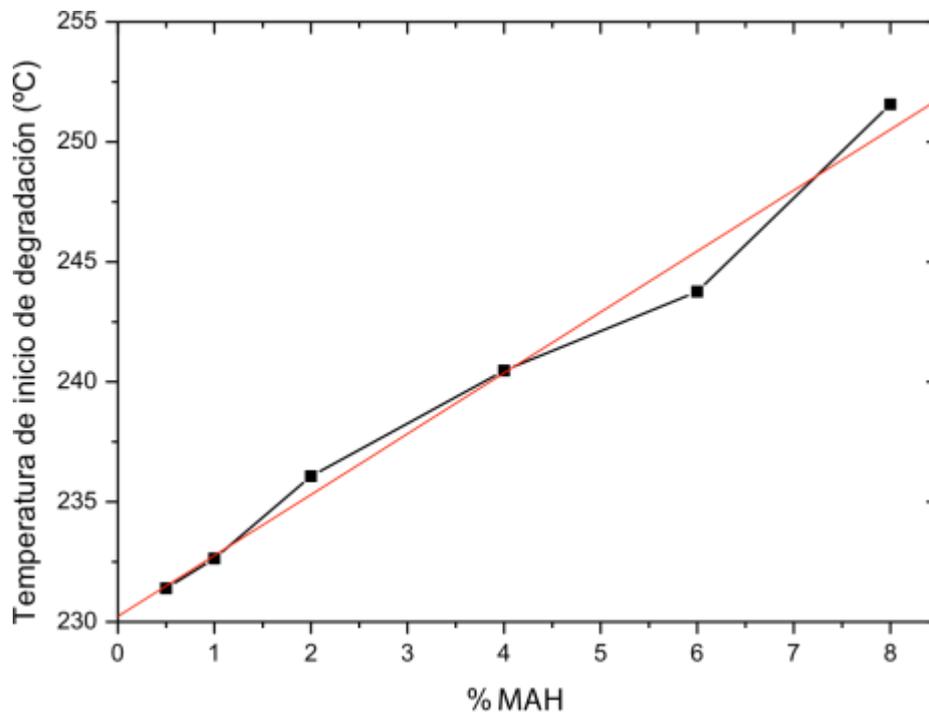


Figura IV-52 Variación de la temperatura de inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con un 2% de NC en función del ratio de compatibilizante MAH en la formulación.

Como habíamos comentado anteriormente, tal y como vemos en la Figura IV-52, la temperatura de inicio de degradación del material aumenta de forma prácticamente lineal a la cantidad de compatibilizante MAH utilizado.

2.2.2. Caracterización de la estabilidad térmica de composites PP-nanoarcilla en función del ratio NC:MAH.

La presencia de un agente compatibilizante conduce al establecimiento de interacciones entre la matriz polimérica y la fase orgánica de la montmorillonita modificada. Este anclaje de la estructura no sólo afecta a las propiedades mecánicas; también favorecen la obtención de estructuras con mayor estabilidad dimensional en función de la temperatura. Este fenómeno se observa en la Figura IV-53 que muestra la variación de los valores de la Temperatura de Reblandecimiento Vicat (VST) en función del ratio NC:MAH.

El valor de la VST para la matriz de polipropileno con nanoarcilla sin agente compatibilizante se sitúa en torno a 96 °C; con la presencia de pequeñas cantidades de agente compatibilizante (ratios en torno a 1:0.5 y 1:1) ya se obtiene una mejora notable de la estabilidad dimensional a altas temperaturas tal como revelan los valores de VST para estos ratios, con valores en torno a 100°C; no obstante, a medida que aumenta el ratio NC:MAH aumenta ligeramente la estabilidad dimensional hasta alcanzar valores en torno a 102 °C para ratios del orden de 3:1 y 4:1.

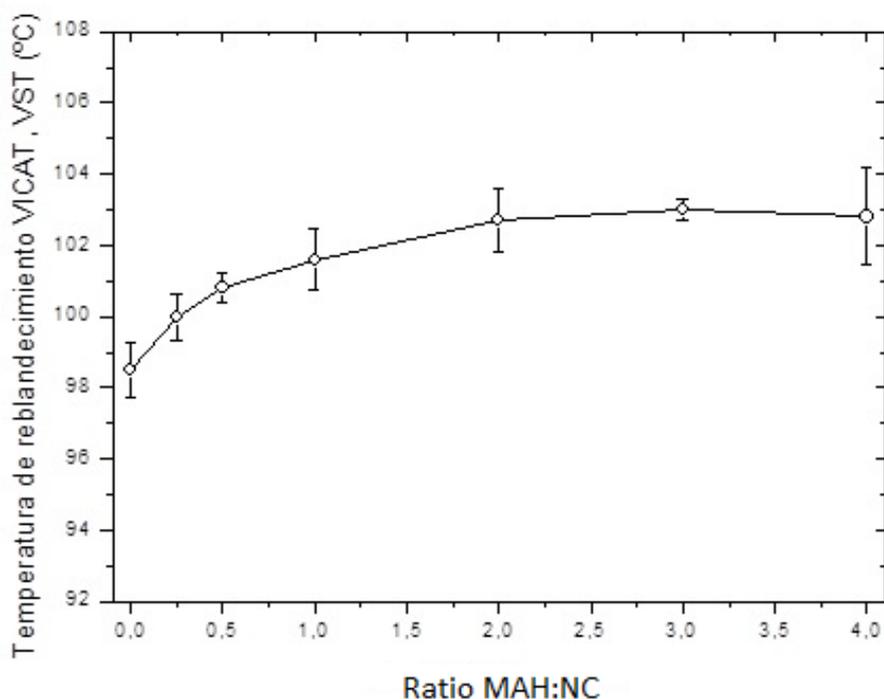


Figura IV-53 Gráfico de la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT en función del ratio MAH:NC

Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta el papel que desempeña el agente compatibilizante en el establecimiento de interacciones entre las cadenas poliméricas de

la matriz y la fase orgánica de la montmorillonita modificada. La aparición de estas interacciones da lugar a la presencia de puntos de anclaje que evitan o dificultan el deslizamiento de cadenas, dando lugar a un efecto de refuerzo interno de la estructura que requiere mayores valores de temperatura para conseguir el deslizamiento de las cadenas y, en consecuencia, el reblandecimiento de la estructura.

Este hecho incrementa de forma notable las posibilidades tecnológicas de las matrices de polipropileno puesto que la incorporación de nanoarcillas mejora las propiedades desde valores situados en el conjunto de los “comodities” hasta valores similares a muchos plásticos técnicos y no solo a nivel de propiedades mecánicas sino también térmicas.

2.3. Caracterización del comportamiento mecánico de composites PP-nanoarcilla en función del ratio NC:MAH.

En el apartado anterior se ha evaluado la influencia de la cantidad de compatibilizante en la dispersión de las partículas de nanoarcilla dentro de la matriz polimérica, así como el efecto sobre la estabilidad térmica. Para ello se utilizaron técnicas como la difracción de rayos X complementada con la microscopía electrónica de transmisión con el objeto de determinar la morfología de las mezclas y su intercalación/exfoliación. Los mejores resultados en cuanto a dispersión se alcanzaban a partir de un ratio entre compatibilizante y nanoarcilla, NC:MAH1:3. El paso siguiente y objeto de este estudio es evaluar las propiedades mecánicas de los composites obtenidos en función del grado de compatibilizante, de manera que se puedan establecer correlaciones entre la calidad de la dispersión y la mejora efectiva de sus propiedades mecánicas.

2.3.1. Caracterización del comportamiento a tracción de composites PP-NC en función del ratio MAH:NC.

Para la caracterización a tracción se han tomado de partida las formulaciones con diferentes ratios MAH/NC mostradas en el apartado anterior, manteniendo constante la cantidad de NC al 2% y la velocidad a 200 rpm.

La Figura IV-54 muestra la variación del módulo elástico en función del ratio de la organoarcilla modificada y el agente compatibilizante, en este caso el MAH. Como podemos apreciar, el valor del módulo inicial se ve notablemente incrementado a medida que aumenta el ratio MAH:NC.

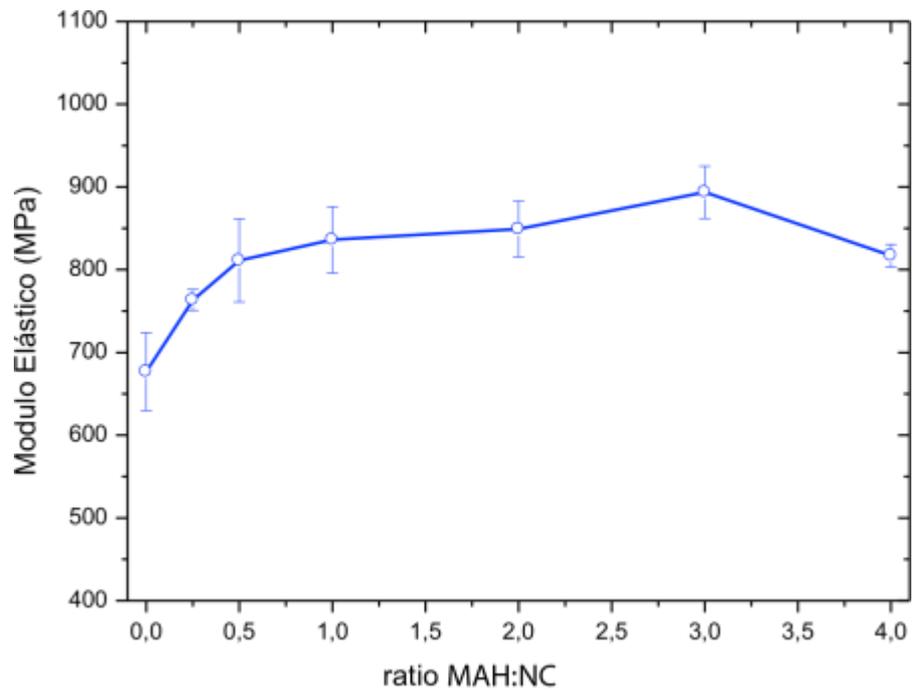


Figura IV-54 Gráfico de la evolución del módulo elástico E en función del ratio de MAH:NC en mezclas de polipropileno con un 2% de NC.

El módulo elástico inicial del polipropileno (formulación procesada con el 2% de NC pero sin MAH) se sitúa en torno a 220 MPa; este valor se incrementa hasta valores del orden de 890 MPa para ratios de MAH:NC en torno a 3:1 y 4:1. Para ratios inferiores, también se consiguen niveles de módulo elástico elevados (superiores a 700 MPa) pero los resultados óptimos de rigidez en el material se obtienen para ratios superiores. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en la caracterización XRD y mediante técnicas de microscopía que claramente mostraban elevados niveles de exfoliación para los ratios superiores; la mayor exfoliación en la estructura de la organoarcilla es responsable del incremento de las propiedades mecánicas resistentes, en tanto en cuanto se establece mayor interacción entre las cadenas poliméricas de la matriz y la fase orgánica de la nanoarcilla modificada a través del agente compatibilizante.

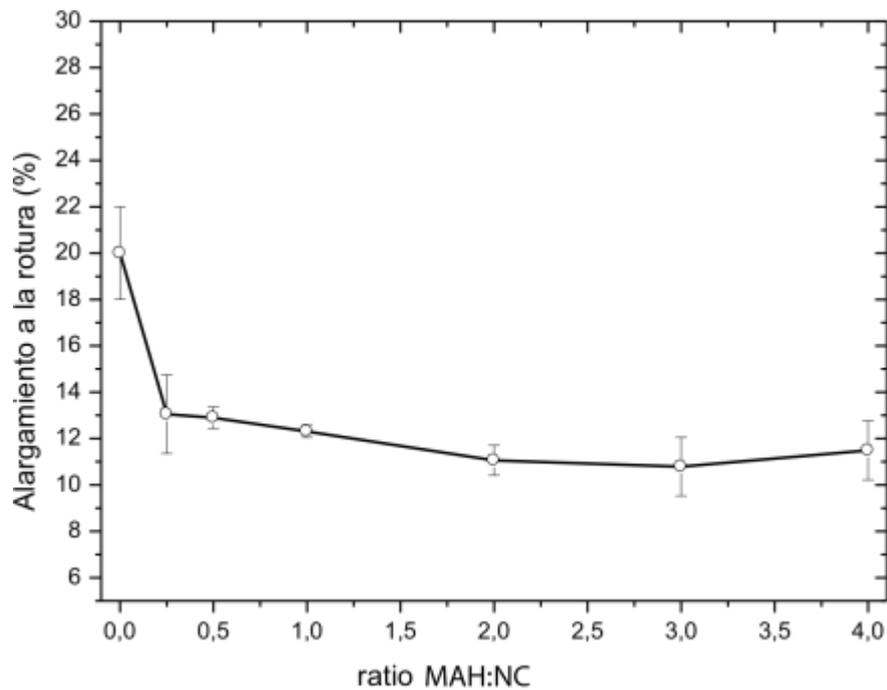


Figura IV-55 Gráfico de la evolución del alargamiento a rotura (%) en función del ratio MAH:NC

La Figura IV-55 muestra la evolución del alargamiento a la rotura en función del ratio organoarcilla (NC) y el agente compatibilizante (MAH). Obviamente, un incremento en el módulo elástico del material, va asociado a una pérdida de propiedades dúctiles; en consecuencia, el alargamiento a la rotura pasa de valores en torno al 20% para la formulación sin MAH hasta valores del orden del 12 %.

No obstante, son muchas las aplicaciones en ingeniería que requieren el empleo de materiales rígidos y con bajos niveles de deformación que aseguren una buena estabilidad mecánica y dimensional.

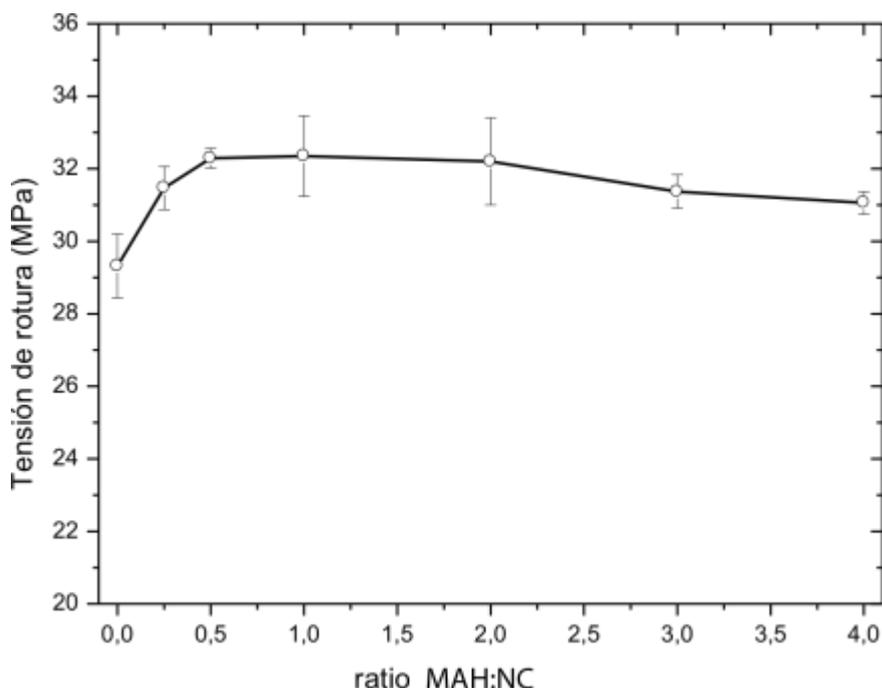


Figura IV-56 Gráfico de la evolución de la tensión de rotura en función del ratio MAH:NC en mezclas de PP con un 2% de NC.

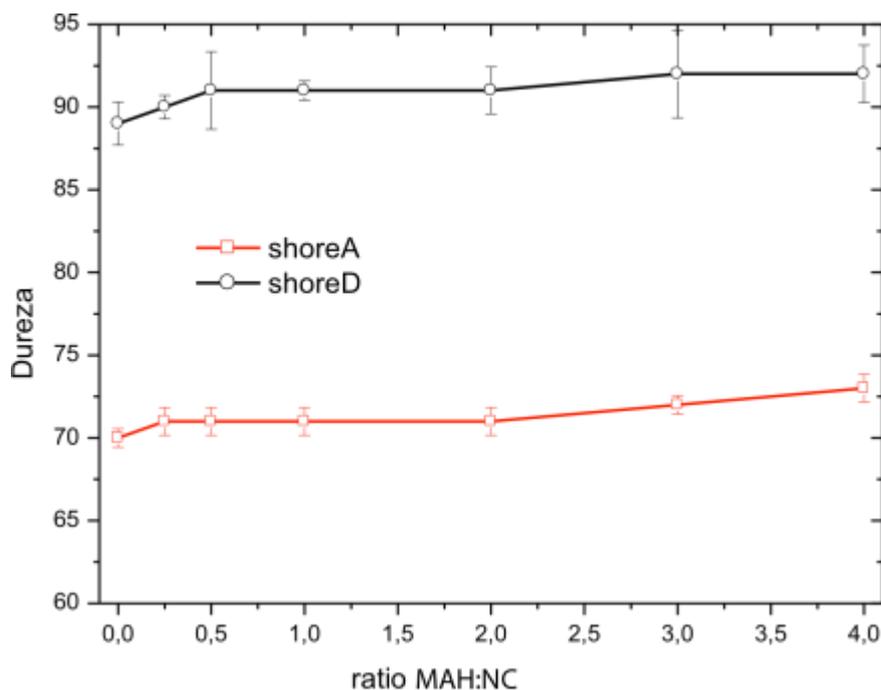
En relación a la tensión de rotura (Figura IV-56), es importante resaltar el papel que desempeña la nanoarcilla en la fractura de los compuestos con matriz de polipropileno. Habitualmente, la incorporación de una carga inerte en una matriz polimérica (sin interacción carga-matriz polimérica), provoca una reducción importante de la tensión de rotura del material ya que la carga se dispersa en la matriz polimérica y ejerce un efecto de concentración de tensiones en determinados puntos que conducen a una temprana fractura en el material. La incorporación de nanoarcilla modificada actúa de forma distinta ya que al abrir la estructura del silicato laminar pone en contacto cadenas poliméricas de la matriz con la fase orgánica de la nanoarcilla modificada. No obstante, debido a la escasa polaridad de la matriz de polipropileno, es necesario incorporar un agente compatibilizante que sirva de puente para el establecimiento de estas interacciones, de ahí que sea tan importante la exfoliación de la nanoarcilla para conseguir resultados óptimos.

En estas condiciones, la interacción entre la matriz y la fase orgánica de la nanoarcilla es elevada y da lugar a la formación de una estructura con puntos de anclaje que vienen definidos por los puntos de interacción matriz-nanoarcilla. Estos puntos de anclaje son los responsables de la mejora de las propiedades mecánicas resistentes como el módulo elástico y la tensión de rotura del material. Este comportamiento no es habitual con el empleo de cargas inertes que provocan un aumento de la rigidez del material (módulo elástico) pero al mismo tiempo provocan una disminución considerable de la tensión de

rotura y del alargamiento a la rotura como consecuencia de los fenómenos de concentración de tensiones que provoca la presencia de una carga que no interacciona con la matriz polimérica. Así pues, la tensión de rotura inicial del polipropileno con nanoarcilla está en torno a 29 MPa y este valor se incrementa a medida que aumenta el ratio MAH:NC ya que al aumentar el contenido de agente compatibilizante en relación a la montmorillonita modificada, incrementa la interacción y, en consecuencia, la formación de puntos de anclaje que rigidizan la estructura.

2.3.2. Caracterización de la dureza de composites PP-NC en función del ratio MAH:NC.

Se ha partido de las mismas formulaciones de los apartados anteriores NC:2% y velocidad de 200 rpm y variando la cantidad de MAH utilizado.



FiguraIV-57 Gráfico de la evolución de la dureza en función del ratio MAH:NC en mezclas de PP con un 2% de NC.

De la misma manera que aumentan el módulo elástico y la tensión de rotura con la presencia de mayor cantidad de agente compatibilizante, aumentan otras propiedades mecánicas relacionadas con la rigidez de la estructura, como son la dureza. En la IV.57 se muestra la variación de la dureza Shore A y Shore D de los composites PP-NC en función del ratio MAH:NC. La dureza pasa de valores en torno a 67 y 92 Shore D y A

respectivamente hasta valores cercanos a 73 y 93 para Shore A y D respectivamente con ratios MAH:NC en torno a 3:1 y 4:1.

2.4. Conclusiones parciales

Respecto a los niveles de intercalación-exfoliación.

El incremento de la cantidad de agente compatibilizador MAH lleva asociado un incremento de la temperatura de inicio de degradación del polímero. Además, el uso de la microscopía electrónica de transmisión TEM, nos indica que a medida que aumenta la cantidad de MAH, la dispersión y la intercalación/exfoliación de las nanoarcillas en la matriz polimérica es menor.

A la vista de los resultados de la difracción XRD, cabe pensar que se había producido una exfoliación casi completa en todos los casos, un resultado mucho mejor que el esperado, dado que en algunos casos, con cantidades de MAH de 2%, el análisis XRD no muestra un pico de difracción claro. Ahora bien, la ausencia de pico también puede atribuirse a la falta de dispersión de la nanoarcilla en la matriz de polipropileno.

Por el contrario, el análisis TEM mostraba imágenes similares para el caso de 2% que en estos estudios anteriores, con una pobre intercalación exfoliación. No obstante, en las micrografías con cantidades de 6-8%, la mejora en la dispersión y la intercalación/exfoliación resulta más que evidente.

Destacar que en este estudio se ha llegado a cantidades de MAH de 8%. Teniendo en cuenta, que tanto la dispersión de la nanoarcilla, como el aumento de la temperatura de inicio de degradación parecen tener una relación casi lineal con las cantidades de MAH, sería interesante incrementar la cantidad y observar los resultados. Además, podría aumentarse en la misma proporción la cantidad de nanoarcilla, ya que el problema que se manifestaba era que con mayores cantidades de arcilla, se producía la aparición de grandes agregados, debido a la falta de MAH suficiente para compatibilizar toda la masa de polímero con la mayor cantidad de nanoarcilla.

Respecto a las propiedades mecánicas de compuestos de PP con diferentes ratios MAH:NC.

Se ha observado que en general, las propiedades mecánicas resistentes aumentan con la incorporación de nanoarcillas en el seno de la matriz polimérica. Además, la influencia del ratio entre el compatibilizador MAH también tiene una importancia determinante, puesto que se establecen de forma más intensa las interacciones entre la matriz polimérica y la fase orgánica de la montmorillonita modificada.

En vista de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción tenemos que los mejores resultados resistentes en cuanto a tensión de rotura y módulo elástico empiezan a

alcanzarse con un ratio de MAH:NC de 3:1. Con ratios inferiores también se produce la mejora en las propiedades, pero de magnitudes menos significativas. Sin embargo, y como es lógico, el incremento en el módulo elástico del material va ligado a una pérdida de propiedades dúctiles como el alargamiento a la rotura, que disminuye de manera ciertamente notable. A pesar de ello, se debe tomar en consideración que en la industria se utilizan ampliamente materiales rígidos en los que se requiere una baja deformación MAH:NC.

De forma paralela al aumento del módulo elástico y la tensión de rotura con la presencia de mayor cantidad de agente compatibilizante, aumentan otras propiedades mecánicas relacionadas con la rigidez de la estructura, como son la dureza.

También es destacable el notable incremento que se produce en la estabilidad térmica a altas temperaturas determinada mediante la medición de la temperatura de reblandecimiento VICAT. Se aumenta considerablemente la temperatura VICAT desde cerca de 96 °C del polímero virgen hasta unos 102°C para ratios de compatibilizante MAH:NC de 3:1 y 4:1.

Los resultados de este estudio vienen a corroborar las conclusiones extraídas en trabajos anteriores, pues los resultados son coherentes con los obtenidos en la caracterización XRD y mediante técnicas de microscopía que mostraban elevados niveles de exfoliación para los ratios a partir de 3:1.

Podemos concluir por tanto que la mayor exfoliación en la estructura de la organoarcilla también tiene que ver con el del incremento de las propiedades mecánicas resistentes.

3. Optimización de la cantidad de nanoarcilla en compuestos PP-nanoarcilla.

En los apartados anteriores se ha evaluado la influencia de la cantidad de compatibilizante en las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas de polipropileno compatibilizado con nanoarcilla. Concretamente se evaluó la influencia del ratio MAH:NC. Los resultados óptimos se obtenían para ratios compatibilizante:nanoarcilla de 3:1.

En este apartado, una vez prefijado el ratio de compatibilizante, se procede a evaluar la influencia del contenido en nanoarcilla modificada sobre el conjunto de propiedades macroscópicas de los sistemas basados en mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizada con MAH.

3.1. Caracterización de la dispersión de nanoarcilla en composites PP-NC.

Las muestras caracterizadas se resumen en la Tabla IV-19. Todas las muestras se han extruído con una extrusora de doble husillo co-rotante, Werner&Pfeliderer, con una velocidad de giro del husillo fijada, a 200 rpm, y con un control muy exhaustivo de las temperaturas de la masa fundida para evitar sobrecalentamientos que produzcan degradación en el material.

El contenido de nanoarcilla se ha variado dentro del rango de 0,5-3%, manteniendo constante la cantidad de estabilizante de proceso utilizada, 0,4% y manteniendo asimismo constante la proporción de NC:MAH en el ratio 1:3.

Tabla IV-19 Condiciones de ensayo utilizadas en la extrusión de mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.

Velocidad (rpm)	NC (phr)	PP (%)	Estabilizante (%)	MAH (%)
200	0,5	98,1	0,4	1,5
200	1,0	96,6	0,4	3,0
200	1,5	95,1	0,4	4,5
200	2,0	93,6	0,4	6,0
200	2,5	92,1	0,4	7,5
200	3,0	90,6	0,4	9,0

3.1.1. Caracterización de la intercalación/exfoliación en función del contenido en nanoarcilla mediante técnicas de difracción de rayos-X (XRD).

Para evaluar la dispersión de las láminas de nanoarcilla en el seno de la matriz polimérica se ha llevado a cabo un estudio mediante difracción de rayos X. Ello nos permite detectar las modificaciones en los picos característicos de la nanoarcilla, que son los que nos darán información acerca del cambio producido en la estructura de la arcilla. Desplazamientos del pico hacia la izquierda estarán relacionados con un aumento en la distancia entra planos de las láminas de arcilla, mientras que una tendencia a la desaparición del pico tendrá mucho que ver con la pérdida de la estructura característica de la arcilla que será indicativo de una buena exfoliación de la arcilla dentro de la matriz polimérica.

Para el caso de cantidad de NC de 0,5%, no se aprecia prácticamente ningún pico ni desviación del difractograma con respecto al PP virgen (Figura IV-58). El sistema no ha detectado en este caso la presencia de NC en tan poca cantidad, puesto que es posible que haya analizado alguna zona en la que no había ninguna agrupación de láminas dispersas.

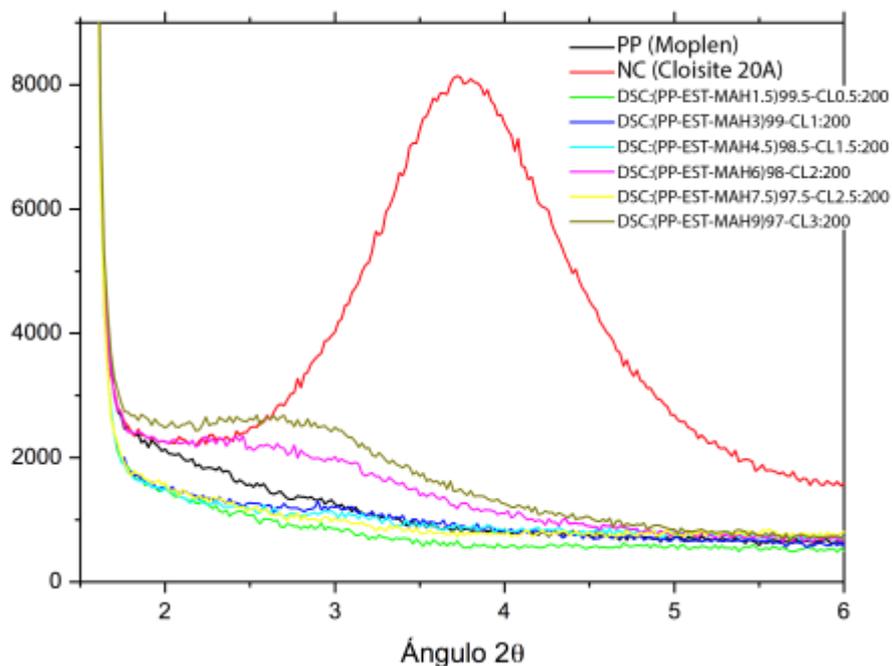


Figura IV-58 Difractogramas de las mezclas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

Tabla IV-20 Distancias interplanares obtenidas según la ecuación de Bragg de las mezclas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

Nanoarcilla (phr)	Distancia (Å)
0	23,2
0,5	-
1	25,9
1,5	28,8
2	30,4
2,5	-
3	31,9

Aplicando la ley de Bragg sobre los distintos difractogramas podemos obtener la distancia interplanar. La aplicación de la ley de Bragg ofrece los resultados en cuanto a distancias entre láminas que observamos en la Tabla IV-20

3.1.2. Caracterización de la dispersión en función del contenido en nanoarcilla mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Cabe destacar que la técnica TEM ayuda de manera visual a interpretar los resultados obtenidos por otras técnicas como la difracción de rayos-X (XRD). Sin embargo, el área analizada por el haz incidente de rayos X, es más representativa que la imagen tomada por microscopía, puesto que ofrece una visión mucho más sesgada, únicamente de un área de un tamaño muy reducido. Por ello, será una técnica que ayude a la interpretación y análisis de resultados, pero es una técnica que, por sí misma, tiene una utilidad desde el punto de vista cuantitativo reducida.

A continuación, se muestran los gráficos TEM correspondientes a mezclas de polipropileno con diferentes porcentajes de nanoarcillas entre el 0,5 y el 3% en peso, con un ratio (MAH:NC=3), extruidas a velocidades de 200 rpm.

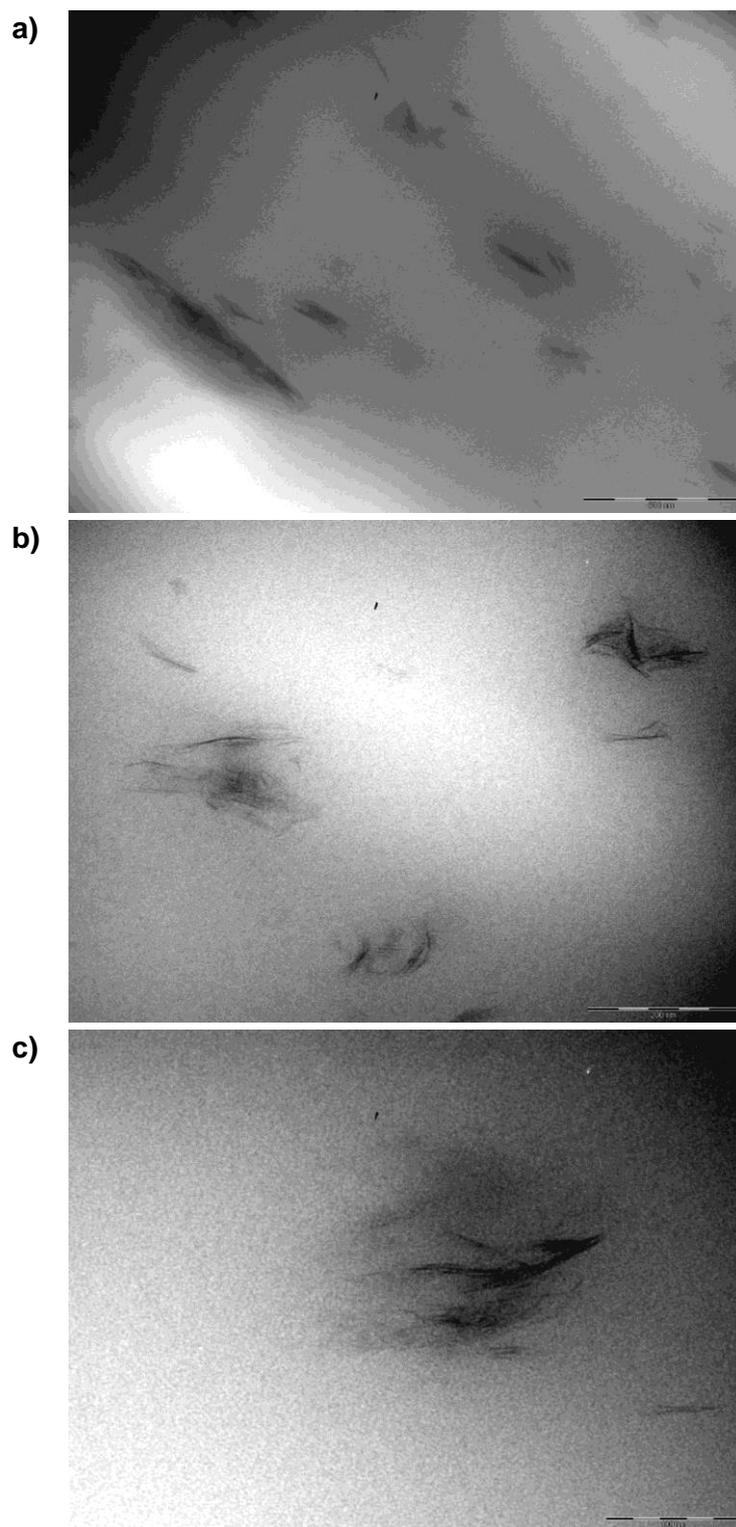


Figura IV-59 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 0,5% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.

En este caso, y tal como vemos en la Figura IV-59 , tenemos una cantidad muy pequeña de nanoarcilla en el seno de la matriz polimérica. En las imágenes con pocos aumentos (15,5K) tenemos grandes zonas sin presencia de láminas de nanoarcilla. Ampliando la imagen hasta los 28,5K buscando zonas con presencia de nanoarcilla vemos como se observan laminillas individuales, pero están todas más o menos agrupadas en torno a pequeños núcleos aislados.

Se ha producido una intercalación de la matriz polimérica en el interior de las láminas de la nanoarcilla, pero la exfoliación producida no es grande, puesto que no se observan láminas individuales dispersas en la matriz polimérica, apareciendo por el contrario grandes zonas vacías sin material polimérico.

En este caso se aprecia también cierta alineación de las láminas en una determinada dirección. Debemos tener en cuenta que la superficie analizada mediante TEM no es normalmente suficientemente representativa de la homogeneidad en el material, y es la información del XRD, apoyada con la del TEM la que permite intuir niveles aceptables de intercalación y algo de exfoliación a pesar de que se mantenga la presencia de agregados. Sin embargo, la homogeneidad en toda la superficie del polímero en este caso hace que los resultados del TEM por sí solos sean lo suficientemente representativos.

Para el caso de un contenido de nanoarcilla del 1% observamos, tal como se aprecia en la Figura IV-60 , una mayor cantidad de nanoarcilla dispersa en la matriz polimérica que en el caso anterior. Sin embargo, las láminas se encuentran nuevamente situadas en torno a agregados o clusters más marcados en este caso. Al incrementar los aumentos observamos las características comunes del caso anterior, como son una significativa alineación de las láminas de nanoarcilla en torno a una dirección, así como la presencia de ciertas zonas de matriz polimérica con ausencia de nanoarcilla.

Nuevamente observamos cómo efectivamente existe una intercalación, las largas láminas de nanoarcilla permanecen paralelas, produciéndose una penetración del polímero entre ellas, pero no se produce exfoliación, pues se mantiene paralela la estructura del silicato laminar, no se observa un cambio significativo en la dirección de las mismas.

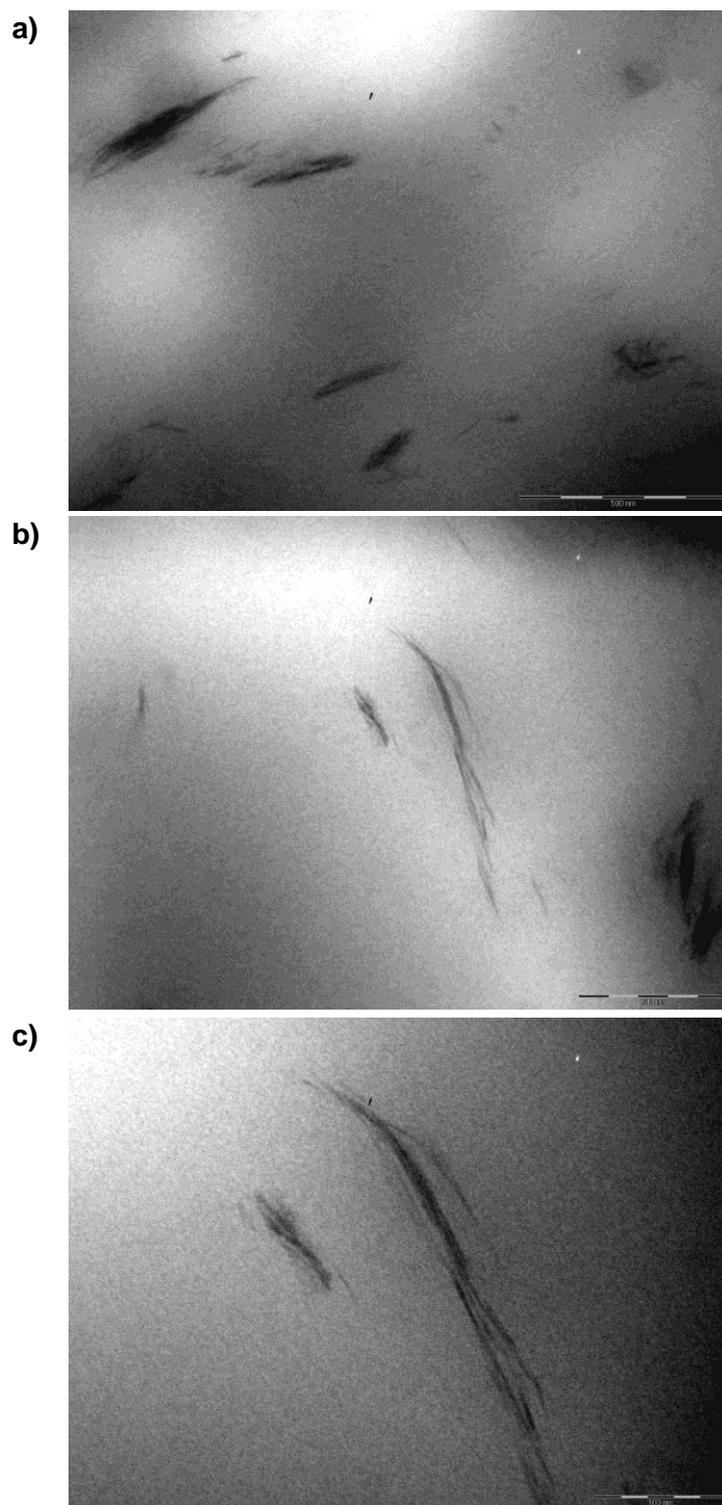


Figura IV-60 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 1% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.

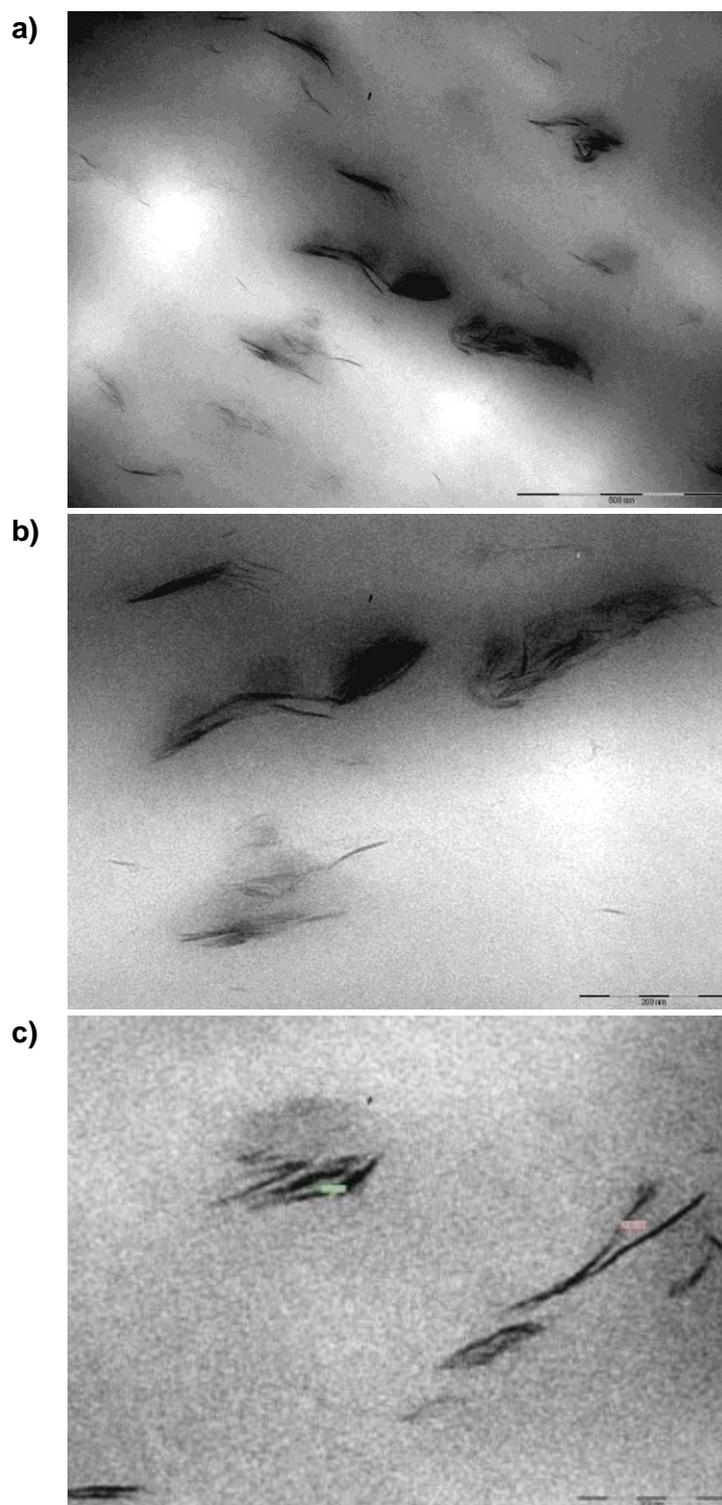


Figura IV-61 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 1,5% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.

A la vista de las imágenes de la Figura IV-61 , observamos que en este caso, las láminas de nanoarcilla están más dispersas dentro de la matriz, quedando menos zonas en las que no se puede apreciar la presencia de nanoarcillas. Es posible observar con pequeños aumentos la formación de pequeños clusters o agregados, sin embargo, a su alrededor se empiezan a observar algunas láminas individuales exfoliadas. Decir que las láminas siguen teniendo una orientación definida, aunque se aprecia de manera menos clara que en las fotografías anteriores.

Incrementando el número de aumentos observamos hasta los 52K, podemos apreciar con nitidez las láminas abiertas en las que se ha intercalado el polímero. Con ayuda del software de análisis gráfico, se ha realizado la medición de la distancia interplanar, obteniendo valores cercanos a 30 Å, valores muy similares a los obtenidos mediante difracción de rayos X. En este caso, como hemos comentado anteriormente, aparecen algunas láminas individuales exfoliadas, pero en ningún caso podemos hablar de una exfoliación completa de la nanoarcilla en la matriz de polipropileno, tratándose por tanto de una aceptable intercalación.

La diferencia a simple vista entre las imágenes de la Figura IV-62 y las anteriores es más que evidente. Con la utilización de pocos aumentos (15,5K), observamos cómo se ha reducido notablemente la aparición de agregados o la disposición de las láminas en torno a éstos. Las láminas se encuentran más dispersadas dentro de la matriz polimérica, quedando menos zonas grises que representan ausencia de láminas de arcilla. Las láminas siguen teniendo una orientación determinada, siendo la misma la dirección de extrusión.

Conforme incrementamos los aumentos observamos con más detalle la dispersión de las láminas. Destacar que el tamaño de las láminas es significativamente menor que en los casos anteriores. En las imágenes anteriores aparecían láminas de mayor tamaño, siendo el tamaño una apreciación del apilamiento de las láminas en el sentido longitudinal. En este caso, se ha podido romper ese apilamiento, con lo que la dispersión alcanzada ha sido mayor y la longitud aparente de las láminas ha descendido considerablemente.

La información obtenida de las imágenes viene a corroborar los resultados obtenidos mediante la difracción de rayos X, en los que veíamos que la distancia entre las láminas aumentaba considerablemente, siendo ello muestra de una mayor intercalación y en este caso, una componente importante de exfoliación.

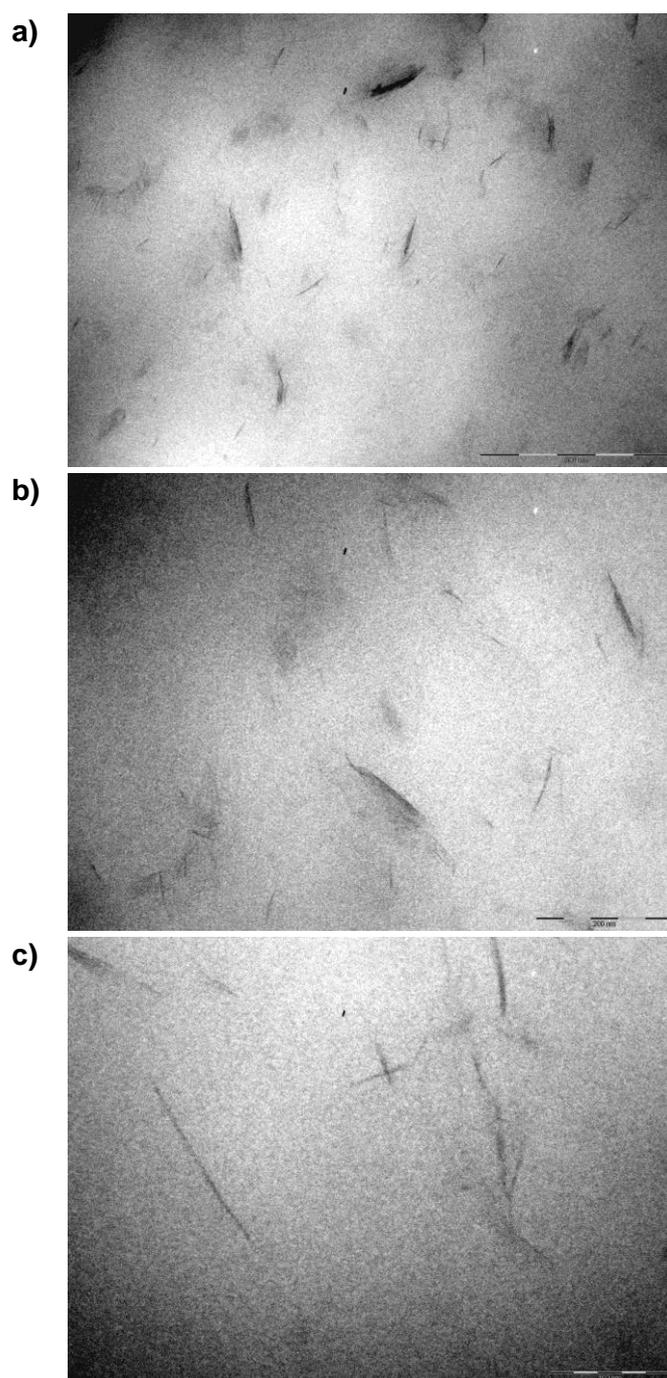


Figura IV-62 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 2% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.

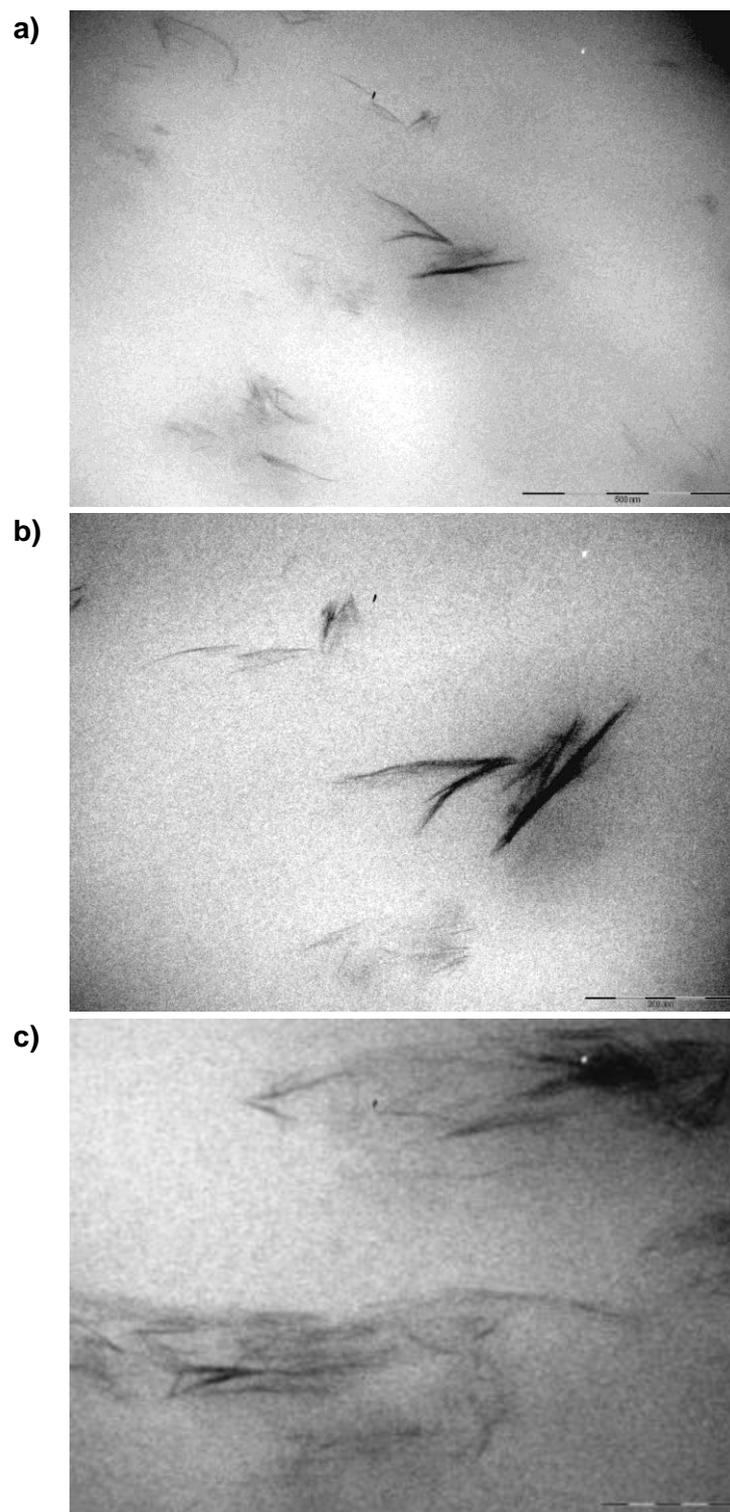


Figura IV-63 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 2,5% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.

En este caso (Figura IV-63), sin embargo no apreciamos con tanta claridad la presencia y dispersión de las láminas de silicato. Pese a contar con mayor porcentaje de NC, esto no se hace evidente a la vista de las imágenes. Nuevamente, las láminas parecen situadas alrededor de pequeños agregados, aunque en ellos se puede apreciar perfectamente la intercalación producida. Ello puede tener alguna relación con los resultados que arrojaba el estudio calorimétrico, en el que con un porcentaje de 2,5% se producía un descenso en las propiedades térmicas del material.

Si incrementamos los aumentos, observamos perfectamente y de forma más o menos nítidas pequeñas láminas, que mantienen el paralelismo y por tanto la estructura inicial de la nanoarcilla. Sin embargo, apreciamos de forma clara estas láminas individualmente aunque se distinguen algunos apilamientos importantes. La orientación de las láminas sigue presente en este caso, aunque en algunas zonas concretas esta orientación parece perderse y no seguir ningún patrón determinado.

Para contenidos de 3% de nanoarcilla tenemos nuevamente unos interesantes resultados en cuanto a dispersión como se muestra en la Figura IV-64 , apareciendo láminas dispersas en toda la superficie observada de la matriz polimérica. Son imágenes parecidas a las descritas con un contenido de 2%. Se trata de unos resultados muy buenos en cuanto a dispersión, desapareciendo la formación de clusters y perdiendo las láminas el paralelismo y con ello la estructura propia de la nanoarcilla. Con el incremento de aumentos observamos las láminas individuales bien dispersas en la matriz polimérica.

Relacionando esta información con los datos calorimétricos, vemos cómo esta mejora en la dispersión con respecto al caso anterior está ligada con la mejora que también se producía en las propiedades térmicas del material.

En este caso podemos hablar de una intercalación del polímero dentro de las galerías de la nanoarcilla, y además de una aceptable exfoliación. Estos resultados son coherentes con la difracción de rayos X, que para estos casos en las que hemos alcanzado una buena dispersión (2-3%) el pico observado en el difractograma es casi inexistente, muestra de que la nanoarcilla ha perdido gran parte de su estructura inicial.

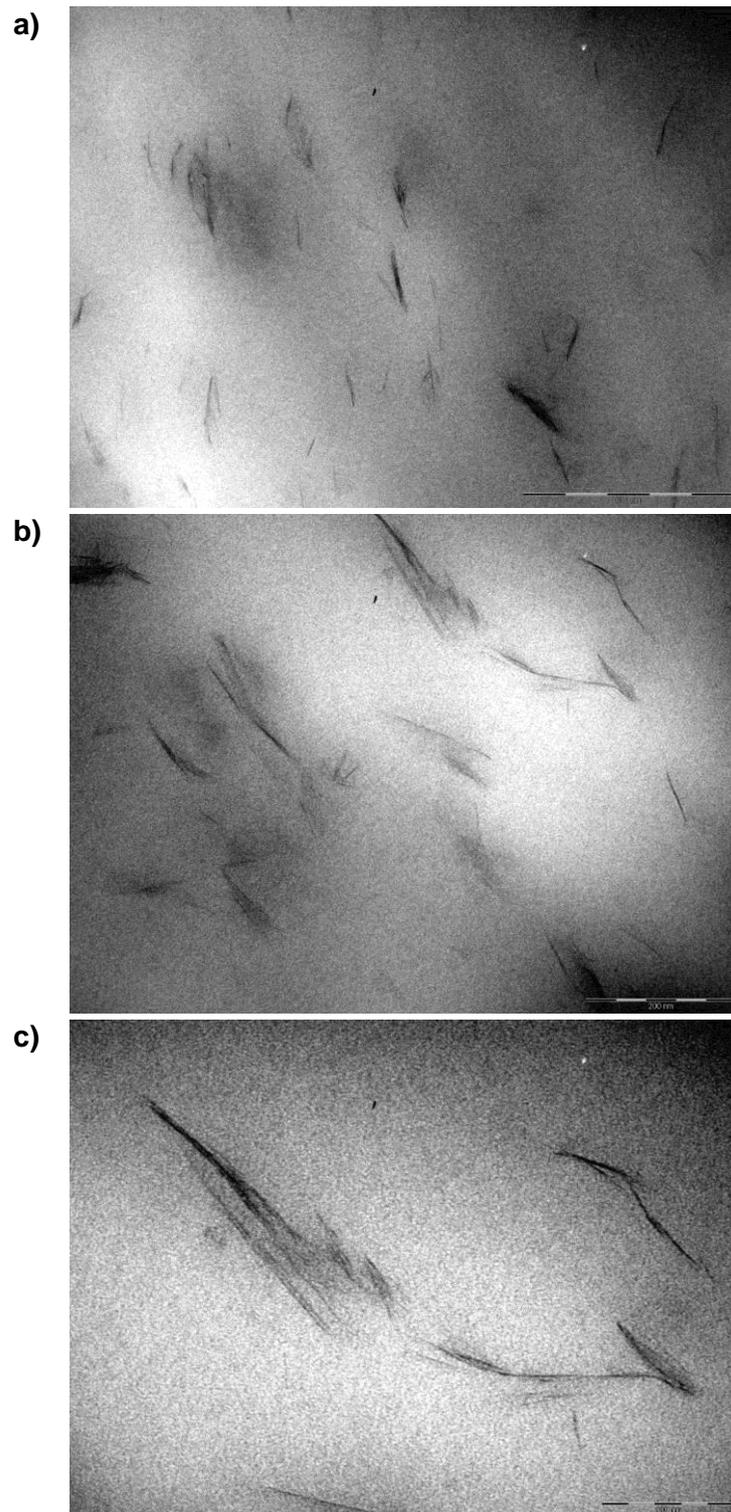


Figura IV-64 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 3% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.

3.2. Caracterización del comportamiento térmico de composites PP-nanoarcilla en función del contenido en nanoarcilla.

De manera similar a conforme se ha realizado previamente, el estudio del comportamiento térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el estudio de la estabilidad térmica mediante ensayos Vicat (VST), aportan una base sólida para determinar el rango de composiciones que aporta a nivel macroscópico mejores propiedades globales.

3.2.1. Caracterización de la degradación de composites PP-NC en función del contenido en nanoarcilla.

En el estudio térmico llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido, se ha evaluado en primer lugar la temperatura de inicio de degradación/oxidación, que es la temperatura a partir de la cual se produce la rotura de las cadenas poliméricas provocando la pérdida de las propiedades iniciales del material.

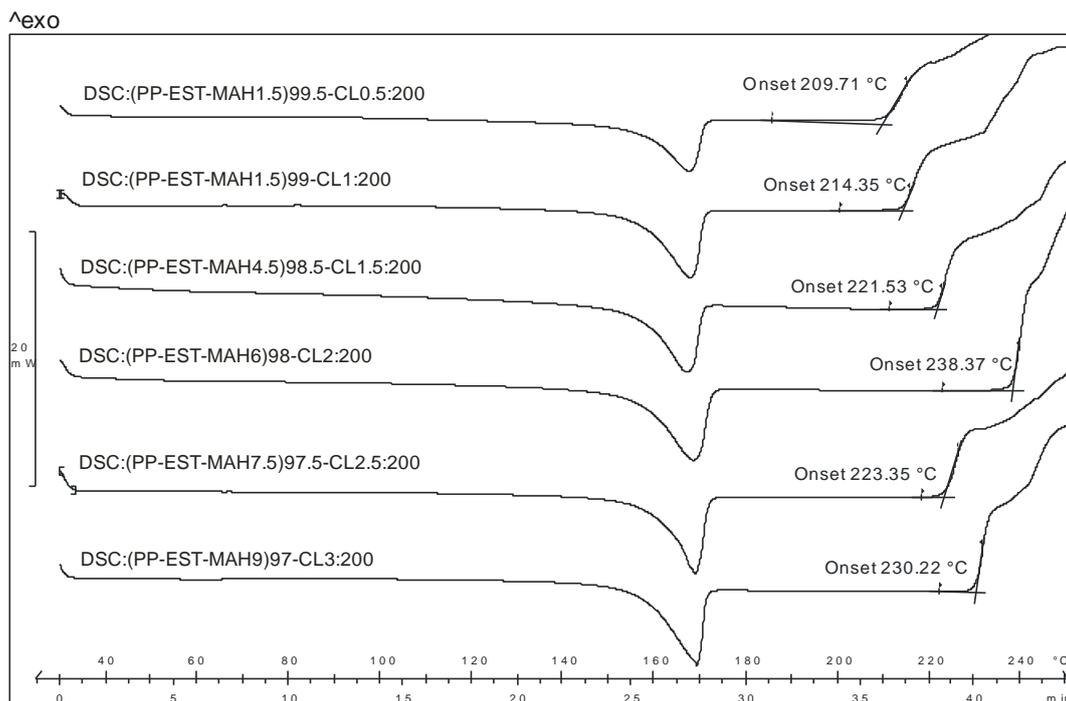


Figura IV-65 Curvas calorimétricas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1

En la Figura IV-65 observamos cómo para un contenido de nanoarcilla del 0,5% tenemos una temperatura de inicio de degradación de 209°C, ligeramente menor a las

correspondiente a la del polipropileno virgen, cercano a los 216°C. A medida que aumentamos la cantidad de nanoarcilla, se incrementa el onset de inicio de degradación, llegando a un máximo de 238,4 °C para un contenido de nanoarcilla del 2%. Destacar que el incremento de nanoarcilla lleva asociado un incremento en la cantidad de compatibilizante según el ratio MAH:NC de 3:1. Por tanto, y según los resultados obtenidos en los capítulos anteriores en los que se observaba cómo la cantidad de compatibilizante incrementaba el onset de inicio de degradación, el incremento en la temperatura de inicio de degradación es consecuencia, en gran medida, de la cantidad de compatibilizante añadida a la mezcla.

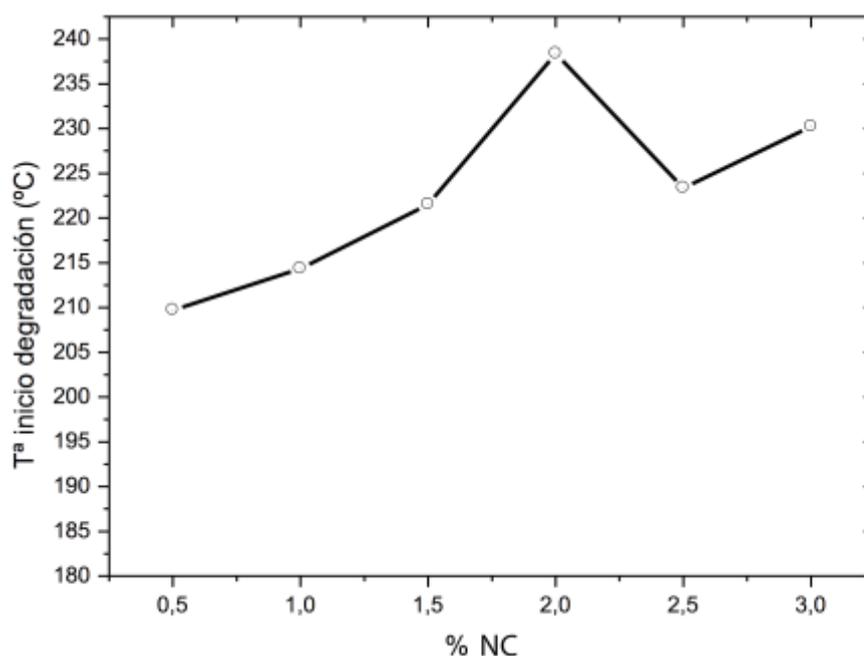


Figura IV-66 Evolución del onset de inicio de degradación de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

Para un 2,5% de nanoarcilla observamos cómo esta temperatura de inicio de degradación vuelve a descender (Figura IV-66), mostrando un leve aumento para el 3% llegando a los 230°C. Ello puede deberse a que la cantidad de compatibilizante es muy elevada en estos casos. El hecho de alcanzar cantidades importantes de MAH, hace que este material de menores propiedades tenga un peso más importante en lo que sería el comportamiento final de la mezcla, provocando un ligero descenso en las propiedades finales del material.

En este sentido decir que en el caso de las cantidades del 2% tenemos un colchón de seguridad suficiente para no tener problemas durante el procesado, pero un onset de degradación menor de 225°C estaría cerca del límite que se puede llegar a alcanzar durante la producción.

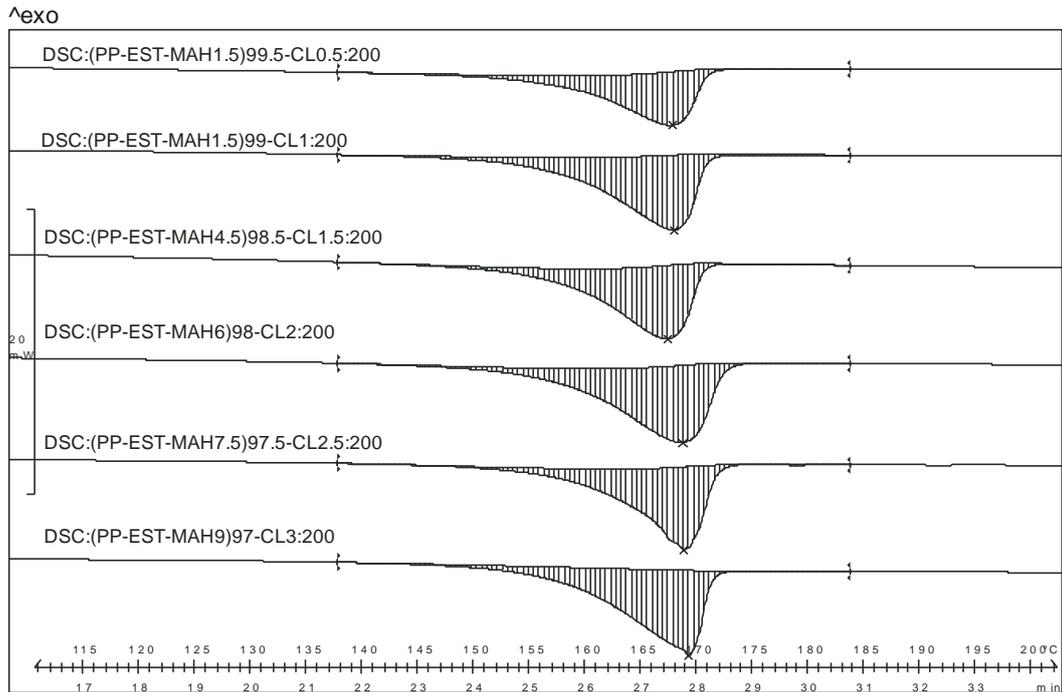


Figura IV-67 Cristalinidad en las curvas calorimétricas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.

En cuanto a la cristalinidad, en la Figura IV-67 no se observan diferencias importantes, alcanzando los valores mayores los ratios intermedios, de 1.5:4.5 y 1:3, pero siendo las diferencias muy poco significativas y no siendo dignas de destacar (Tabla IV-21).

Tabla IV-21 Propiedades térmicas de las mezclas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.

NC (%)	Proceso de fusión				Proceso de degradación	
	Onset(°C)	Endset(°C)	Peak(°C)	Norm(J·g ⁻¹)	%crist.	Onset (°C)
0	159,1	169,7	166,6	-64,1	37,7	216,9
0,5	157,7	170,9	167,6	-63,9	37,6	209,7
1	157,2	170,8	167,7	-64,6	38,3	214,3
1,5	157,5	170,4	167,0	-67,3	39,6	221,5
2	157,8	172,3	168,3	-62,9	37,0	238,4
2,5	163,2	171,7	168,5	-62,2	36,6	223,4
3	160,1	171,1	168,8	-61,4	36,1	230,2

3.2.2. Caracterización de la estabilidad térmica de composites PP-nanoarcilla en función del contenido en nanoarcilla.

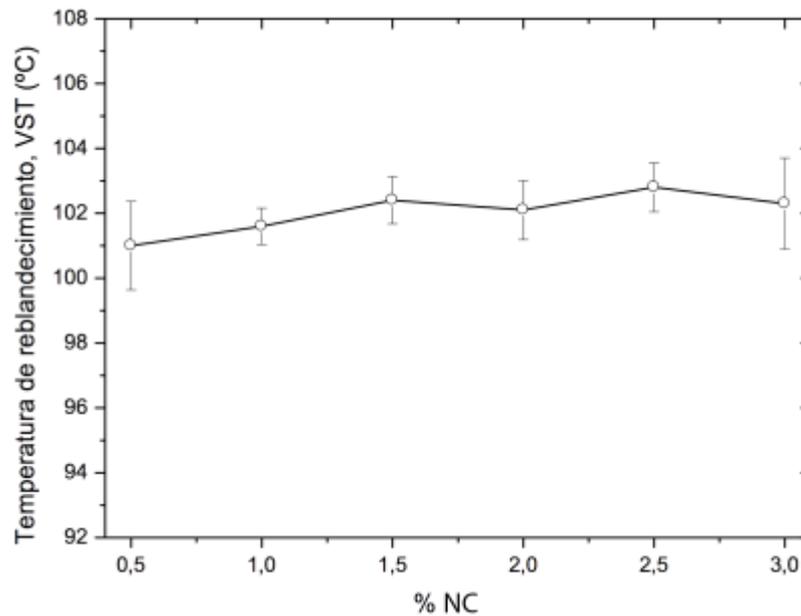


Figura IV-68 Gráfico de la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

El valor de la VST para la matriz de polipropileno con nanoarcilla sin agente compatibilizante se sitúa en torno a 96 °C; con la presencia de pequeñas cantidades de NC ya se obtiene una mejora de la estabilidad dimensional a altas temperaturas tal como revelan los valores de VST para estos ratios (Figura IV-68), con valores VST en torno a 100°C; no obstante, a medida que aumenta la cantidad de NC aumenta ligeramente la estabilidad dimensional hasta alcanzar valores en torno a 102 °C para ratios del orden de 1,5%-2,5%.

Tabla IV-22 Gráfico de la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

NC (phr)	Temperatura VICAT VST (°C)	Desviación Stándard
0,5	101,0	1,36
1	101,6	0,56
1,5	102,4	0,73
2	102,1	0,91
2,5	102,8	0,75
3	102,3	1,40

En la Tabla IV-22 se observa la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT. Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta el papel que desempeña, sobre todo, el agente compatibilizante en el establecimiento de interacciones entre las cadenas poliméricas de la matriz y la fase orgánica de la montmorillonita modificada. La aparición de estas interacciones da lugar a la presencia de puntos de anclaje que evitan o dificultan el deslizamiento de cadenas, dando lugar a un efecto de refuerzo interno de la estructura que requiere mayores valores de temperatura para conseguir el deslizamiento de las cadenas (y, en consecuencia, el reblandecimiento de la estructura).

3.3. Caracterización del comportamiento mecánico de composites PP-nanoarcilla en función del contenido en nanoarcillas.

Al igual que se ha realizado anteriormente, seguidamente se muestra un resumen de la influencia del porcentaje de nanoarcilla entre 0 y 3% en las propiedades mecánicas de sus compuestos con polipropileno compatibilizado con MAH en un ratio respecto de la nanoarcilla (NC) de 3:1

3.3.1. Caracterización del comportamiento a tracción de composites PP-NC en función del contenido en nanoarcilla.

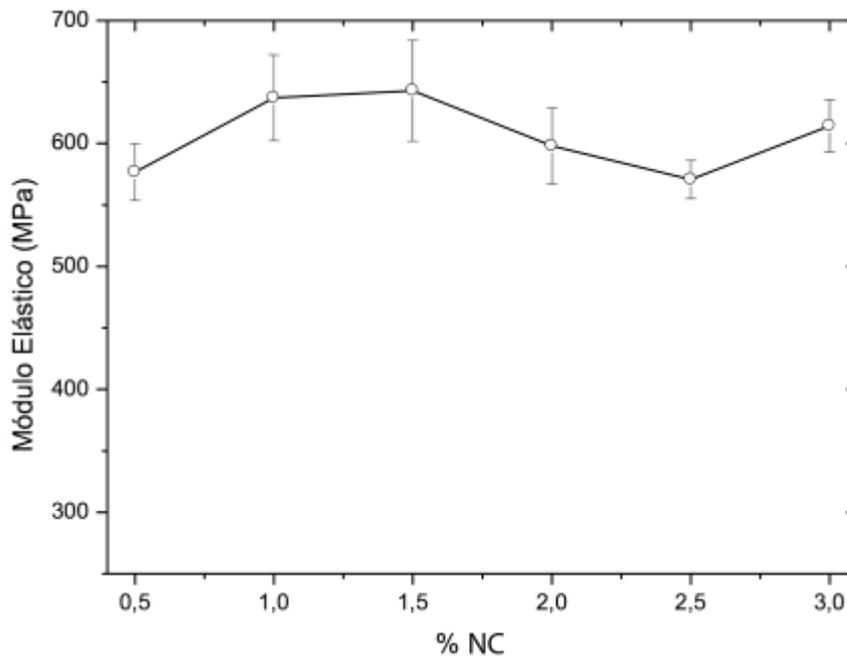


Figura IV-69 Gráfico de la evolución del módulo elástico E en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

El módulo elástico inicial del polipropileno se sitúa en torno a 220 MPa como hemos descrito previamente; este valor se incrementa hasta valores del orden de 650 MPa para cantidades de NC en torno a 1 y 1,5% como se observa en la Figura IV-69. Sin embargo, estos valores vuelven a caer por debajo de los 600 MPa para el 2% de NC. Decir, que son resultados significativamente menores a los obtenidos en el apartado anterior en los que se evaluó la influencia de la cantidad de compatibilizante, alcanzando valores mayores de 800 MPa (Tabla IV-23).

Tabla IV-23 Datos de la evolución del módulo elástico E en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

NC (phr)	Módulo Elástico (MPa)	Desviación Stándard
0,5	576,7	23,2
1	637,2	35,0
1,5	643,0	41,0
2	598,1	31,0
2,5	570,6	15,5
3	614,3	21,3

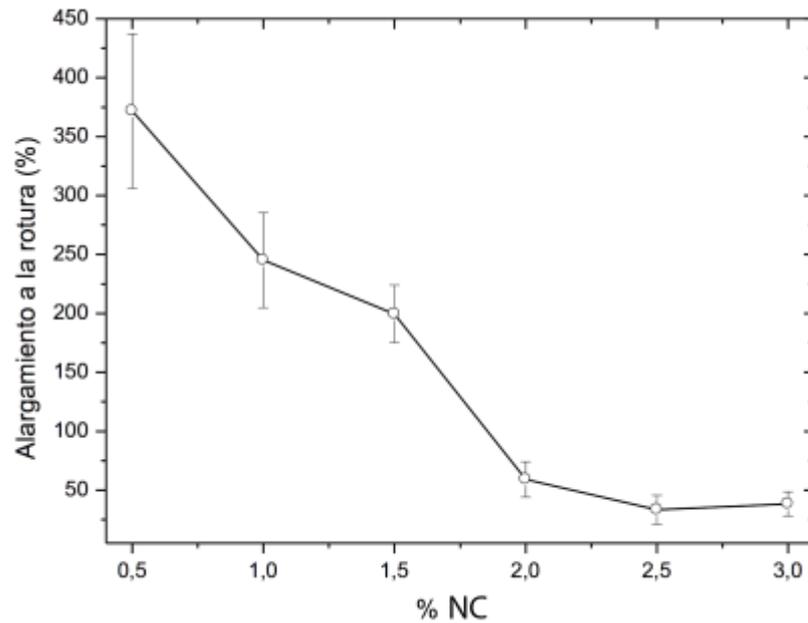


Figura IV-70 Gráfico de la evolución del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

La Figura IV-70 muestra la evolución del alargamiento a la rotura de la cantidad de organoarcilla. Obviamente, un incremento en el módulo elástico del material, va asociado a una pérdida de propiedades dúctiles; en consecuencia, el alargamiento a la rotura pasa de valores en torno a 380 % hasta valores del orden del 12 % (Tabla IV-24).

Tabla IV-24 Datos de la evolución del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

NC (phr)	Alargamiento a la rotura (%)	Desviación Stándard
0,5	371,7	65,4
1,0	245,1	40,3
1,5	199,5	24,3
2,0	59,1	15,2
2,5	33,3	12,3
3,0	38,3	10,2

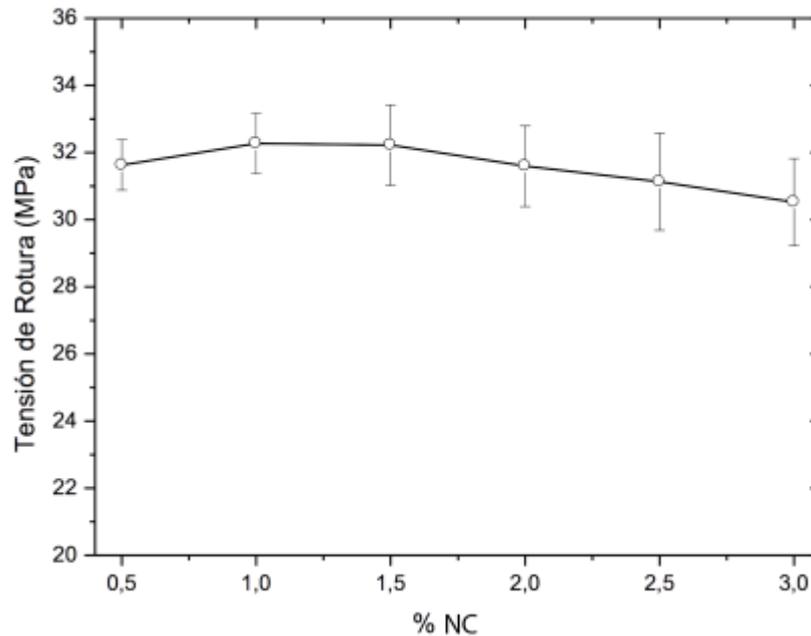


Figura IV-71 Gráfico de la evolución de la tensión de rotura en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1

En relación a la tensión de rotura (Figura IV-71), es importante resaltar nuevamente el papel que desempeña la nanoarcilla en la fractura de los compuestos con matriz de polipropileno. Habitualmente, la incorporación de una carga inerte en una matriz polimérica (sin interacción carga-matriz polimérica), provoca una reducción importante de la tensión de rotura del material ya que la carga se dispersa en la matriz polimérica y ejerce un efecto de concentración de tensiones en determinados puntos que conducen a una pronta fractura en el material. La incorporación de nanoarcilla modificada actúa de forma distinta ya que al abrir la estructura del silicato laminar pone en contacto cadenas poliméricas de la matriz con la fase orgánica de la nanoarcilla modificada.

En estas condiciones, la interacción entre la matriz y la fase orgánica de la nanoarcilla es elevada y da lugar a la formación de una estructura con puntos de anclaje que vienen definidos por los puntos de interacción matriz-nanoarcilla. Estos puntos de anclaje son los responsables de la mejora de las propiedades mecánicas resistentes como el módulo elástico y la tensión de rotura del material.

Tabla IV-25 Datos de la evolución de la tensión de rotura en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.

NC (phr)	Tensión de rotura (MPa)	Desviación Stándard
0,5	31,6	0,6
1,0	32,3	0,9
1,5	32,2	1,2
2,0	31,6	1,2
2,5	31,1	1,5
3,0	30,5	1,3

Así pues, en la Tabla IV-25 se observa como la tensión de rotura inicial del polipropileno con nanoarcilla está en torno a 27 MPa y este valor se incrementa hasta los 30-32 MPa, obteniendo los mejores resultados para el caso de 1,5-2% en contenido de nanoarcillas. Para valores más elevados, 2,5%-3%, se vuelve a producir una disminución en estas propiedades resistentes, puesto que, en grandes cantidades viene a comportarse como una carga inerte, disminuyendo en gran medida el alargamiento a la rotura y ligeramente la tensión de rotura.

3.3.2. Caracterización de la dureza de composites PP-NC en función del contenido en nanoarcillas.

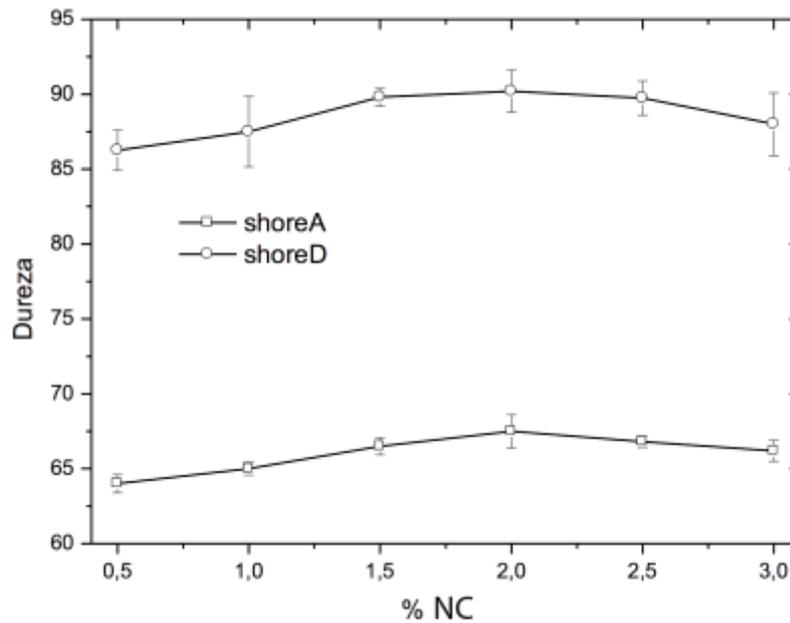


Figura IV-72 Gráfico de la evolución de la dureza en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

De la misma manera que aumentan el módulo elástico y la tensión de rotura con la presencia de mayor cantidad de agente nanoarcilla, aumentan otras propiedades mecánicas relacionadas con la rigidez de la estructura, como son la dureza. En la Figura IV-72 se muestra la variación de la dureza Shore A y Shore D de los composites PP-NC en función de la cantidad de MMT. La dureza, sin embargo, en este caso, se mantiene en valores cercanos a los observados en el PP MOPLEN virgen, quedando los máximos obtenidos en valores en torno a 67 y 92 Shore D y A (Tabla IV-26).

Tabla IV-26 Datos de la evolución de la dureza en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.

NC (%)	Dureza Shore A	Desviación Stándard	Dureza Shore D	Desviación Stándard
0,5	64,0	0,6	86,3	1,4
1,0	65,0	0,4	87,5	2,4
1,5	66,5	0,6	89,8	0,6
2,0	67,5	1,1	90,2	1,4
2,5	66,8	0,4	89,8	1,2
3,0	66,2	0,7	88,0	2,1

3.4. Conclusiones parciales

En cuanto a la estabilidad térmica a altas temperaturas los resultados son peores a los obtenidos en el estudio anterior. El caso más deseable lo tenemos en porcentaje de nanoarcilla del 2%, que en este caso es el óptimo, alcanzando un colchón de seguridad suficiente para asegurar que durante el procesado no se manifestarán problemas de degradación previa del material.

El estudio mediante difracción de rayos X no es demasiado revelador puesto que no ofrece unos picos demasiado definidos. Comentar que en estos casos no es tan importante la observación de un pico dado como la observación global de la geometría y distribución de la curva, puesto que nos puede dar más información acerca de la dispersión, y de la distribución de distancias interplanares que se da en la zona analizada. Decir que con porcentajes del 1 al 3% tenemos una distancia interplanar que garantiza una buena intercalación y en algunos casos, la ausencia total de pico revela la presencia de exfoliación.

Las imágenes TEM revelan como porcentajes del 2 y 3% muestran una muy buena dispersión en el seno de la matriz polimérica, apareciendo zonas totalmente exfoliadas.

Las propiedades térmicas de las diferentes composiciones mejoran a medida que aumentamos la cantidad de NC presente en la formulación, debido principalmente a la cada vez mayor cantidad de MAH presente en la formulación. La temperatura VICAT también se ve incrementada a medida que aumenta la cantidad de NC presente.

En cuanto a las características mecánicas del material, tanto en tracción, tensión de rotura como en la dureza se produce un máximo en cantidades intermedias de nanoarcilla, en torno al 2%, produciéndose seguidamente un descenso en las mismas. Cabe destacar el descenso del porcentaje de alargamiento a medida que aumentamos la cantidad de NC presente en la formulación. Este dato es de vital importancia para la obtención de fibras textiles y limitará la cantidad máxima de NC en las fibras.

Podemos concluir que la cantidad ideal para las mezclas de polipropileno-nanoarcilla se encuentra en el rango del 1,5 al 2,5% en función del parámetro objetivo.

4. Optimización del proceso de hilatura y caracterización de fibras compuestas PP-nanoarcillas.

4.1. Ensayos previos.

En este apartado se ha llevado a cabo la puesta a punto de los diferentes parámetros necesarios para la obtención de un hilo multifilamento continuo de base polipropileno. El punto de partida requiere definir cuál es título final del hilo deseado para poder ir optimizando las diferentes variables que intervienen en el proceso, tales como:

- Perfil de temperaturas en la extrusora.
- Temperatura en el cabezal de hilatura.
- Caudales de alimentación de polímero en extrusora y en la bomba de título.
- Presiones de trabajo en bomba y en el cabezal.
- Zona de enfriamiento de polímero requerida, caudal y temperatura del aire.
- Cantidad y tipo de aceite de ensimaje.
- Velocidad de arrastre a la salida del cabezal.
- Relación de estiraje y grado de orientación del polímero.
- Velocidad de bobinado.

A partir de los resultados obtenidos en los apartados 1, 2 y 3, se han preparado diferentes formulaciones de PP/MAH/estabilizante/NC con el fin de procesarlos mediante hilatura por fusión. En la Tabla IV-27 se muestran las composiciones de las diferentes muestras preparadas, en función de las cantidades de agente compatibilizante y nanoarcilla empleadas.

Tabla IV-27. Composiciones de los compounds PP –NC.

PP (%)	MAH (%)	Estab (%)	NC (phr)	Velocidad (rpm)
100				200
98,3	1,5	0,2		200
97,8	1,5	0,2	0,5	200
95,8	3,0	0,2	1,0	200
91,8	6,0	0,2	2,0	200
87,8	9,0	0,2	3,0	200
83,8	12,0	0,2	4,0	200

PP.- Polipropileno; EST.- Estabilizante de proceso/antioxidante; MAH.- Compatibilizante PP/anhídrido maleico; NC.- Nanoarcilla CLOISITE 20A

Para su preparación se ha empleado una extrusora de doble tornillo corrotante modelo ZSK18 de Coperion, operando en las condiciones mostradas en la Tabla IV-28:

Tabla IV-28 Condiciones de procesado en extrusora de compounding

Parámetro	Valor
Alimentación (Kg/h)	4
Velocidad alimentación (rpm)	200
Par del motor (%)	53-58
Presión (bar)	15-20
Corte pellet (m/min)	12
Perfil de temperaturas (°C)	
C1	180
C2	190
C3	195
C4	205
C5	215
C6	215
C7	215

El perfil del tornillo utilizado es el que se muestra en la Figura IV-73 , que permite unas buenas condiciones de mezclado de los diferentes aditivos.

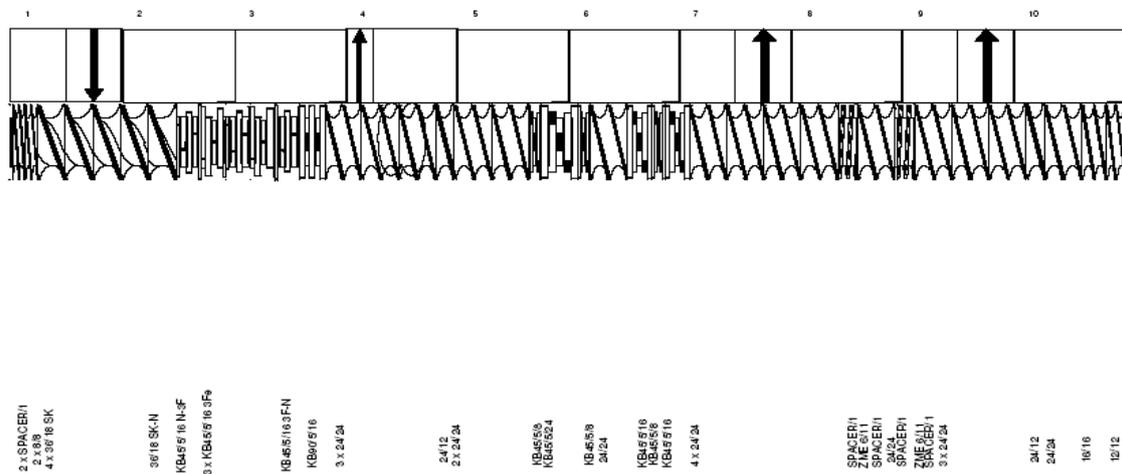


Figura IV-73 Esquema del tornillo/husillo utilizado

4.1.1. Perfil de temperaturas de extrusión.

La influencia de la aditivación de nanoarcillas sobre la matriz polimérica de polipropileno obliga a modificar el parámetro “temperatura” en el interior de la extrusora para obtener un comportamiento reológico lo más similar posible en todas las muestras comparándolo con el polímero virgen, lo que se traduce en el control del índice de fluidez de las diferentes formulaciones (MFI o Melt Flow Index) mediante la técnica de reología capilar utilizando un reómetro Smart Rheo 2000 (Ceast) y estudiando la variación de la fluidez y viscosidad en función del esfuerzo de cizalla aplicado.

El valor de la viscosidad de un polímero fundido depende de la tensión de cizalla al que está sometido y a la velocidad de cizalla a la que se está procesando tal y como muestra la fórmula correspondiente a la Figura IV-74.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

Figura IV-74. Fórmula matemática de la Viscosidad

Siendo:

η	(Pa·s)	Viscosidad.
τ	(Pa)	Tensión de cizalla o Shear Stress (SS).
γ	(s ⁻¹)	Velocidad de cizalla o Shear Rate (SR).

El “Shear Stress” (SS) o tensión de cizalla en la pared del capilar se determina a partir del balance de fuerzas del elemento de fluido en equilibrio en el interior del capilar (Figura IV-75):

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot r}{2 \cdot L} * 10^6$$

Figura IV-75. Fórmula matemática de la tensión de cizalla

τ	(Pa)	Tensión de cizalla o Shear Stress.
r	(mm)	Radio del capilar.
L	(mm)	Longitud del capilar.
P	(MPa)	Presión.

Por otro lado, el “Shear Rate” (SR) o velocidad de cortadura se mide como se indica en la Figura IV-76:

$$\gamma = 4 * \frac{R^2}{r^3} * V$$

Figura IV-76. Fórmula matemática de la tensión de cizalla

γ	(s ⁻¹)	Velocidad de cizalla o Shear Rate.
R	(mm)	Radio del pistón.
r	(mm)	Radio del capilar.
V	(mm/s)	Velocidad de bajada del pistón.

Corrección de la velocidad de cizalla (Corrección de Rabinowitsch)

La corrección de Rabinowitsch consiste en obtener el “Shear Rate” real. Para ello se procede de la siguiente forma utilizando la fórmula de la Figura IV-77:

- Se construye un gráfico en escala logarítmica Shear stress / Shear rate con los valores obtenidos;
- Determinamos la pendiente n_i para cada punto de la curva;
- Modificamos los valores de Shear Rate aparentes usando la siguiente fórmula:

$$\gamma_{\text{real}} = \frac{3 n_i + 1}{4 n_i} * \gamma_{\text{apparent}}$$

Figura IV-77. Corrección de Rabinowitsch

Corrección de la tensión de cizalla (Corrección de Bagley)

La corrección de Bagley cuantifica y corrige la sobrepresión que se produce al pasar el material de un cilindro de un diámetro grande (cilindro de carga de material) a un cilindro más pequeño (boquilla). Bagley desarrolló un método en el que la sobrepresión se calcula relacionándola con un aumento aparente de longitud de la boquilla.

Para realizar esta corrección la prueba debe realizarse al menos con 2 boquillas con diferentes ratios L/D. Para determinar la sobrepresión producida por el cambio drástico de diámetro se calcula la constante “e” que es una constante empírica que intenta corregir los efectos de salida y entrada de material en el capilar. Dicha constante puede ser obtenida mediante la extrapolación a $\Delta P = 0$ de la representación de ΔP frente a L/D a velocidad de cizalla constante y para capilares de distinta longitud (Representación de Bagley, Figura IV-78).

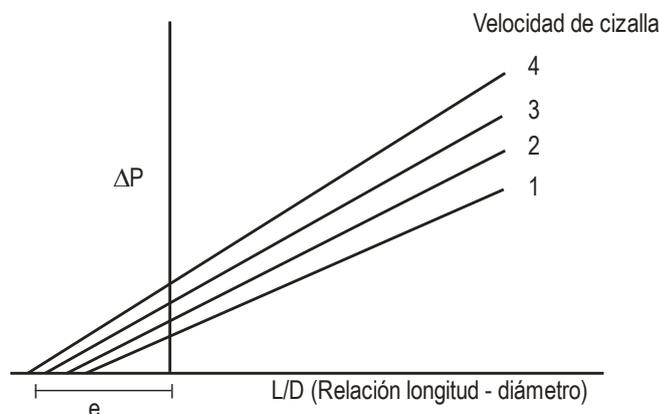


Figura IV-78. Caída de presión frente L/D para diferentes velocidades de cizalla

El valor de la tensión de cizalla corregida se calcula con la expresión propuesta por Bagley, mostrada en la Figura IV-79:

$$\tau_{real} = \left(\frac{-\Delta P}{L + e \cdot D} \right) \cdot \frac{D}{4}$$

Figura IV-79. Tensión corregida según Bagley

Donde:

$-\Delta P$	(Pa)	Caída de presión en la boquilla.
L	(mm)	Longitud de la boquilla.
D	(mm)	Diámetro de la boquilla.
e	(-)	L/D equivalente adicional producido por la boquilla.

En la Figura IV-80 se puede apreciar la influencia de la relación L/D de la boquilla en la variación de la presión en función de la velocidad de cizalla aplicada para una muestra concreta (polímero virgen PP HP561S). Es evidente que, a altas velocidades de cizalla la presión requerida en el sistema para poder trabajar aumenta de forma considerable.

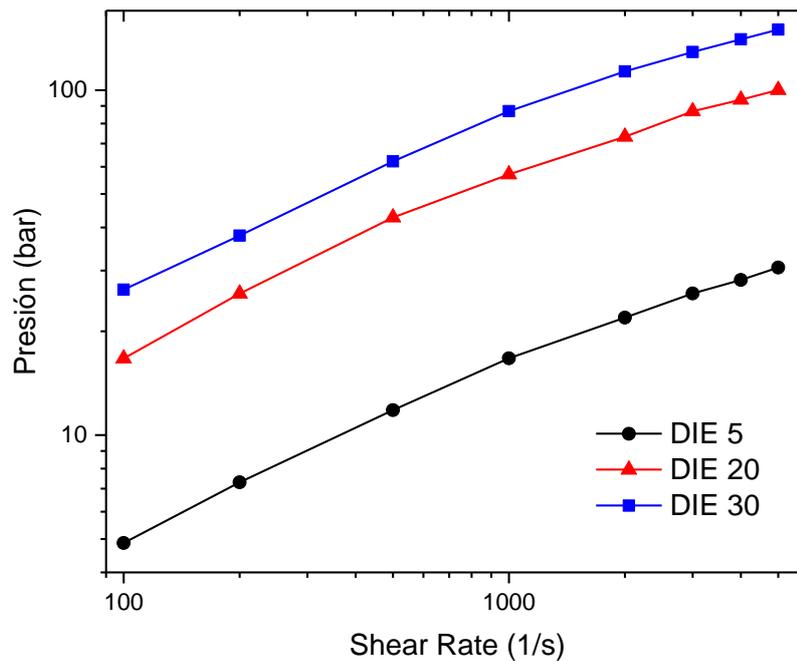


Figura IV-80 Influencia del L/D en la presión de trabajo

En las Figura IV-81 y Figura IV-82, se ofrece una comparativa de la variación de la presión en función de la cantidad de nanoarcilla aditivada al sistema. La presión aumenta ligeramente con respecto a los datos obtenidos para el polímero virgen (Figura IV-80), de forma que las formulaciones modificadas requerirán durante el proceso de extrusión trabajar a mayor presión. Este aumento de presión se puede compensar a través del control de la temperatura de trabajo.

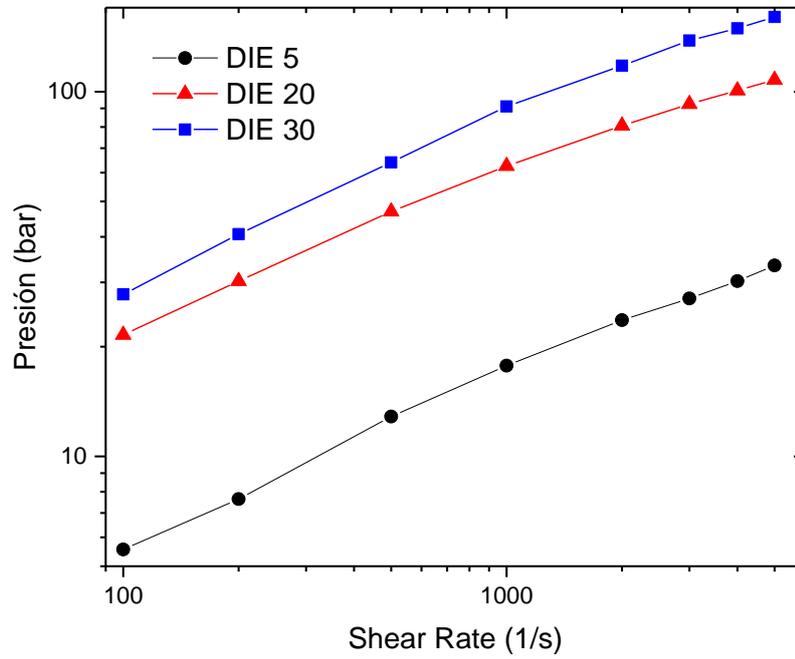


Figura IV-81 Influencia L/D en la presión del sistema para NC 1%

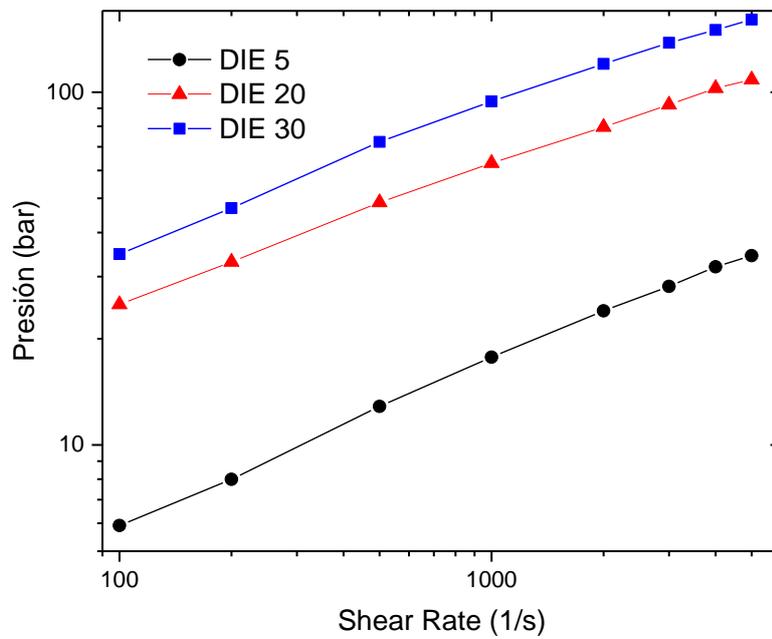


Figura IV-82 Influencia L/D en la presión del sistema para NC 4%

En la Figura IV-83 se aprecia de forma conjunta la variación de la presión en función de la velocidad de cizalla para las diferentes muestras, manteniendo constante la relación L/D de la boquilla utilizada.

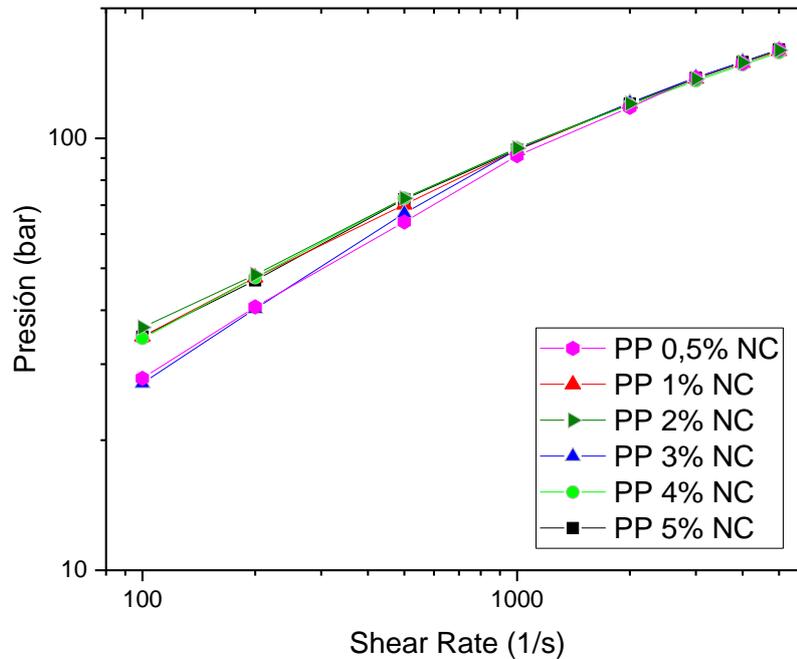


Figura IV-83 Influencia de la cantidad de nanoarcilla en la presión del sistema para un DIE 30 para diferentes concentraciones de NC

Los resultados ofrecen más información si comparamos la velocidad de cizalla frente a la tensión de cizalla que se genera en el interior del capilar. En la Figura IV-84, se observa una ligera variación dependiendo de la boquilla utilizada (relación L/D) para el polímero comercial.

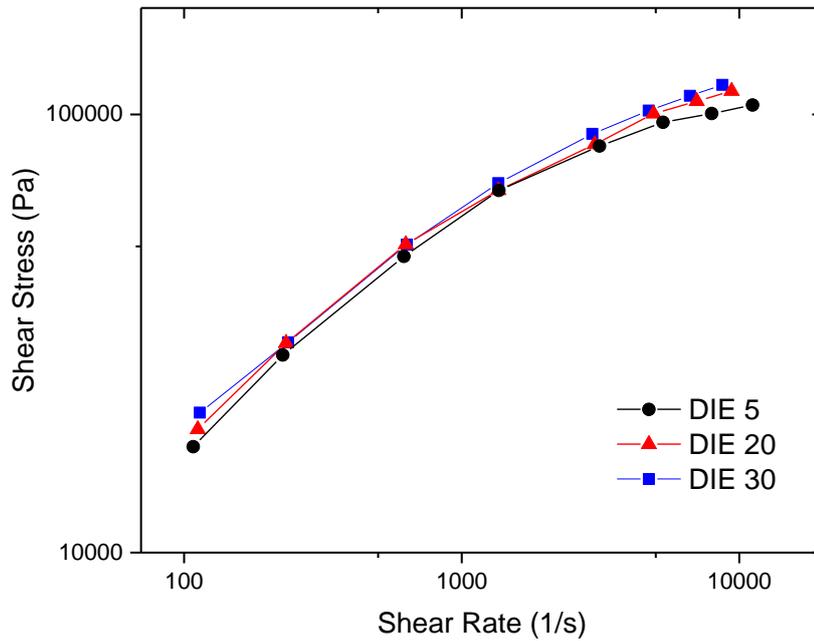


Figura IV-84 Velocidad y tensión de cizalla en función de la relación L/D del capilar

Sin embargo en lasFigura IV-85, Figura IV-86 y Figura IV-87 , se puede comparar en función de la cantidad de nanoarcilla presente en la formulación, como se ve afectada la viscosidad en relación a la velocidad de cizalla aplicada.

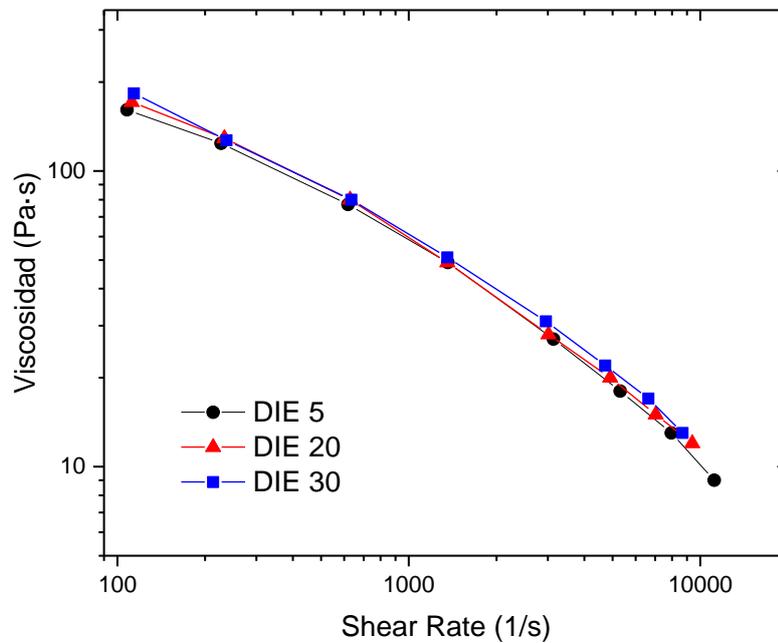


Figura IV-85 Variación de la viscosidad en función de la relación L/D del capilar PP561S

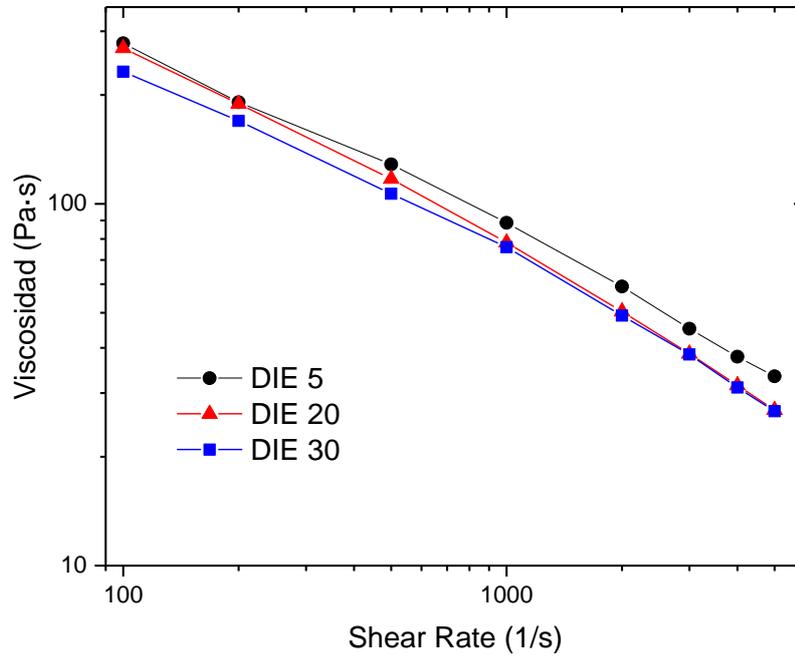


Figura IV-86 Variación de la viscosidad en función de la relación L/D del capilar NC al 1%

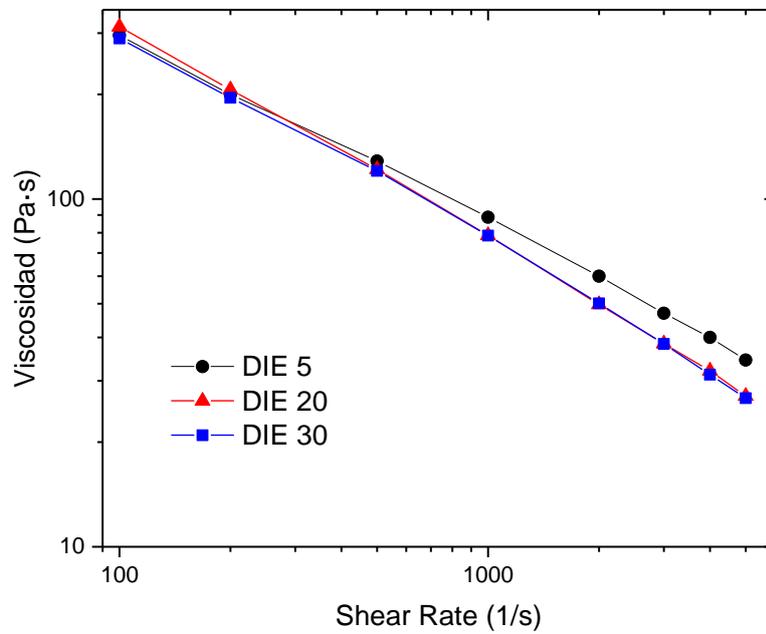


Figura IV-87 Variación de la viscosidad en función de la relación L/D del capilar NC al 4%

La influencia de la cantidad de nanoarcilla en la disminución de la viscosidad a diferentes velocidades de cizalla, se puede observar claramente en la Figura IV-88. Este resultado obliga a tener que controlar la temperatura en el interior de la extrusora de hilatura con el fin de garantizar resultados comparables de los hilos obtenidos.

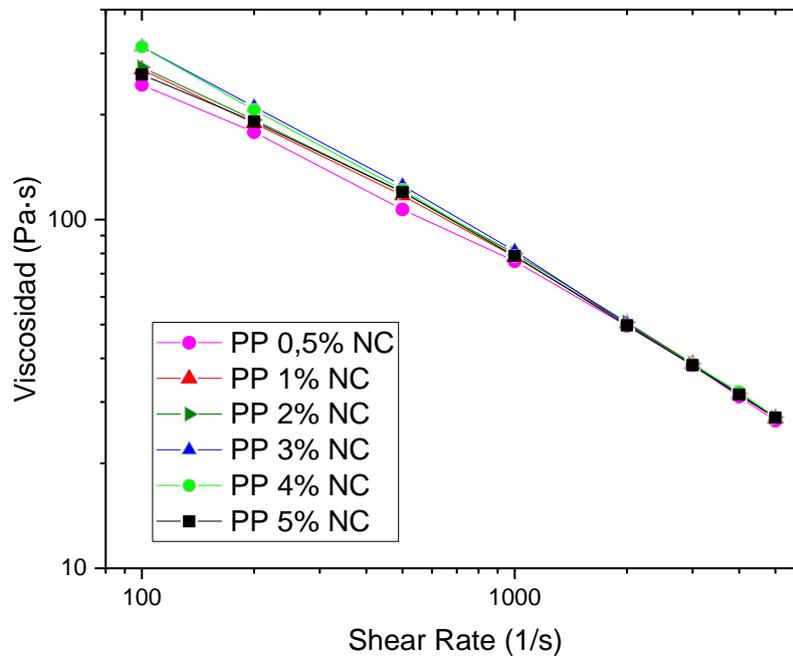


Figura IV-88 Variación de la viscosidad en función de la cantidad de nanoarcilla para una relación L/D fija (DIE 30)

De los resultados obtenidos se puede extraer que las temperaturas de trabajo se deben variar en función de la dosificación de nanoarcilla aplicada en la mezcla para mantener constantes sus parámetros reológicos. Esta optimización tiene una gran importancia para el proceso de hilatura posterior.

4.1.2. Título del hilo.

Como se ha comentado anteriormente, el título es el parámetro fundamental a partir del cual se deben optimizar los demás parámetros para obtener un hilado concreto. Esto implica definirlo. La gama de títulos que actualmente se están comercializando varía ampliamente, principalmente en función de su aplicación final. El 80% de la producción requiere títulos entre 150 y 1.200 denier, aunque lógicamente mediante las técnicas de reunido y/o torcido es posible obtener títulos muchos mayores y en condiciones especiales, también es posible obtener títulos menores.

Con esta premisa como punto de partida, se ha decidido trabajar con hilos de 230-350 dtex ó 210-320 denier, por ser representativos de productos disponibles en el mercado.

Una vez delimitado el título final, es necesario definir la velocidad de bobinado y la relación de estiraje para obtener hilos con características textiles.

Los hilos de PP comerciales poseen valores de tenacidad entre 3 y 8 (g/den) y para fabricar uno u otro tipo hay que establecer un compromiso entre la resistencia y el alargamiento que son función de los parámetros de procesado ya mencionados (caudal de polímero, relación de estiraje y velocidad de bobinado).

4.1.3. Caudales de alimentación.

En este sentido, para llegar a obtener hilos a las velocidades de producción (del orden de 4.000 m/min) manteniendo fijo el valor del título final del hilo, obliga a trabajar con caudales de alimentación excesivamente elevados para las posibilidades de la maquinaria disponible, a la vez que se debe tener en consideración al trabajar con resinas modificadas, por lo que se ha decidido reducir el caudal a alimentar y consecuentemente la velocidad de bobinado. Las fórmulas de cálculo utilizadas para definir dichos parámetros son las mostradas en la Figura IV-89:

$$Q \left(\frac{Kg}{hr} \right) = \frac{\text{Título } (dr) \times v_{\text{Bobinado}} \left(\frac{m}{min} \right)}{150.000}$$

$$Q_1 \left(\frac{g}{min} \right) = \rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times q_{\text{bomba}} \left(\frac{cm^3}{rev} \right) \times v_{\text{bomba}} \left(\frac{rev}{min} \right)$$

Figura IV-89. Caudal de polímero necesario

Para un mismo polímero (misma densidad) y mismo tipo de bomba de título utilizada (q_{bomba}), el caudal de polímero alimentado es función, únicamente, de la velocidad de bomba. O sea, fijando el título requerido se puede calcular la velocidad de bobinado teórica y viceversa. Se ha decidido trabajar con valores de velocidad de bobinado del orden de 2.000 m/min y caudales del orden de 4 Kg/h con el fin de poder trabajar con valores “seguros” en la bomba de título.

4.1.4. Presiones de trabajo.

Para poder mantener un flujo homogéneo, continuo y estable en el tiempo es necesario generar una presión en el interior del cabezal de hilatura del orden de 50-70 Kg/cm². Para esto se ha estudiado la influencia en la elección del “spinerette” o hilera más adecuada al tipo de polímero, con la ayuda de los resultados reológicos previamente analizados. Los parámetros a controlar son:

- Diámetro del orificio
- Número de orificios
- Relación entre la longitud y el diámetro de los orificios.

El número de orificios corresponde al número de filamentos que finalmente conformarán el hilo y que tiene influencia directa sobre la presión generada en el interior del cabezal de hilatura. En la actualidad existen hilos comerciales formados por diferentes números de filamentos. Lo más habitual es encontrar hilos de 34, 48, 68, 72, 96, 120 ó 144 filamentos, aunque mediante reunido se puede llegar a obtener mucho mayores (por ejemplo, un 5x1000den/120f).

El diámetro del orificio utilizado depende del título requerido para cada uno de los filamentos. Se ha optado por trabajar con spinnerettes de 72 filamentos con diámetros de 0,4 mm (sección circular) y relación $L/D=4$ (

Figura IV-90).



Figura IV-90 Diferentes tipos de spinnerettes según la forma del cabezal de hilatura.

4.1.5. Enfriamiento.

El polímero fundido a la salida del cabezal de hilatura requiere de un determinado recorrido por donde se le aplica aire frío (12-18 °C) con el fin de producir la solidificación parcial de éste para que pueda ser procesado.

La distancia entre la ubicación del cabezal de hilatura y la zona de recogida se puede configurar y es función de la velocidad de bobinado, de las características mecánicas requeridas (tenacidad y alargamiento) y del polímero. Lógicamente los parámetros expuestos en los puntos anteriores delimitan cual debe ser este recorrido y el caudal de aire necesario.

4.1.6. Ensimaje.

Dependiendo de la aplicación final, se utilizan diferentes tipos de aceites lubricantes cuya finalidad es mantener cohesionados a los filamentos para evitar roturas durante el proceso de estirado y bobinado. Se utiliza una amplia gama de productos tanto en base acuosa como en estado puro y la elección de uno u otro depende de la cantidad requerida sobre la superficie y de sus tratamientos posteriores (texturizado, tipo de tisaje y operaciones de ennoblecimiento). Para nuestro trabajo se ha utilizado el FASAVIN CF64 al 20% con un contenido final de materia activa sobre fibra del 1%, siendo necesario alimentar un caudal equivalente la expresión mostrada en la Figura IV-91:

$$x \left(\frac{rev}{min} \right) = \frac{q \left(\frac{g}{min} \right) \times (\% \text{ mat. act}) \times k}{100 \times m \left(\frac{g}{rev} \right)}$$

Figura IV-91. Caudal aceite ensimaje

4.1.7. Relación de estiraje.

El polímero pasa del rodillo de arrastre (Take Off) a la estación de estiraje. La estación de estiraje está formada por varios pares de godets que pueden girar a diferentes velocidades y calentarse independientemente. Aquí es donde se forma el hilo, aplicando

diferentes estirados de forma que se orienten las cadenas moleculares del polímero y obtengamos un hilo con características textiles. En función de las características requeridas se deberá aplicar relaciones de estiraje mayores para hilos de mayor tenacidad, a costa de sacrificar alargamiento. Finalmente hay que buscar un equilibrio entre resistencia/tenacidad y elongación/alargamiento a rotura.

La relación de estiraje total se define como el producto de los estirajes parciales obtenidos entre los diferentes pares de godets donde se lleva a cabo dicho estiraje, trabajando con diferentes velocidades (de V_0 a V_4) y temperaturas. En nuestro sistema, la relación de estiraje “RE” viene definida por la relación entre:

$$\frac{V_1}{V_0} \times \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_3}{V_2} \times \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_4}{V_0} = \frac{V_f}{V_i} = R_E$$

Figura IV-92. Cálculo relación estiraje

En este apartado se han definido cuales deben ser las velocidades de los godets de estirado y las temperaturas óptimas para obtener “hilos textiles” (Tabla IV-29 y Tabla IV-30). Lo habitual es encontrar hilos comerciales orientados con valores de alargamientos entre 22 y 30%.

Tabla IV-29 Velocidades máxima y mínima en los rodillos de estiraje

Referencia	V_i	V_f	R. Estiraje
PP	515	2.035	3,93
(PP-EST-MAH1.5)	540	2.100	3,88
(PP-EST-MAH1.5)-NC	540	2.035	3,75

Tabla IV-30 Rango de temperaturas de los rodillos de estiraje

Referencia	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4
PP	--	50	100	120	--
(PP-EST-MAH1.5)	--	50	100-120	120-130	--
(PP-EST-MAH1.5)-NC (*)	--	50-140	100-150	120-155	--

(*) Cuanto mayor es la concentración de nanoarcilla y la relación de estiraje a aplicar, se requiere utilizar mayores temperaturas en los rodillos de estiraje.

4.2. Optimización de las condiciones del proceso de hilatura.

El análisis reológico recomienda incrementar las temperaturas de procesado en función de la cantidad de nanoarcilla presente en las formulaciones para mantener la fluidez/viscosidad lo más uniforme posible. Además, debemos tener en cuenta que la adición del estabilizante de proceso en pequeñas dosis (0,2%) permite trabajar hasta temperaturas de 245 °C sin que el polímero muestre indicios de degradación. Con estas premisas, en los siguientes apartados se muestran las condiciones del proceso de hilatura utilizadas en función de la cantidad de nanoarcilla aditivada.

4.2.1. Temperatura extrusión.

Tabla IV-31 Perfil de temperatura empleado en el proceso de extrusión

Referencia	T _{1Ext}	T _{2Ext}	T _{3Ext}	T _{4Ext}	T _{Die}
PP	200	205	210	220	220 – 220 - 220
Resto de formulaciones*	205-225	215-230	220-235	225-235	235 – 235 - 235

Temperatura en °C, * Formulaciones con adición de nanoarcilla (NC) entre el 0.5 y el 4%

4.2.2. Velocidad y presión de trabajo.

Para poder comparar los hilos obtenidos, es necesario trabajar con caudales de alimentación de polímero y presiones lo más estables y uniformes posible. En la Tabla IV-32, se muestran los valores de velocidad de alimentación de polímero en la extrusora y en la bomba de título, así como los valores de presión de trabajo en la bomba de título y en el cabezal de hilatura. Es importante señalar que los valores de presión permanecen constantes con el tiempo, lo que indica que no se origina sobrepresión en el sistema debido al taponamiento gradual de los sistema de filtrado utilizado en el cabezal de hilatura.

Tabla IV-32 Alimentación de polímero y presión de trabajo

Referencia	V _{Ext}	V _{Bomba}	P _{Bomba}	P _{Die}
Todas las formulaciones	39 rpm	30 rpm	60 bar	26,6 bar

4.2.3. Parámetros de procesado.

Para poder alcanzar relaciones de estiraje elevadas, es necesario aportar un caudal de aire de enfriamiento apropiado ($T^a = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$), establecer un recorrido óptimo entre la salida del cabezal de hilatura y el rodillo de recogida (h_{plataf}) y aplicar un aceite de ensimaje para cohesionar los filamentos individuales y conformar un verdadero hilo. Estos parámetros se muestran en la Tabla IV-33.

Tabla IV-33 Parámetros técnicos de procesado

Referencia	h_{plataf}	Enfriamiento	Ensimaje
PP	1,3 m	45 %	20 rpm
Resto de formulaciones	1,3 m	40 %	26 rpm

Un 45% equivale a 0,5 m/s de aire y 20 rpm equivale a 6,6 g/min

La necesidad de poder comparar los diferentes hilos obtenidos ha hecho necesario trabajar con diferentes relaciones de estiraje en cada una de las formulaciones. Cada una de estas “recetas” permite obtener hilos con diferentes tenacidades y diferentes alargamientos, manteniendo el título constante. La Tabla IV-34 muestra las velocidades utilizadas durante el proceso, destacando un bobinado cercano a 2000 m/min para todas las formulaciones aditivadas.

Tabla IV-34 Velocidades aplicadas en el proceso de estiraje

Referencia y (RE)	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	Bobinado
PP-RE1 (2.00)	1.010	1.015	1.280	2.115	2.025	2.035
PP-RE2 (2.56)	790	795	1.195	2.125	2.025	2.035
PP-RE3 (3.02)	670	675	1.145	2.125	2.025	2.035
PP-RE4 (3.75)	540	545	1.090	2.150	2.025	2.035
PP-RE5 (3.93)	515	520	1.065	2.130	2.025	2.035
(PP-EST-MAH1.5)-RE1 (2.04)	1.040	1.045	1.280	2.110	2.120	2.140
(PP-EST-MAH1.5)-RE2 (2.68)	795	795	1.195	2.130	2.130	2.140
(PP-EST-MAH1.5)-RE3 (3.11)	670	675	1.145	2.120	2.085	2.100
(PP-EST-MAH1.5)-RE4 (3.88)	540	545	1.090	2.145	2.095	2.100
(PP-EST-MAH1.5)-NC(0.5, 1, 2, 3 y 4)-RE1 (2.00)	1.015	1.015	1.280	2.120	2.025	2.035
(PP-EST-MAH1.5)-NC(0.5, 1, 2, 3 y 4)-RE2 (2.55)	795	795	1.195	2.125	2.025	2.035
(PP-EST-MAH1.5)-NC(0.5, 1, 2, 3 y 4)-RE3 (3.02)	670	675	1.145	2.120	2.025	2.035
(PP-EST-MAH1.5)-NC(0.5, 1, 2, 3 y 4)-RE4 (3.75)	540	545	1.090	2.145	2.025	2.035

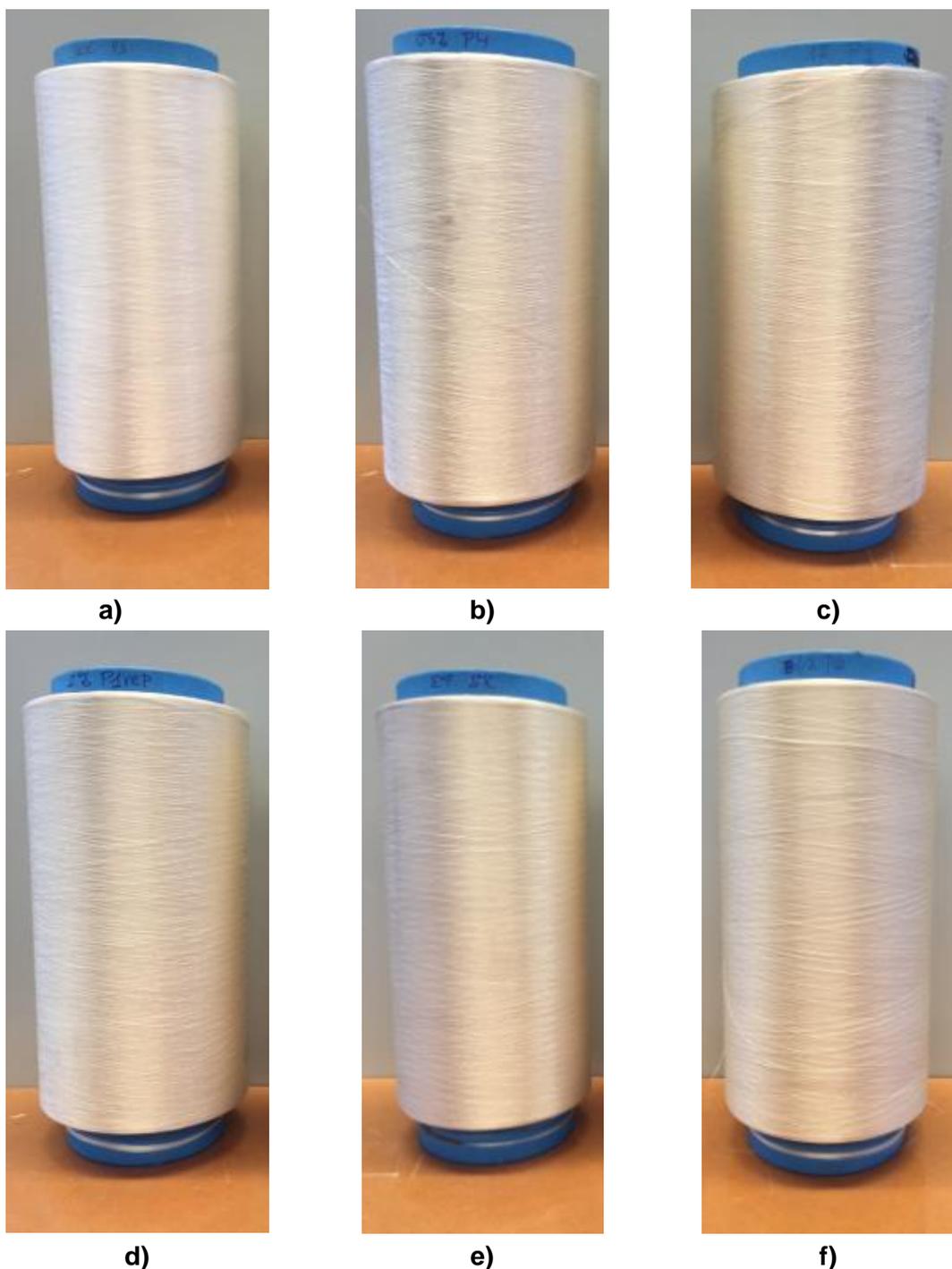


Figura IV-93 Bobinas de hilos multifilamento de PP con diferentes concentraciones de nanoarcilla. PP, PP+NC al 0,5, 1, 2, 3 y 4% a) b) c) d) e) y f) respectivamente.

En la Figura IV-93 se muestran las bobinas obtenidas a diferentes concentraciones de nanoarcilla. Cabe destacar la ligera tonalidad amarillenta que presentan, más acusada a medida que incrementamos la cantidad de nanoarcilla en la formulación, no obstante, este leve cambio de coloración no impide su utilización para todo el rango de concentraciones considerado.

4.3. Texturizado.

Los hilos obtenidos en el apartado anterior deben someterse al proceso de texturizado antes de pasar a la operación de tisaje (tejeduría a la plana (calada) o tejido de punto). Habitualmente se utilizan dos técnicas, el texturizado por fricción o falsa torsión y el texturizado por aire. La utilización de una u otra tecnología dependerá mayoritariamente de su aplicación final y del título del hilo. La elección del título en el orden de 250 – 350 dtex hace posible trabajar con la tecnología de texturizado por aire (taslan) de la que se dispone una planta piloto. Los parámetros utilizados se muestran en la Tabla IV-35.

Tabla IV-35 Parámetros de texturizado por aire (Taslan) empleados

Parámetro	Valor
Jet	T321-2
Presión del aire (bar)	8
Agua	SI
Velocidad (m/min)	150
Estiraje Inicial	1
Sobrealimentación inicial (%)	15
Sobrealimentación tras estiraje (%)	1
Tensión del hilo (%)	4
Temperatura horno (°C)	120
Aceite Ensimaje (rev/min)	1
Tipo Ensimaje	Procoil 390F

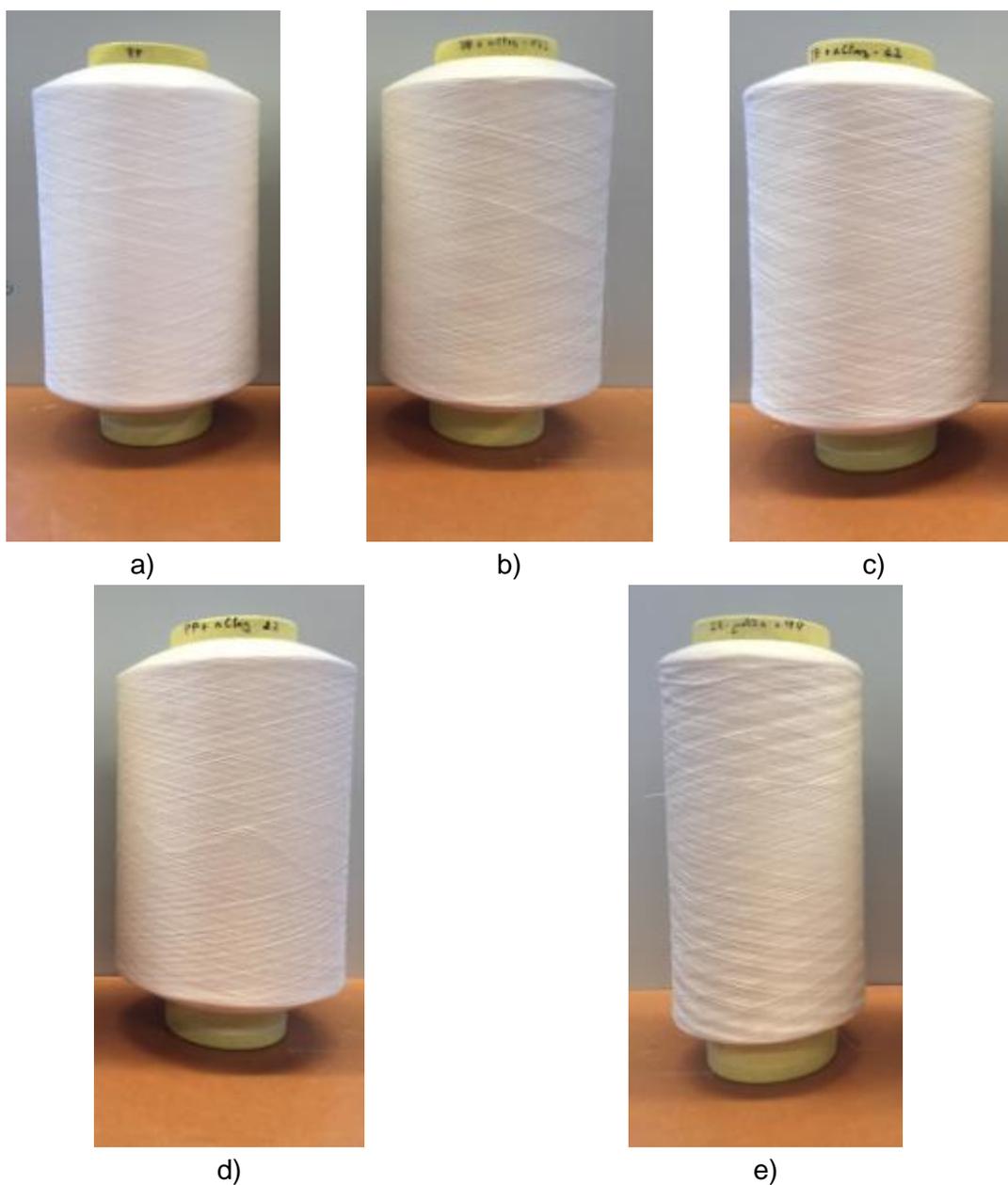


Figura IV-94 Bobinas de hilo texturizadas por aire a diferentes concentraciones de nanoarcilla PP y PP+NC al 0,5, 1, 2 y 3% a), b), c), d) y e) respectivamente.

Cabe destacar que el texturizado otorga a los hilos una apariencia mate y con diferentes efectos de volumen (ondulado, bucle, etc.), además de cierta elasticidad y poder cubriente a aquellos hilos que originalmente son brillantes, planos, paralelos y lisos.

Caracterización mecánica de fibras de composite PP-nanoarcilla.

Se han realizado diferentes pruebas variando la relación de estiraje (RE) aplicada durante el proceso de hilatura, según se especifica en la Tabla IV-36. Esto nos ha permitido obtener hilos con diferentes características de tenacidad y alargamiento.

Tabla IV-36 Parámetros mecánicos de los hilos

Referencia	Título (dtex)	Tenacidad (cN/tex)	Alargamiento (%)
PP – RE1	281	25,96	73,46
PP – RE2	270	27,28	54,38
PP – RE3	281	30,29	32,66
PP – RE4	281	34,70	25,13
PP – RE5	277	37,53	22,49
(PP-EST-MAH1.5) – RE1	255	19,87	126,26
(PP-EST-MAH1.5) – RE2	256	24,37	112,04
(PP-EST-MAH1.5) – RE3	274	24,64	84,23
(PP-EST-MAH1.5) – RE4	267	24,90	69,08
(PP-EST-MAH1.5)99.5-NC0.5 – RE1	281	21,99	111,33
(PP-EST-MAH1.5)99.5-NC0.5 – RE2	276	26,84	85,86
(PP-EST-MAH1.5)99.5-NC0.5 – RE3	274	28,08	55,78
(PP-EST-MAH1.5)99.5-NC0.5 – RE4	283	37,79	27,77
(PP-EST-MAH3)99-NC1 – RE1	279	24,72	104,28
(PP-EST-MAH3)99-NC1 – RE2	281	27,64	66,20
(PP-EST-MAH3)99-NC1 – RE3	274	30,64	29,69
(PP-EST-MAH3)99-NC1 – RE4	286	42,21	24,41
(PP-EST-MAH6)98-NC2 – RE1	285	17,92	39,08
(PP-EST-MAH6)98-NC2 – RE2	282	19,07	31,23
(PP-EST-MAH6)98-NC2 – RE3	280	24,46	18,62
(PP-EST-MAH9)97-NC3 – RE1	275	16,87	53,44
(PP-EST-MAH9)97-NC3 – RE2	280	23,31	28,97
(PP-EST-MAH9)97-NC3 – RE3	272	23,75	28,98
(PP-EST-MAH12)96-NC4: - RE1	284	19,60	35,05
(PP-EST-MAH12)96-NC4: - RE2	284	18,98	26,03

*Estabilizante al 0,2% en todos los casos

A medida que aumentamos la relación de estiraje, se incrementa la tenacidad y se reduce el alargamiento. En los siguientes gráficos, se puede ver claramente la influencia de la relación de estiraje aplicada y la cantidad de nanoarcilla adicionada en los parámetros mecánicos básicos de los hilos.

El proceso de texturizado posterior aumenta ligeramente el título final de los hilos ya que dicho proceso produce zonas compactadas con pequeñas longitudes entrelazadas en su interior, lo que provoca una estructura estable produciendo una reducción de la longitud del hilo, y en consecuencia un incremento del volumen y del título (densidad lineal), afectando a sus propiedades mecánicas conforme se muestra en la Tabla IV-37.

Tabla IV-37 Influencia del proceso de texturizado en las propiedades mecánicas de los hilos.

Referencia	Título (dtex)	Título* (dtex)	Tenacidad (cN/tex)	Tenacidad* (cN/tex)
(PP-EST-MAH1.5) – RE4	267	293	24,90	22,52
(PP-EST-MAH1.5)99.5-NC0.5 – RE4	283	310	37,79	34,09
(PP-EST-MAH3)99-NC1 – RE4	286	310	42,21	38,52
(PP-EST-MAH6)98-NC2 – RE3	280	304	24,46	21,65
(PP-EST-MAH9)97-NC3 – RE3	272	308	23,75	21,00
(PP-EST-MAH12)96-NC4: - RE2	284	316	18,98	26.19

**Muestras de hilo a diferentes concentraciones sometidas al proceso de texturizado.*

4.4.1. Influencia de la cantidad de nanoarcilla.

En la Figura IV-95, Figura IV-96 , Figura IV-97 y Figura IV-98 se aprecia una reducción en el alargamiento del hilo producido a medida que se aumenta la cantidad de nanoarcilla en la formulación, manteniendo constante la relación de estiraje.

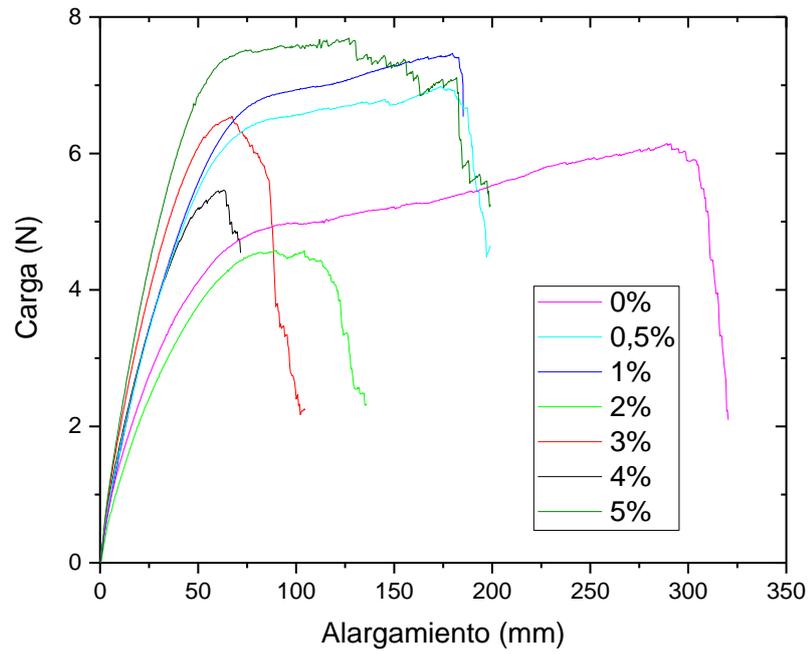


Figura IV-95 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 1 (RE1).

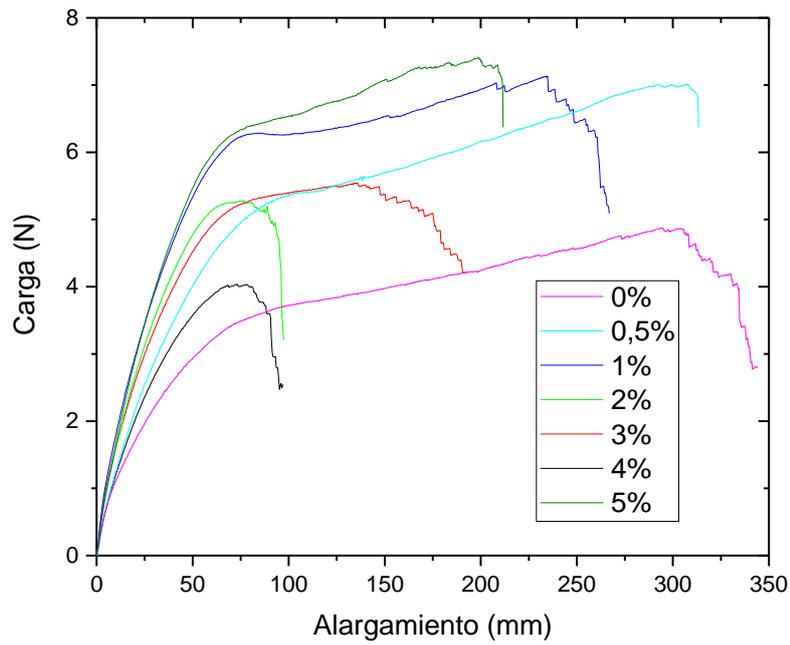


Figura IV-96 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 2 (RE2).

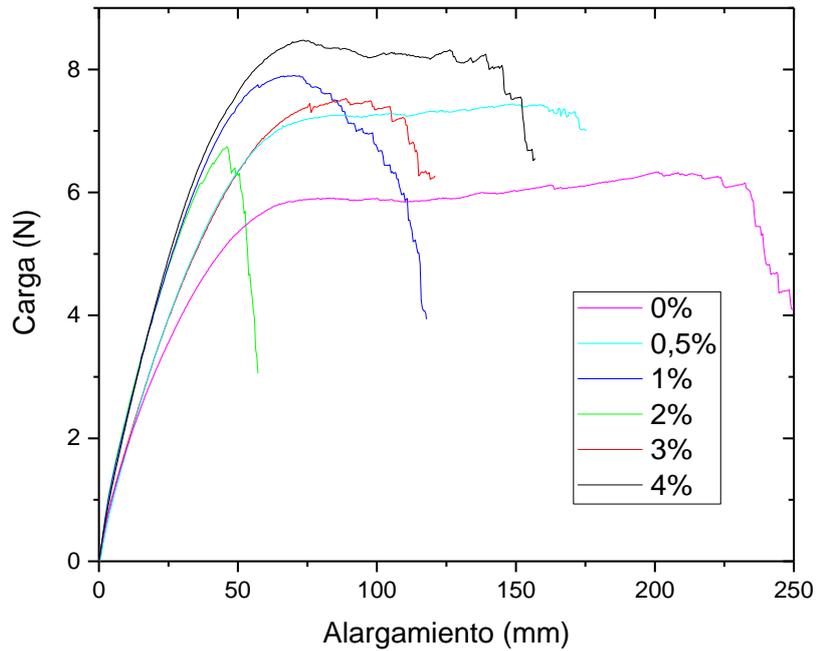


Figura IV-97 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 3 (RE 3).

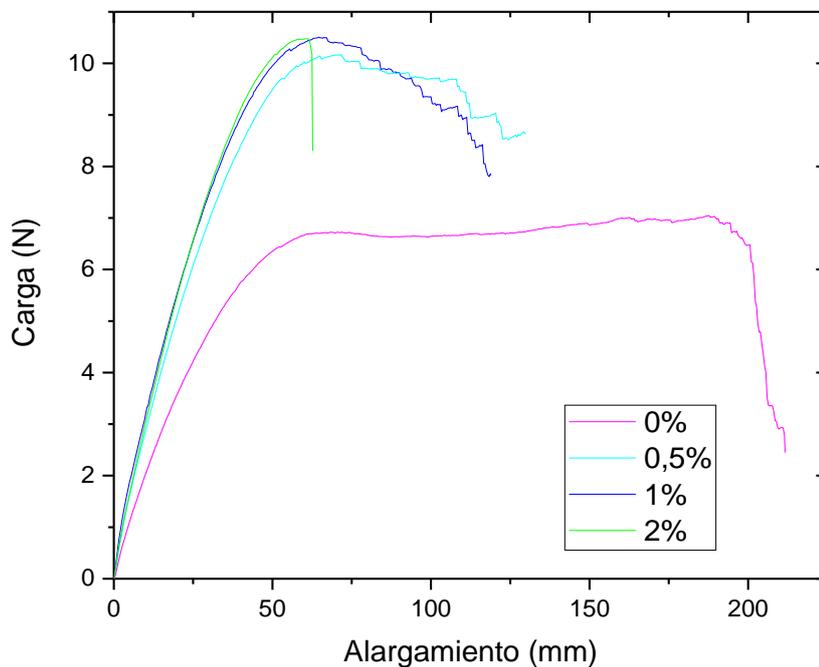


Figura IV-98 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 4 (RE 4).

A medida que aumenta la relación de estiraje resulta más complejo poder trabajar con todas las concentraciones de nanoarcilla inicialmente establecidas. En la Figura IV-98 se observa que solo es posible trabajar con concentraciones bajas de nanoarcilla, manteniendo una relación de estiraje elevada (alta tenacidad y bajo alargamiento).

4.4.2. Influencia de la relación de estiraje.

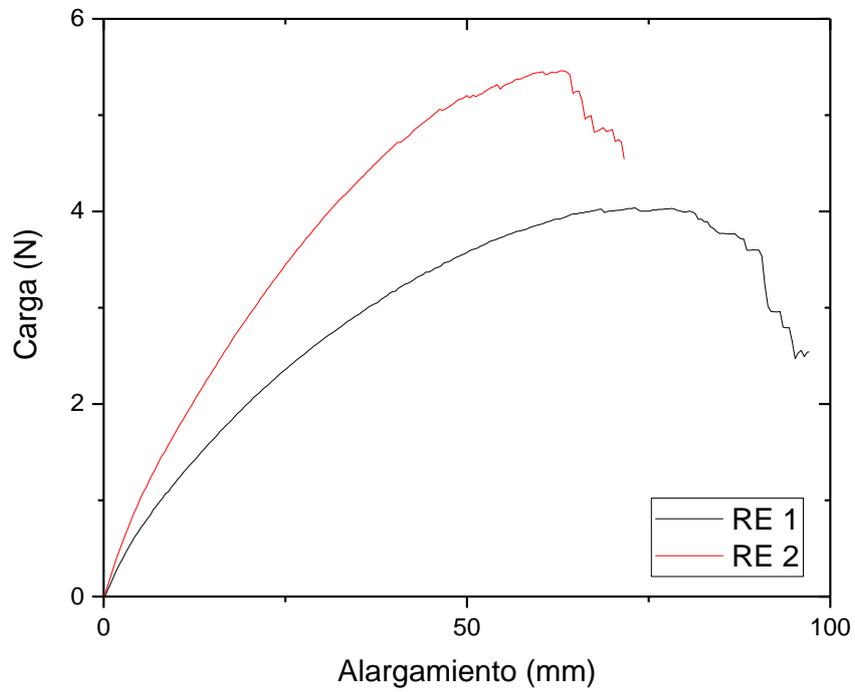


Figura IV-99 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 4%

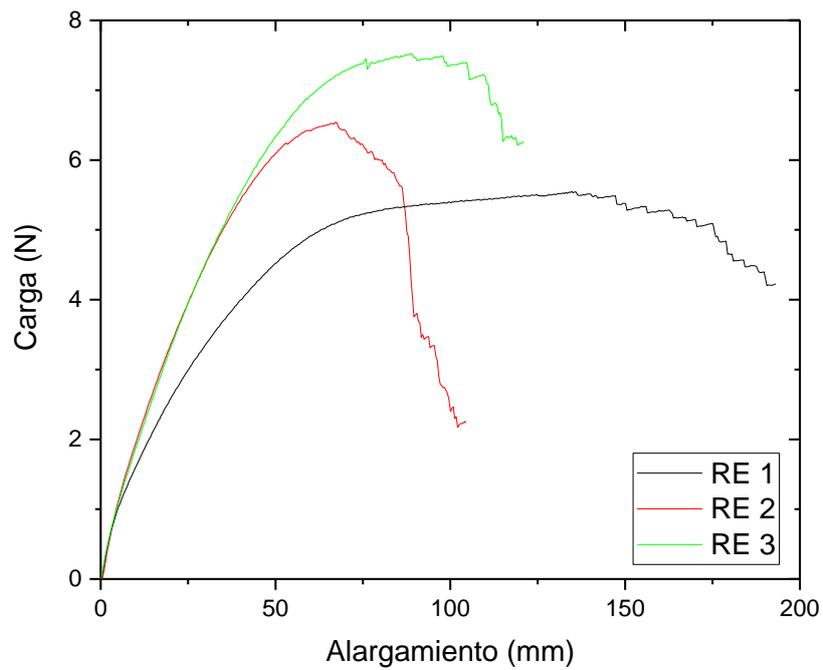


Figura IV-100 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 3%

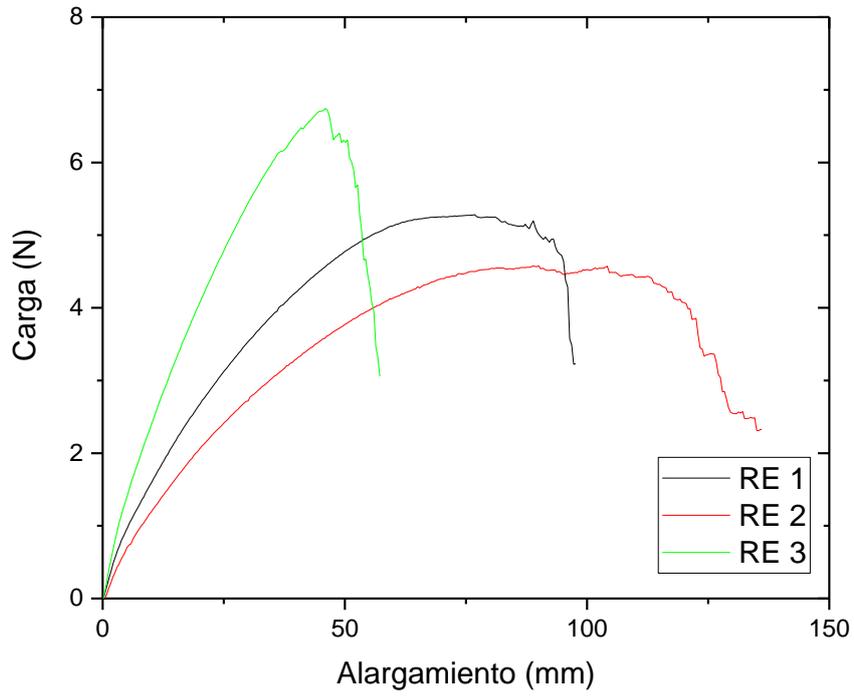


Figura IV-101 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 2%

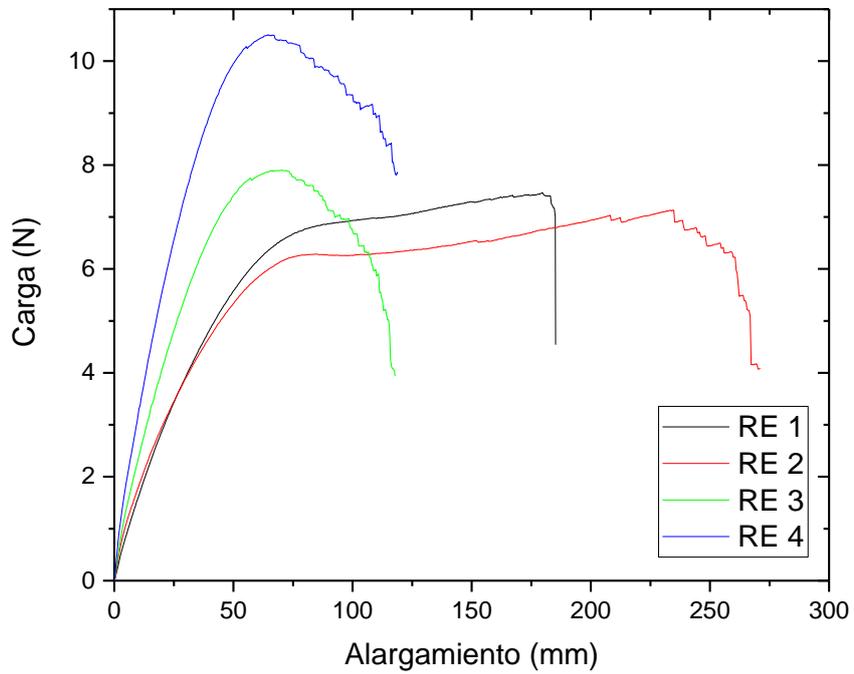


Figura IV-102 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 1%

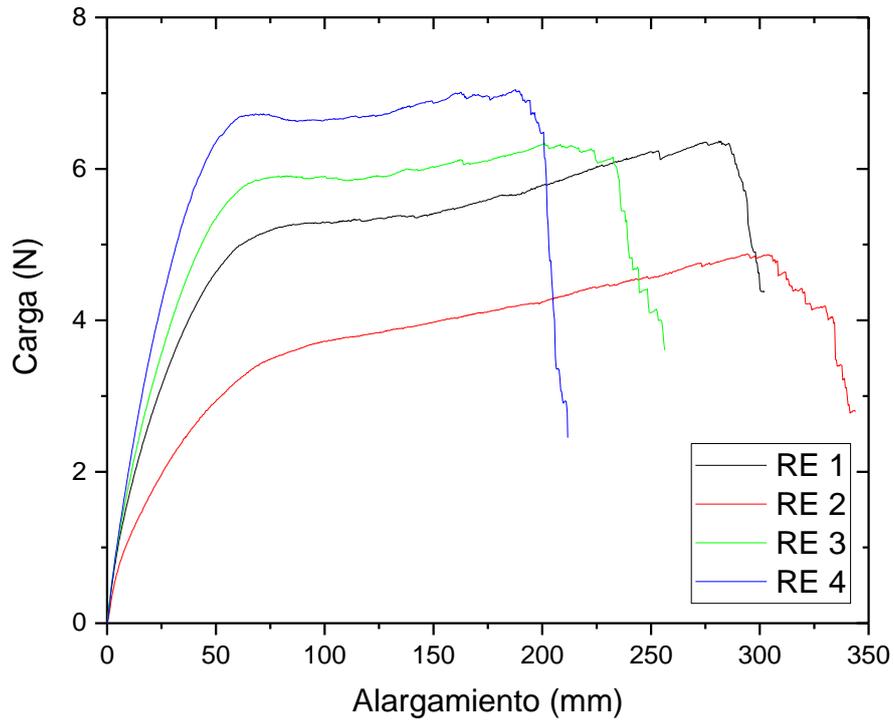


Figura IV-103 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 0.5%

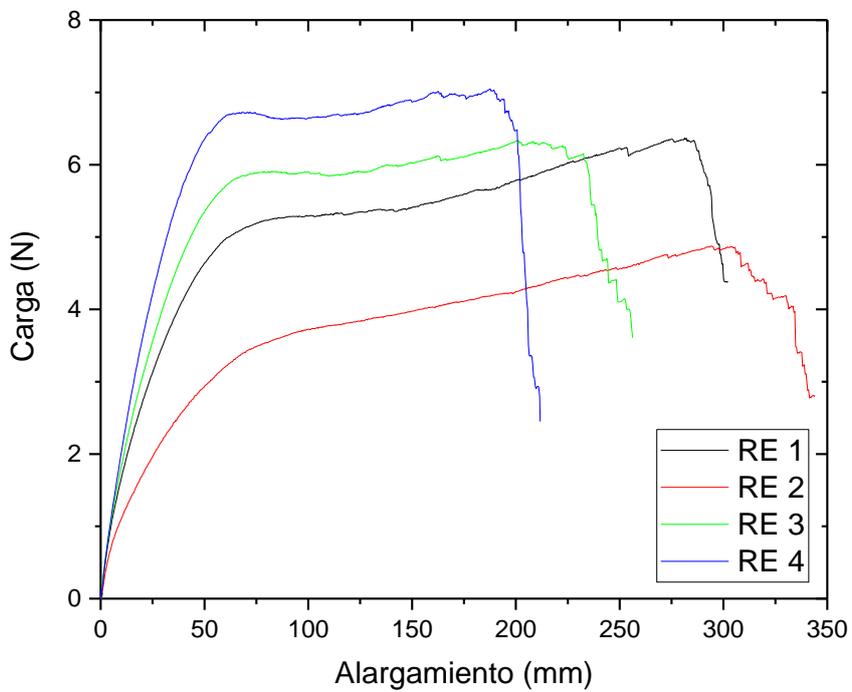


Figura IV-104 Influencia de la RE empleada para PP

Como se puede observar la dosificación de nanoarcilla influye de forma importante en las posibilidades de obtener hilos textiles. La presencia de carga inorgánica (nanoarcilla) limita las posibilidades del proceso de hilatura y la obtención de hilos de mayor o menor resistencia, limitando las relaciones de estiraje posibles.

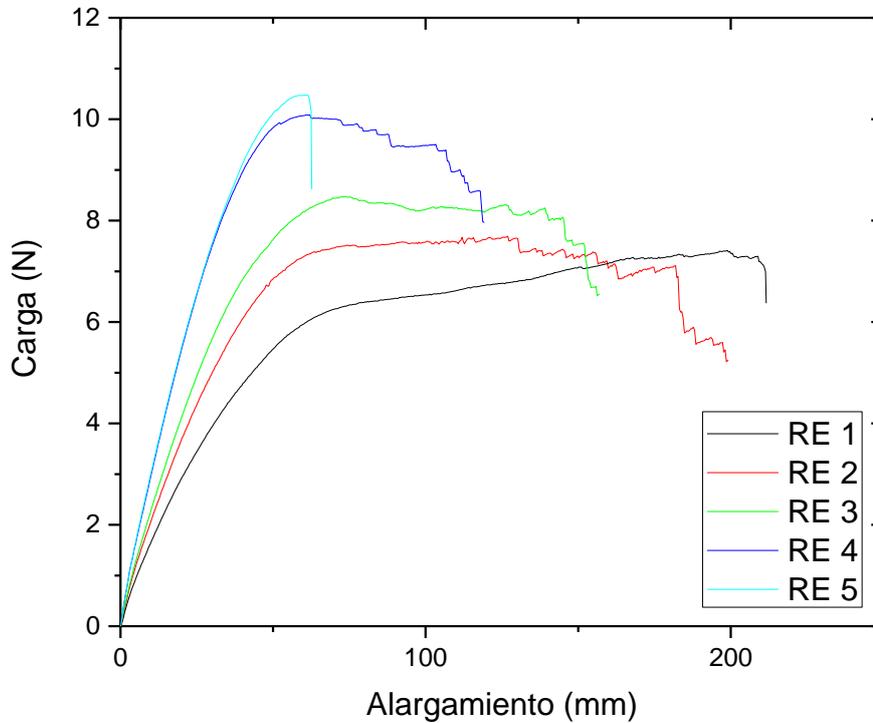


Figura IV-105 Gráfica dinamo-métrica del PP561S a diferentes RE.

Esta última figura muestra la evolución de las propiedades carga/alargamiento en función de la relación de estiraje para el polímero virgen sin ningún tipo de aditivo. A mayor, relación de estiraje, mayor carga y consecuentemente mayor tenacidad, reduciendo el alargamiento residual de los hilos obtenidos.

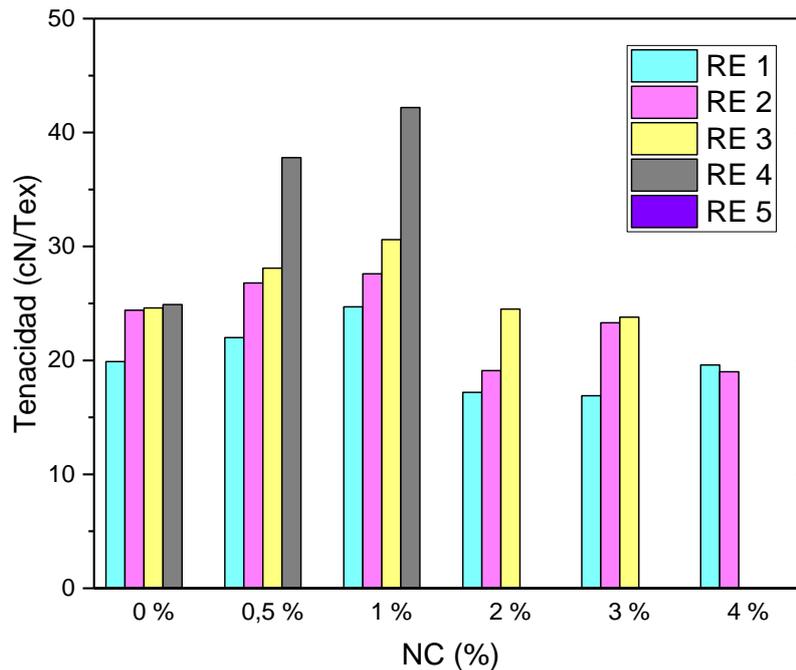


Figura IV-106 Relación entre tenacidad y relación de estiraje para diferentes concentraciones de NC

En la Figura IV-106 extraída de los resultados de la Tabla IV-36 se puede observar claramente la mejora de las propiedades mecánicas obtenidas (tenacidad) en función de la relación de estiraje utilizada en el procesado para diferentes formulaciones aditivadas con nanoarcillas. Los valores son óptimos para dosificaciones del 1% de nanoarcilla y fundamentalmente para relaciones de estiraje elevadas RE4=3,75 donde la tenacidad pasa de 24,9 a 42,1 cN/Tex con una mejora del 69,1%. Para relaciones de estiraje RE3=3,02 la tenacidad pasa de 24,9 a 37,8 que equivale a un 52,1% de mejora.

4.5. Caracterización mecánica y térmica de tejidos

Con el fin de poder evaluar el comportamiento de los hilos desarrollados, se ha llevado a cabo la preparación de tejidos de calada de cada uno de dichos hilos. Todos los tejidos se han fabricado en las mismas condiciones con el fin de poder comparar los resultados a partir de los hilos texturizados aditivados con diferentes cantidades de nanoarcilla, en la planta de tejeduría de calada disponible (ver apartado 2.5). Se han preparado un total de 6 tejidos utilizando la misma composición tanto en urdimbre como en trama. Dichas composiciones se corresponden con diferentes cantidades aditivadas de nanoarcilla (Blanco, 0,5, 1, 2, 3 y 4%), cuyos parámetros se muestran en la Tabla IV-38.

Tabla IV-38 Parámetros del proceso de tejeduría

Parámetro	Valor
Ligamento	Tafetán
Densidad de Urdimbre (hilos/cm)	24
Densidad de Trama (pasadas/cm)	20
Ancho Total (cm)	50
Título hilo urdimbre (dtex)	300
Título hilo trama (dtex)	300
Número de hilos plegador	1.200
Número de lizos	8
Tipo de pasado (Orden seguido)	--
Púa (mallas/cm)	12
Hilos/malla	2
Gramaje (g/m ²)	145



Figura IV-107 Ligamento utilizado

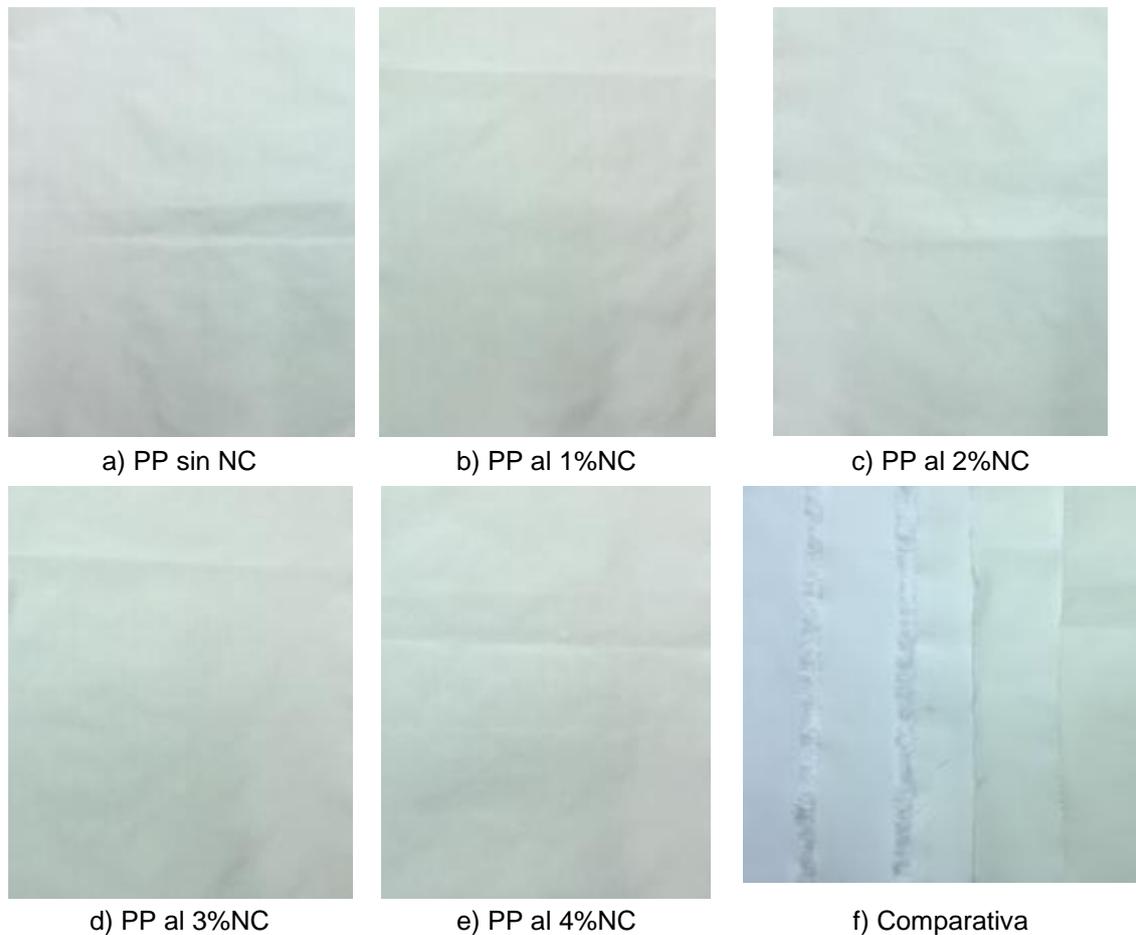


Figura IV-108 Tejidos obtenidos a partir de los hilos funcionalizados con NC a diferentes concentraciones

En la Figura IV-108 se muestran imágenes de los tejidos obtenidos con diferentes % de nanoarcillas. Cabe destacar la ligera coloración que presentan las muestras más acusadas a medida que se incrementa la cantidad de nanoarcilla en los hilos de partida como se puede apreciar en la Figura IV-108f).

4.5.1. Caracterización mecánica

Con el fin de poder comparar los tejidos obtenidos, se ha llevado a cabo su caracterización mecánica. Los ensayos realizados han sido los siguientes:

- Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura s/ UNE-EN ISO 13934-1:2013

- Resistencia a la abrasión s/ UNE-EN ISO 12947-2:1999/AC:2006
- Resistencia a la formación de pilling s/ UNE-EN ISO 12945-2:2001

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

Tabla IV-39 Resultados ensayo de tracción sobre tejidos

Referencia	Sentido	Fuerza Máxima* (N)	Alargamiento a fuerza máxima (%)
Tejido Blanco (RE4)	Urdimbre	747,5	42,7
	Trama	691,8	39,3
Tejido NC 0,5% (RE4)	Urdimbre	1.178,1	22,5
	Trama	1.058,0	16,8
Tejido NC 1% (RE4)	Urdimbre	1.416,6	19,3
	Trama	1.118,3	16,4
Tejido NC 2% (RE3)	Urdimbre	805,4	12,0
	Trama	656,3	9,2
Tejido NC 3% (RE3)	Urdimbre	917,7	24,6
	Trama	781,1	21,7
Tejido NC 4% (RE2)	Urdimbre	645,5	20,9
	Trama	505,3	15,4

*Valor medio de 5 probetas

En la Tabla IV-39 Resultados ensayo de tracción sobre tejidos se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización mecánica de los tejidos. Estos resultados muestran un incremento en la resistencia a la tracción significativa en ambas direcciones por el hecho de aditivar pequeñas cantidades de nanoarcilla en la formulación <2%. Conforme se ha comentado anteriormente, a medida que aumentamos la cantidad de nanoarcilla en la formulación resulta más complicada su procesabilidad en hilatura a la vez que se reducen las propiedades mecánicas. Este resultado es lógico si tenemos en cuenta que las relaciones de estiraje aplicadas en la fabricación de los diferentes hilos disminuye a medida que incrementamos la concentración de nanoarcilla en la formulación, pasando de relaciones de estiraje de 3,75 a 2,5. (Ver Tabla IV-34).

4.5.1.2. Resistencia a la abrasión

Tabla IV-40 Resultados ensayo de abrasión sobre tejidos

Referencia	Número de ciclos*				Valor medio
Tejido blanco	10.000	9.500	10.000	10.000	9.875
Tejido NC 0,5%	12.000	12.500	12.000	13.000	12.375
Tejido NC 1%	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000
Tejido NC 2%	16.500	17.000	16.000	17.000	16.625
Tejido NC 3%	17.000	18.000	18.000	18.000	17.750
Tejido NC 4%	18.000	18.500	18.000	19.000	18.375

*Ensayo detenido tras la rotura de dos hilos.

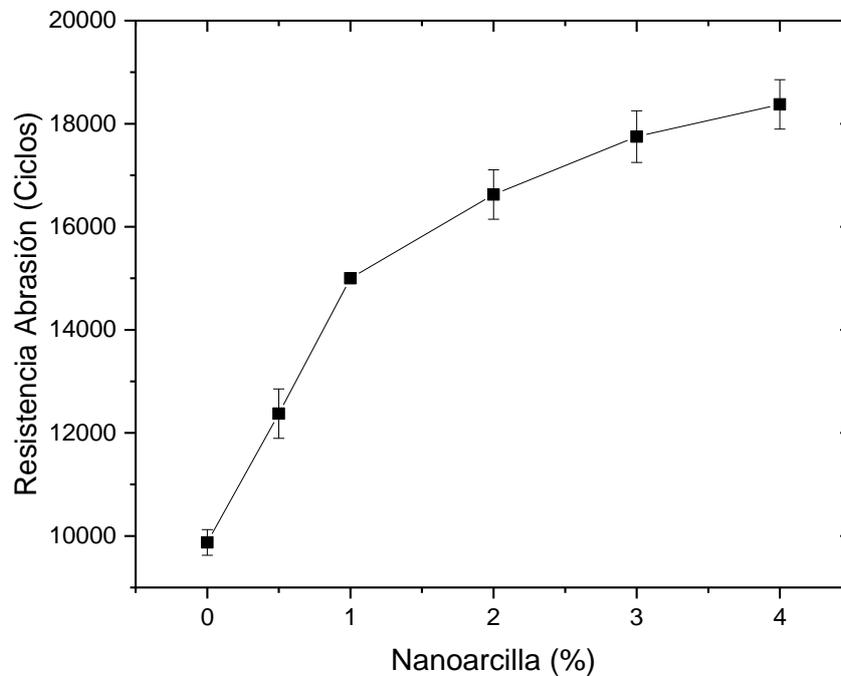


Figura IV-109. Evolución de la resistencia a la abrasión en función del porcentaje de NC.

En la Tabla IV-40 se muestran los resultados del ensayo de abrasión de los tejidos considerados. Dichos resultados evidencian una mejora en la resistencia a la abrasión a medida que incrementamos la concentración de nanoarcilla en la composición de los hilos. Cabe destacar que para valores del 1% de nanoarcilla el incremento es del 50%. Los valores de resistencia siguen mejorando a medida que aumentamos la concentración de nanoarcilla si bien en menor medida. Esta evolución se puede observar en la Figura IV-109.

4.5.1.3. Resistencia a la formación de pilling

Tabla IV-41 Resultados ensayo pilling

Referencia	Grado de Pilling						
	Ciclos	5.000	8.000	10.000	12.000	15.000	18.000
Tejido blanco		5	4	3-4*	--	--	--
Tejido NC 0,5%		5	4-5	4-5	4*	--	--
Tejido NC 1%		5	5	4-5	4-5	4-5*	--
Tejido NC 2%		5	5	5	4-5	4-5	--
Tejido NC 3%		5	5	5	4-5	4-5	4-5
Tejido NC 4%		5	5	5	4-5	4-5	4-5

*Formación de bolitas/pelusilla al final del ensayo. Valor óptimo 5; Valor mínimo 1

En la Tabla IV-41 se muestran los resultados del ensayo de Pilling sobre los tejidos considerados. El examen visual de las muestras ensayadas evidencia que con valores bajos de nanoarcilla (1%) se obtienen valores aceptables de resistencia a la formación del pilling, con una ligera formación de pelusilla en la superficie. Esta pelusilla superficial no es perceptible a concentraciones elevadas de nanoarcilla (3 y 4%).

Estos buenos resultados contrastan con los obtenidos para la muestra sin aditivo "tejido blanco" que evidencian una marcada presencia de pelusilla de diferentes tamaños y densidades en la superficie del tejido ensayado.

4.5.2. Caracterización térmica

Para evaluar las propiedades térmicas de los diferentes tejidos y poder comparar los resultados obtenidos, también se han llevado a cabo los siguientes ensayos:

- Determinación del Índice de oxígeno s/ UNE-EN ISO 4589-2: 2001/A1:2006
- Calor radiante s/ UNE-EN ISO 6942:2002
- Resistencia térmica s/ UNE-EN 31092:1996/A1:2013

Los resultados obtenidos se muestran en los siguientes apartados:

4.5.2.1. Determinación del índice de oxígeno

Una de las aplicaciones de las nanoarcillas como refuerzo de matrices poliméricas se basa en la mejora de las propiedades ignífugas de los materiales aditivados, empleando concentraciones relativamente altas de nanoarcilla en dichas formulaciones (6-8%). Para poder evaluar la mejora de propiedades de inflamabilidad, se ha llevado a cabo el ensayo sobre las dos muestras extremas (tejido blanco y tejido al 4% de NC).

Tabla IV-42 Resultados ensayos LOI

Ref^a	Tejido Blanco				
	Concentración de O ₂ (% v/v)	21	20	18	19 --
	Periodo de combustión (s)		50	49	112
	Longitud quemada (mm)		>50	<50	>50
	Respuesta "X" - "O"	X	X	O	X
Ref^a	Tejido NC 4%				
	Concentración de O ₂ (% v/v)	21	20	18	19 --
	Periodo de combustión (s)		160	30	>180
	Longitud quemada (mm)		>50	<50	<50
	Respuesta "X" - "O"	X	X	O	X

En la Tabla IV-42 se pueden observar los resultados de los ensayos LOI realizados a los tejidos. Estos resultados ponen de manifiesto que la incorporación de nanoarcilla a la matriz polimérica del polipropileno al 4% en forma de hilo y ensayado en forma de sustrato textil (tejido de calada), no producen ningún cambio significativo en los valores del índice límite de oxígeno (LOI) que se encuentran por debajo del 19% (v/v). La única diferencia entre ambas muestras se centra en que el periodo de combustión de la muestra con nanoarcilla (tejido al 4%) aumenta significativamente.

Dada la baja concentración de nanoarcilla (4%) en el tejido, se considera significativo el hecho de que se produzca una combustión más lenta frente a la del material inicial. A pesar de esto, el tejido aditivado al 4% no presenta un buen comportamiento al fuego ya que no se alcanzan valores de LOI >21% (v/v) manteniendo su inflamabilidad.

4.5.2.2. Calor radiante

Debido a la prácticamente nula diferencia en el valor del LOI obtenido en las muestras ensayadas, se ha decidido llevar a cabo el ensayo de calor radiante para evaluar sus propiedades de protección frente a una fuente de calor (radiante) sobre la muestra de tejido sin aditivo (blanco) y sobre aquella con la concentración más elevada de nanoarcilla en las fibras (tejido 4%).

Tabla IV-43 Resultados ensayo Calor Radiante

Flujo Incidente kW/m ²	Referencia	Factor de transferencia de calor	
		RHTI 12 (s)	RHTI 24 (s)
4.13	Tejido "Blanco"	21,6	44,3
	Tejido NC 4%	21,8	45,0
9.99	Tejido "Blanco"	10,2	19,6
	Tejido NC 4%	10,1	19,2
19.89	Tejido "Blanco"	5,6	10,4
	Tejido NC 4%	5,6	10,4

La Tabla IV-43 muestra los resultados del ensayo de calor radiante de los tejidos considerados. La radiación incidente se ha ido incrementando para poder comparar la evolución de los resultados en ambas muestras. Los resultados muestran que no existen diferencias significativas entre el comportamiento de ambos materiales ni siquiera en función del flujo incidente.

El ensayo se ha llevado a cabo utilizando valores bajos de flujo calorífico incidente al tratarse de tejidos livianos (145 g/m²), tratando de evitar la fusión del material para poder compararlos.

4.5.2.3. Resistencia térmica

También se ha llevado a cabo la medición de la resistencia térmica a la transferencia de calor conductivo mediante el ensayo de resistencia térmica (Rct) sobre textiles para cuantificar la capacidad de aislamiento térmico de dichas muestras.

Tabla IV-44 Resultados ensayo Rct

Referencia	Resistencia térmica Rct (m ² K/W)*
Tejido Blanco	0,0242
Tejido NC 0.5%	0,0278
Tejido NC 1%	0,0286
Tejido NC 2%	0,0292
Tejido NC 3%	0,0298
Tejido NC 4%	0,0301

*Valor promedio de 3 probetas

La Tabla IV-44 muestra los resultados que se han obtenido tras la realización del ensayo Rct. El incremento experimentado en los resultados sobre los diferentes tejidos conforme se incrementa la carga de nanoarcilla no se considera significativo si tenemos en cuenta que para poder clasificar tejidos según su resistencia térmica, el valor del Rct mínimo debe ser $> 0.06 \text{ m}^2\text{K/W}$. Si bien la diferencia entre la muestra sin nanoarcilla y aquellas con diferentes contenidos varía ligeramente (de 0,024 a 0,028), el incremento de nanoarcilla no produce una mejora significativa (de 0,028 a 0,030).

4.6. Conclusiones parciales.

En cuanto a los ensayos previos realizados cabe mencionar que el análisis reológico sugiere incrementar las temperaturas de procesado para aquellas formulaciones que contienen nanoarcilla para poder mantener las condiciones de procesado lo más estables posibles (presiones, temperaturas y velocidades), así como los parámetros mecánicos de los hilos (título, tenacidad y alargamiento).

El hecho de que las diferentes formulaciones incorporen un estabilizante de proceso permite aumentar la temperatura de trabajo hasta los $245 \text{ }^\circ\text{C}$ sin riesgo de degradación del polímero.

Las presiones de trabajo en la extrusora y en el cabezal de hilatura se mantienen estables a lo largo del tiempo lo que evidencia que no se generan sobrepresiones en el sistema por colmatación de los sistemas de filtración presentes en el cabezal.

Para cohesionar de forma uniforme los filamentos que conforman los diferentes hilos, en aquellas formulaciones que contienen diferentes cantidades de nanoarcilla es necesario aumentar la cantidad de aceite de ensimaje a aplicar (en ratios máximos del 20%) lo que supone un contenido en materia activa sobre peso de fibra que se sitúan en el 1,5% frente al 1,2% habitual en las fibras de polipropileno sin aditivos.

Para poder optimizar las propiedades de los diferentes hilos fabricados ha sido necesario trabajar con 4 relaciones de estiraje diferentes.

Los hilos obtenidos presentan una ligera tonalidad amarillenta más acusada a medida que aumentamos la concentración de nanoarcilla en la formulación. Esto no se considera un impedimento dado que es posible adicionar pigmentos en masa a las diferentes formulaciones para conferir a los hilos de diferentes tonalidades minimizando dicho efecto.

El proceso de texturizado modifica ligeramente los parámetros mecánicos de los hilos inicialmente producidos, aumentando ligeramente sus títulos y reduciendo mínimamente los valores de tenacidad, sin que tenga una influencia significativa sobre dichas propiedades ya que todas ellas se ven afectadas por igual.

La cantidad de nanoarcilla presente en la formulación no afecta negativamente a su procesabilidad en forma de filamento continuo, aunque sí que influye en las relaciones de estiraje que son capaces de soportar. A medida que aumenta la cantidad de nanoarcilla se reduce la relación de estiraje máxima y consecuentemente se reduce la tenacidad máxima del hilo. Esto se evidencia claramente para concentraciones de nanoarcilla mayores al 2%.

Los resultados de la caracterización de los hilos obtenidos muestran que la tenacidad de los hilos aumenta significativamente (hasta valores mayores al 50%) para concentraciones de nanoarcilla por debajo del 2%.

De la caracterización mecánica de los tejidos de calada cabe mencionar la mejora en cuanto a los parámetros de resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y a la formación del pilling. Esto es evidente en aquellas muestras cuya concentración de nanoarcilla es menor al 2% (en el caso de las propiedades a tracción en ambas direcciones, urdimbre y trama). La resistencia a la abrasión aumenta con la concentración de nanoarcilla en las estructuras textiles, si bien este cambio es mucho más acusado para concentraciones por debajo del 2% de nanoarcilla.

En cuanto a las propiedades térmicas, no se observa ninguna mejora significativa por el hecho de adicionar nanoarcilla a diferentes concentraciones. Esto contrasta con lo inicialmente esperado de la caracterización macroscópica de los compuestos estudiados y de la bibliografía consultada si bien en estos casos la dosificación de nanoarcilla empleada en la matriz de polipropileno oscila en valores entre el 6 y el 8%, inalcanzables como se ha demostrado para el proceso de hilatura por fusión debido a la presencia de un exceso de carga inorgánica frente a la matriz termoplástica que impide su procesado (estirar y orientar las cadenas moleculares para obtener hilos de calidad).

V. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- Desde un punto de vista general y de acuerdo con el objetivo principal de la investigación, el trabajo ha permitido desarrollar mezclas de PP:MAH:NC con el fin de incrementar sus prestaciones.
- Estas mezclas muestran un buen equilibrio en sus propiedades entre las que destacan una correcta intercalación y exfoliación con tal de ajustarse a los requisitos de procesabilidad (hilatura por fusión)
- Las propiedades mecánicas de las mezclas mejoran sus prestaciones en forma de estructuras textiles, manteniendo la estabilidad térmica de las mismas.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

Respecto a las condiciones óptimas de mezclado

Los resultados obtenidos tras la caracterización térmica de las muestras tanto mediante procesos de oxidación (DSC en aire) como en condiciones de altas temperaturas (TGA en N₂), muestran de forma clara indicios de degradación en el material sufridos durante la extrusión de las mezclas en diferentes equipos.

Esta degradación viene expresada en una disminución de la estabilidad térmica del material y previsiblemente acompañada por una reducción de prestaciones en general, más todavía cuando el material se va a someter a un proceso posterior de extrusión-hilado y estirado.

Para evitar los procesos de oxidación pueden tenerse en cuenta las siguientes recomendaciones de cara al procesado.

- La temperatura de la masa fundida de polipropileno nunca debe superar la temperatura de inicio de la degradación (en torno a 210 °C).
- Las velocidades de extrusión deben reducirse a valores en torno a 150-250 rpm ya que, en estas condiciones el calor generado durante el mezclado del material no provoca un sobrecalentamiento significativo.
- Las altas velocidades de giro promueven tiempos de permanencia cortos (alta productividad) pero no abren la estructura de los planos basales de la montmorillonita, de tal manera que no se consigue el efecto de refuerzo y

estabilizador de la nanoarcilla. Además, las altas cizallas producen un efecto de fricción interno que provoca un importante sobrecalentamiento en el material que induce niveles elevados de degradación muy elevados.

- El empleo de bajas velocidades de giro, provoca un tiempo de permanencia del material en máquina superior, aspecto que provoca una ligera degradación en el material; no obstante, estas velocidades de giro permiten la apertura de la estructura de la nanoarcilla para los procesos de intercalación y exfoliación necesarios para estabilizar el material y mejorar su rendimiento mecánico.

Cualquier sistema de mezclado co-rotante que permita trabajar con un control de temperaturas en diferentes tramos (al menos 5 tramos) con sondas térmicas para asegurar la medida de los valores de temperatura de la masa fundida y además permita trabajar a bajas velocidades de giro (entre 100- 400 rpm), es un buen sistema para conseguir un buen mezclado de las nanoarcillas en la matriz de polipropileno compatibilizada.

La utilización de velocidades bajas en el proceso de extrusión produce una apertura del plano basal que permite que se intercale la nanoarcilla. Velocidades por debajo de 300 rpm logran abrir de forma efectiva los planos basales consiguiendo que se llegue a producir intercalación. La intensidad de esta intercalación varía con la velocidad de giro del husillo. Velocidades demasiado bajas (100 rpm) no consiguen tampoco una buena apertura de las galerías de la nanoarcilla. El rango más adecuado parece encontrarse en torno a los 150-250 rpm.

Porcentajes elevados de nanoarcilla, 4%, dificultan la intercalación-exfoliación, apareciendo unos agregados realmente grandes, observados prácticamente a nivel macroscópico.

De forma general podemos concluir que la velocidad de giro del husillo en el sistema de extrusión es un parámetro de vital importancia para asegurar una buena intercalación de la nanoarcilla y el polímero matriz, así como conseguir ciertos niveles de exfoliación. Las velocidades de giro en torno a 200-300 rpm ofrecen buenos resultados en tanto en cuanto permiten aumentar la distancia entre los planos basales de la nanoarcilla hasta un 25 %.

La incorporación de antioxidantes es determinante en el aumento de la estabilidad térmica del material y la temperatura de inicio de degradación del material. Mayores porcentajes de antioxidante aumentan la temperatura de inicio de degradación. Se consiguen aumentos de hasta 35 °C, con dosificaciones bajas (0,2%).

La influencia del perfil de temperaturas, sin embargo, es mucho menos significativa, puesto que incluso las diferencias observadas no han sido importantes. Cabe destacar

que se han conseguido mejoras térmicas, en cuando a oxidación se refiere, mucho mayor de lo que se conseguía mediante la incorporación de nanoarcillas.

En cuanto a la estabilidad térmica del material a altas temperaturas, podemos decir que no experimenta variación importante mediante la incorporación de antioxidantes, mostrando en todos los casos unos resultados muy similares.

Respecto a la cantidad de agente compatibilizante

El incremento de la cantidad de agente compatibilizador MAH (anhídrido maleico) lleva asociado un incremento de la temperatura de inicio de degradación del polímero.

La microscopía electrónica de transmisión nos indica que a medida que aumenta la cantidad de MAH, la dispersión y la intercalación/exfoliación de las nanoarcillas en la matriz polimérica es mayor.

Se ha observado que las propiedades mecánicas aumentan con la incorporación de nanoarcillas en el seno de la matriz polimérica.

La influencia del ratio entre el compatibilizante MAH también tiene una importancia determinante, puesto que se establecen de forma más intensa las interacciones entre la matriz polimérica y la fase orgánica de la montmorillonita modificada.

En los resultados de los ensayos de tracción se obtienen los mejores resultados en cuanto a tensión de rotura y módulo elástico con un ratio de MAH:NC de 3:1. Con ratios inferiores también se produce la mejora en las propiedades, pero de magnitudes menos significativas.

Sin embargo, y como es lógico, el incremento en el módulo elástico del material va ligado a una pérdida de propiedades dúctiles como el alargamiento a la rotura, que disminuye de manera ciertamente notable.

También es destacable el notable incremento que se produce en la estabilidad térmica a altas temperaturas (temperatura de reblandecimiento VICAT). Se aumenta considerablemente la temperatura VICAT desde cerca de 96 °C del polímero virgen hasta unos 102°C para ratios de compatibilizante:NC de 3:1 y 4:1.

Podemos concluir que la mayor exfoliación en la estructura de la organoarcilla también tiene que ver con el del incremento de las propiedades mecánicas resistentes.

Respecto a la cantidad de nanoarcilla

El estudio mediante difracción de rayos X revela que con porcentajes del 1 al 3% tenemos una distancia interplanar que garantiza una buena intercalación y en algunos casos, la ausencia total de pico revela la presencia de exfoliación.

Las imágenes TEM revelan como porcentajes del 2 y 3% muestran una muy buena dispersión en el seno de la matriz polimérica, apareciendo zonas totalmente exfoliadas.

En cuanto a las características mecánicas del material, se produce en prácticamente todas ellas un máximo, en cantidades intermedias de nanoarcilla en torno al 2%, produciéndose seguidamente un descenso en las mismas.

Podemos concluir que la cantidad ideal para las mezclas de polipropileno-nanoarcilla está en el rango de 1,5 a 2%.

Respecto al proceso de hilatura de hilos multifilamento

La incorporación de nanoarcilla modifica el comportamiento reológico de la formulación. La reología capilar define las condiciones de temperatura y cizalla óptimas para garantizar el flujo correcto del polímero durante el proceso de extrusión.

Para concentraciones elevadas de nanoarcilla es necesario incrementar la temperatura de trabajo, tanto en la extrusora para su correcto mezclado, como en el cabezal de hilatura para regular la presión y la velocidad de trabajo equiparando en todos los casos el índice de fluidez de la formulación.

En ningún caso ha sido necesario alcanzar valores de temperatura que comprometan la estabilidad térmica del material. La incorporación de antioxidantes/estabilizantes de proceso hace posible su procesado con garantías.

La configuración del cabezal de hilatura en cuanto a número de filamentos, diámetro del orificio y relación L/D no ha requerido de ninguna modificación al incrementar la concentración de nanoarcilla.

La cantidad de aceite de ensimaje requerida para cohesionar los filamentos que forman el hilo multifilamento se ha tenido que incrementar a medida que la cantidad de nanoarcilla era mayor en la formulación.

Se ha trabajado con diferentes relaciones de estiraje para evaluar las propiedades mecánicas de los hilos obtenidos. Para ello ha sido necesario optimizar los parámetros de velocidad y temperatura en los diferentes godets que forman la estación de estiraje.

Para poder obtener resultados comparativos, la velocidad de bobinado se ha mantenido constante.

Respecto a las propiedades mecánicas de hilos y tejidos

La cantidad de nanoarcilla presente en la formulación no afecta negativamente a su procesabilidad. Sin embargo a medida que aumenta la cantidad de nanoarcilla presente en el hilo se reduce la relación de estiraje máxima procesable y consecuentemente se reduce la tenacidad máxima del hilo. Esto se evidencia claramente para concentraciones de nanoarcilla mayores al 2%.

Los resultados de la caracterización de los hilos obtenidos muestran que la tenacidad de los hilos aumenta significativamente (hasta valores mayores al 50%) para concentraciones de nanoarcilla por debajo del 2%.

De la caracterización mecánica de los tejidos de calada cabe mencionar la mejora en cuanto a los parámetros de resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y a la formación del pilling. Esto es evidente en aquellas muestras cuya concentración de nanoarcilla es menor al 2%.

En cuanto a las propiedades térmicas, no se observan mejoras significativas por el hecho de adicionar nanoarcilla a diferentes concentraciones sobre la matriz de polipropileno en forma de fibras y estructuras textiles.

VI. LINEAS DE TRABAJO FUTURAS

La investigación realizada en este trabajo ha permitido obtener resultados satisfactorios, derivados de la consecución con éxito de formulaciones PP/MAH/NC para aplicaciones en el sector textil mediante la obtención de hilos multifilamento orientados. Sin embargo de los diferentes resultados obtenidos, se desprenden algunas líneas de trabajo futuro interesantes, con el fin de analizar aspectos no tratados en esta investigación pero que pueden aportar información importante referente a la aplicabilidad de las mezclas PP/MAH/NC en el sector textil. Los aspectos más interesantes se muestran a continuación:

Análisis del polipropileno de partida en función de su aplicación final

Dado que el estudio se ha centrado en un material de partida con aplicabilidad en el sector de la hilatura de hilos multifilamento, es interesante desarrollar una investigación referente a la incidencia del grado de PP, con el fin de tratar de evaluar su procesabilidad en otros sectores como la hilatura de hilos monofilamento, la obtención de rafia en forma de cinta plana y la obtención de telas no tejidas por los procesos spunbond y meltblown.

Para ello sería necesario cuantificar la influencia del uso de polímeros de PP con MFI con valores entre 0,5 y 1200 g/10min en las propiedades reológicas de las formulaciones y en sus propiedades mecánicas y térmicas finales.

Estudio de las posibilidades de mejorar las propiedades térmicas

La hilatura por fusión de hilos monofilamento (mayores diámetros) permite incorporar dosis más elevadas de NC (5-10%) lo que sugiere poder llegar a obtener una mejora de las propiedades ignífugas de los hilados obtenidos.

Estudio del empleo de nuevos aditivos

La posibilidad de estudiar la influencia de nuevos compatibilizantes que permitan mejorar la intercalación y exfoliación de la nanoarcilla o el estudio de la influencia del uso de nuevas nanoarcillas modificadas, permitiría analizar su viabilidad para mejorar las propiedades finales de las fibras obtenidas.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

-
- [1] Goretex. "Gore Workwear, GoreTex Technology."
- [2] Ciba. "Ciba Speciality Chemical silver-based antimicrobials."
- [3] Toray. "Nanofibers, Highly Moisture Absorptive Nylon Filament."
- [4] Teijin. "Nanofront Teijin nanofiber."
- [5] University, T. and College, T. (2003). "Super-tough carbon-nanotube fibres." *Nature*, 423, 1.
- [6] Liu, Y. and Kumar, S. (2014). "Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review." *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6 (9), 6069-6087.
- [7] inc, G. S. "Nanotechnology Division."
- [8] Nanophase. "Nanoparticles for textiles."
- [9] "Nanotex Technologies."
- [10] Nano-X. "Customised materials in the field of chemical nanotechnology with multi-functional properties."
- [11] Schoeller. "Innovative textiles."
- [12] Zhao, W., Elmozughi, A. F., Oztekin, A. and Neti, S. (2013). "Heat transfer analysis of encapsulated phase change material for thermal energy storage." *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 63, 323-335.
- [13] Chu, K., Moon, C., Lee, S., Hwang, J., Chu, K. M., Moon, C. Y., Lee, S. H. and Hwang, J. S. "Solder composite comprises for electronic packages metal-based solder matrix, capsule dispersed in solder matrix, self-healing material which is encapsulated in capsule, and electrically conductive intermetallic compound." Samsung Electronics Co Ltd.
- [14] Alam, F., Kumar, A., Patel, A. K., Sharma, R. K. and Balani, K. (2015). "Processing, Characterization and Fretting Wear of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene Biopolymer Nanocomposite." *Jom*, 67 (4), 688-701.
- [15] Toshniwal, L., Fan, Q. and Ugbolue, S. C. (2007). "Dyeable polypropylene fibers via nanotechnology." *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (1), 706-711.
- [16] Hu, X. L., Liu, S., Zhou, G. Y., Huang, Y. B., Xie, Z. G. and Jing, X. B. (2014). "Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications." *Journal of Controlled Release*, 185, 12-21.
- [17] Davulcu, A. and Dogan, M. (2014). "Production of Dyeable Polypropylene Fiber Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes via Melt Spinning." *Fibers and Polymers*, 15 (11), 2370-2375.
- [18] Svoboda, P., Zeng, C., Wang, H., Lee, L. J. and Tomasko, D. L. (2002). "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1562-1570.
- [19] Sacchi, M. C., Tritto, I. and Locatelli, P. (1991). "Stereochemical investigation of the effect of Lewis bases in heterogeneous Ziegler-Natta initiator systems." *Progress in Polymer Science*, 16, 331-360.
- [20] Zambelli, A., Locatelli, P., Sacchi, M. and Tritto, I. (1982). "Isotactic polymerization of propene: stereoregularity of the insertion of the first monomer unit as a fingerprint of the catalytic active site." *Macromolecules*.
- [21] Zambelli, A., Longo, P., Pellicchia, C. and Grassi, A. (1987). ".beta.-Hydrogen abstraction and regiospecific insertion in syndiotactic polymerization of styrene." *Macromolecules*, 20, 2035-2037.
- [22] Pino, P. and Mülhaupt, R. (1980). "Stereospecific Polymerization of Propylene: An Outlook 25 Years after Its Discovery." *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19, 857-875.
- [23] Kakugo, M., Miyatake, T., Naito, Y. and Mizunuma, K. (1988). "Microtacticity distribution of polypropylenes prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts." *Macromolecules*.
- [24] Kioka, M., Makio, H., Mizuno, A. and Kashiwa, N. (1994). "Tacticity distribution of polypropylene prepared by MgCl₂-supported titanium catalyst." *Polymer*, 35, 580-583.
- [25] Keii, T., Doi, Y., Suzuki, E., Tamura, M., Murata, M. and Soga, K. (1984). "Propene polymerization with a magnesium chloride-supported Ziegler catalyst, 2. Molecular weight distribution." *Die Makromolekulare Chemie*, 185, 1537-1557.

- [26] Warzelhan, V., Burger, T. and Stein, D. (1982). "Über die bestimmung der zahl polymerisationsaktiver zentren von ziegler-natta-katalysatoren. Eine modifizierte methode mit ¹⁴C-markierten kohlenstoffoxiden." *Die Makromolekulare ...*
- [27] Ziegler, K. (1953). "High molecular polyethylenes." *Belgian Patent 533,362*, 362.
- [28] Montecatini, C. (1963). "Print-out compositions for photographic purposes."
- [29] Sinn, H. W., Kaminsky, W. O., Vollmer, H. J. C. and Woldt, R. O. (1983). "Preparing ethylene polymers using Ziegler catalyst comprising cyclodienyl compound of zirconium." *U.S. Patent 4,404,344*.
- [30] Ewen, J. A. (1984). "Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts." *J. Am. Chem. Soc.*, 6355.
- [31] Ewen, J. A. (1985). "Isotactic-stereoblock polymers of alpha-olefins and process for producing the same." *U.S. Patent 4,522,982*.
- [32] Kaminsky, W., Hahnsen, H., Kulper, H. and Woldt, R. O. (1985). "Process for the preparation of polyolefins." *U.S. Patent 4,542,199*.
- [33] Kaminsky, W., Kulper, K., Brintzinger, H. H. and Wild, F. R. W. P. (1985). "Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst." *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24, 507-508.
- [34] Ewen, J. A., Jones, R. L. and Razavi, A. (1988). "Syndiospecific propylene polymerizations with group IVB metallocenes." *J. Am. Chem. Soc.*, 6255.
- [35] Albizzati, E., Barbe, P. C., Noristi, L., Scordamaglia, R. and Morini, G. (1990). "Components and catalysts for the polymerization of olefins." *U.S. Patent 4,971,937*.
- [36] Giardollo, M. A., Eisen, M. S. and Marks, T. J. e. a. (1995). *J. Am. Chem. Soc.* (117), 12114.
- [37] Carlsson, D. J., Garton, A. and Wiles, D. M. (1977). "The Weatherability of polypropylene monofilaments. Effect of fiber production conditions." *J. Appl. Polym. Sci.* (21), 2963-2978.
- [38] Garton, A., Carlsson, D. J., Sturgeon, P. Z. and Wiles, D. M. (1977). "The Photo-Oxidation of Polypropylene Monofilaments : Part III: Effects of Filament Morphology." *Text. Res. J.*, 42.
- [39] Blais, P., Carlsson, D. J., Clark, F. R. S., Sturgeon, P. Z. and Wiles, D. M. (1976). "The photo-oxidation of polypropylene monofilaments Part 2: Physical Changes and Microstructure." *Text. Res. J.*, 641.
- [40] Metk, W. H. and Iverson, R. L. (1976). "Modern Plastics Encyclopedia." *McGraw-Hill*.
- [41] Horsey, D. W., Andrews, S. M., Davis, L. H., Gray, R. E., Gupta, A., Hein, B. V., Puglisi, J. S., Ravichandran, R., Shields, P. and Srinivasan, R. (2003). "Flame retardant compositions." *U.S. Patent 6,599,963*.
- [42] (2005). "Alberie Corp."
- [43] McLaughlin, K. M., Townsend, E. B. and DiNardo, V. M. (2004). "Stabilization system for improving the melt viscosity of polypropylene during melt processing." *U.S. Patent 6,787,006*.
- [44] SHORE, J. (2008). "The Coloration of Polypropylene." *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 6, 7-12.
- [45] Yu, C., Xushan, G., Yan, T. and Fei, Y. (2000). "STUDY ON DRAW CONDITIONS OF SELF-ELONGATION FILAMENT." ... *SYNTHETIC FIBER INDUSTRY*.
- [46] Zhang, X., Yoon, S. C., Lim, J. G. and Lee, Y. S. (2004). "Supported catalyst for producing syndiotactic styrenic polymer with high productivity and significantly reduced reactor fouling." *U.S. Patent 6,828,270*.
- [47] Dominguez, R. J. G., Henkee, C. S., Crawford, W. C., Cummings, G. W., Hess, K. J., Clark, R. J. and Evans, R. K. (2000). "Dyeable polyolefin containing polyetheramine modified functionalized polyolefin." *U.S. Patent 6,127,480*.
- [48] Lewin, M. and Guttmann, H. (1978). "Method of improving the sorption capacity of polymers." *U.S. Patent 4,066,387*.
- [49] Chen, J., Wang, G., Zeng, X., Zhao, H., Cao, J. D., Yun, J. and Tan, C. K. (2004). "Toughening of polypropylene-ethylene copolymer with nanosized CaCO₃ and styrene-butadiene-styrene." *J. Appl. Polym. Sci.*, 94 (2), 796 - 802.
- [50] Camino, C., Costa, L. and Trossareli, L. (1982). "Handbook of Fiber Chemistry", 4.
- [51] Schick, M. J. (1980). "Friction and Lubrication of Synthetic Fibers: Part VII: Effect of Guide Temperature." *Textile Research Journal*, 50, 675-681.
- [52] Cook. "Handbook of Textile Fibres - Man-Made Fibers", 2.

- [53] Zhang, Y. P., Liu, W. C., Shao, W. Y. and Yang, Y. (2013). "Experimental study on water permittivity of woven polypropylene geotextile under tension." *Geotextiles and Geomembranes*, 37, 10-15.
- [54] Chen, K., Chen, Z. and Wu, Z. (2013). "Acid and alkali resistant high strength polypropylene geotextile comprises two to three polypropylene non-woven fabric layers, glass fiber layer, and two to three polypropylene non-woven fabric layers orderly overlapped." JIANGSU DINGTAI ENG MATERIAL CO LTD (JIAN-Non-standard).
- [55] Vandenbossche, M., Jimenez, M., Casette, M., Bellayer, S., Beaurain, A., Bourbigot, S. and Traisnel, M. (2013). "Chitosan-grafted nonwoven geotextile for heavy metals sorption in sediments." *Reactive & Functional Polymers*, 73 (1), 53-59.
- [56] Lee, S. J., Choi, T. J., Kang, J. W., Park, W. Y., Jang, I. Y. and Won, J. P. (2013). "Manufacture and Properties of a Structural Synthetic Polymer Fiber-Containing Nanoclay for Concrete Reinforcement." *Polymer Composites*, 34 (10), 1698-1709.
- [57] Davies, S. (1988). "Textile Horizons".
- [58] Strawhecker, K. E. and Manias, E. (2000). "Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na + Montmorillonite Nanocomposites." *Chemistry of Materials*, 12, 2943-2949.
- [59] Xu, R., Manias, E., Snyder, A. and Runt, J. (2001). "New biomedical poly (urethane urea)-layered silicate nanocomposites." *Macromolecules*.
- [60] Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials." *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28, 1-63.
- [61] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. (1993). "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 2493-2498.
- [62] Wang, M. and Pinnavaia, T. (1994). "Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin." *Chemistry of Materials*.
- [63] Vaia, R., Ishii, H. and Giannelis, E. (1993). "Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates." *Chemistry of Materials*.
- [64] Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P. (1995). "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 1047-1057.
- [65] Biasci, L., Aglietto, M., Ruggeri, G. and Ciardelli, F. (1994). "Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations." *Polymer*, 35, 3296-3304.
- [66] Fukumori, K., Usuki, A., Sato, N., Okada, A. and Kurauchi, T. (1991). "Polymer-clay nanocomposites." *Proceedings Of The 2nd Japan International SAMPE Symposium*, 89.
- [67] Furuichi, N., Kurokawa, Y., Fujita, K., Oya, A., Yasuda, H. and Kiso, M. (1996). "Preparation and properties of polypropylene reinforced by smectite." *Journal of Materials Science*, 31, 4307-4310.
- [68] Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A. (1998). "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer." *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87-92.
- [69] Cheng, H. K. F., Sahoo, N. G., Lu, X. H. and Li, L. (2012). "Thermal kinetics of montmorillonite nanoclay/maleic anhydride-modified polypropylene nanocomposites." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (1), 17-25.
- [70] Cho, J. W., Logsdon, J., Omachinski, S., Qian, G., Lan, T., Womer, T. W. and Smith, W. S. "Nanocomposites: A Single Screw Mixing Study Of Nanoclay-filled Polypropylene." *Society of Plastic Engineers*, 5.
- [71] Kaempfer, D., Thomann, R. and Mülhaupt, R. (2002). "Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles." *Polymer*.
- [72] Gonzalez, L., Lafleur, P., Lozano, T., Morales, A. B., Garcia, R., Angeles, M., Rodriguez, F. and Sanchez, S. (2014). "Mechanical and thermal properties of polypropylene/montmorillonite nanocomposites using stearic acid as both an interface and a clay surface modifier." *Polymer Composites*, 35 (1), 1-9.

- [73] Hricová, M., Ujhelyiová, A. and Janicki, J. (2013). "Structure, Thermal and Mechanical Properties of PP/Organoclay Composite Fibres." *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 21 (1), 97.
- [74] Theng, B. (1974). "The Chemistry of Clay-Organic Reactions." *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*.
- [75] Theng, B. K. G. (1979). "Formation And Properties Of Clay-Polymer Complexes." *Elsevier*.
- [76] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. (1993). "Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 983-986.
- [77] Manias, E., Touny, A. and Wu, L. (2001). "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties." *Chemistry of*
- [78] Jimenez, G., Ogata, N., Kawai, H. and Ogihara, T. (1997). "Structure and thermal/mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)-clay blend." *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 2211-2220.
- [79] Ogata, N., Jimenez, G., Kawai, H. and Ogihara, T. (1997). "Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35, 389-396.
- [80] Ogata, N., Kawakage, S. and Ogihara, T. (1997). "Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent." *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 573-581.
- [81] Akelah, A. and Moet, A. (1996). "Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers." *Journal of Materials Science*, 31, 3589-3596.
- [82] Tudor, J., Willington, L., O'Hare, D. and Royan, B. (1996). "Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerisation catalysts." *Chemical Communications*.
- [83] Burnside, S. S. and Giannelis, E. P. (1995). "Chemistry Of Materials".
- [84] Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J. and Giannelis, E. P. (1996). "Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites." *Chemistry of*
- [85] Alexandre, M., Dubois, P., Sun, T., Garces, J. M. and Jérôme, R. (2002). "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: Synthesis and mechanical properties." *Polymer*, 2123.
- [86] Wolf, D., Fuchs, A., Wagenknecht, U., Kretzschmar, B., Jehnichen, D. and Häussler, L. (1999). "Proceedings Of The Eurofiller 99." 6.
- [87] Majeed, K., Hassan, A. and Bakar, A. A. (2014). "Influence of maleic anhydride-grafted polyethylene compatibiliser on the tensile, oxygen barrier and thermal properties of rice husk and nanoclay-filled low-density polyethylene composite films." *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 30 (2), 120-140.
- [88] Kim, K.-N., Kimm, H. and Lee, J.-W. (2001). "Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites." *Polymer Engineering & Science*, 41, 1963-1969.
- [89] Zhu, J., Uhl, F., Morgan, A. and Wilkie, C. (2001). "Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability." *Chemistry of Materials*.
- [90] Százdí, L., Pukánszky, B. and Földes, E. (2005). "Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites." *Polymer*, 46, 8001-8010.
- [91] Wang, Y., Chen, F.-B. and Wu, K.-C. (2005). "Effect of the molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1667-1680.
- [92] Lertwimolnun, W. and Vergnes, B. (2005). "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix." *Polymer*, 46, 3462-3471.
- [93] Kawasumi, K., Mizutani, Y., Yokomuro, K. and Takeuchi, Y. (1997). "[Induction of passive cutaneous anaphylaxis by oral administration of antigen]." *Nihon Ika Daigaku Zasshi*, 64 (3), 225-31.

- [94] Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R. and Mülhaupt, R. (2000). "Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification." *Macromolecular Materials and Engineering*, 275, 8-17.
- [95] Yazdani-Pedram, M. (1998). "Modification of poly (propylene) through grafting with dimethyl itaconate in solution." ... *Chemistry and Physics*.
- [96] Yazdani-Pedram, M., Vega, H. and Quijada, R. (2001). "Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid." *Polymer*.
- [97] Moncada, E., Quijada, R., Lieberwirth, I. and Yazdani-Pedram, M. (2006). "Use of PP Grafted with Itaconic Acid As a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposite." *Macromol Chem Phys* (207), 1376-1386.

VIII. APENDICES

Listado Figuras

Figura I-1 Esquema básico de obtención de polipropileno por polimerización de propileno.....	22
Figura I-2 Esquema del polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico	23
Figura I-3 Polimerización del polipropileno (Iniciación, crecimiento y finalización).	24
Figura I-4 Polimerización del polipropileno. (Etapas de transferencia).....	25
Figura I-5 Producción mundial de fibras sintéticas por regiones	42
Figura I-6 Producción de fibras sintéticas en Europa (2013). Fuente CIRFS (European Man Made Fibres Association)	42
Figura I-7 Estructura cristalina de la Montmorillonita (MMT).	44
Figura I-8 Anhídrido maleico injertado sobre polipropileno para facilitar	48
Figura I-9 Forma de actuar del MAH sobre la nanoarcilla	49
Figura I-10 Representación esquemática de diferentes estados de.....	51
Figura I-11 Esquema de la reacción de injerto del ácido itacónico en PP.....	51
Figura I-12 Interacción de la superficie de la arcilla con los grupos polares del compatibilizante (matriz de PP).....	52
Figura I-13 Monómeros de injerto utilizados	52
Figura I-14 Diagrama simplificado del proceso de hilatura por fusión.	53
Figura III-1. Fórmula química del modificante orgánico de la nanoarcilla.....	74
Figura III-2 Formula química compatibilizante	75
Figura III-3 Vista general de la extrusora de doble tornillo co-rotante	78
Figura III-4 Planta piloto de hilatura por fusión	83
Figura III-5 Esquema general del proceso de hilatura por fusión	84
Figura III-6 Procesos de texturizado por jet de aire (simple, paralelo y efecto-core)	85
Figura III-7 Máquina de texturizado por aire (SSM)	86
Figura III-8 Configuración para hilos POY	87
Figura III-9 Jet radial (Heberlein).....	87
Figura III-10 Esquema máquina texturizado	88
Figura III-11 Encoladora SS565.....	89
Figura III-12 Urdidor Mini warper SW550.....	90
Figura III-13 Telar Evergreen SL 8900.....	90
Figura III-14 Representación esquemática de la interacción de rayos X con los átomos superficiales.....	96
Figura III-15 Representación esquemática de la formación de interferencias constructivas y destructivas	97

Figura III-16 Representación esquemática genérica de una curva de tracción.....	100
Figura III-17. Equipo para la realización del ensayo de abrasión y pilling.	103
Figura III-18 Esquema del penetrador empleado en la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST).....	104
Figura III-19 Dinamómetro INSTRON mod 3343.....	106
Figura III-20. Vista del reómetro capilar CEAST	108
Figura III-21. Equipo para el ensayo del índice límite de oxígeno.	109
Figura III-22. Equipo para el ensayo de calor radiante.	110
Figura III-23. Equipo para la realización del ensayo de resistencia térmica.....	110
Figura IV-1 Curva calorimétrica de PP virgen; transiciones térmicas más relevantes	115
Figura IV-2 Curvas calorimétricas de la nanoarcilla (Cloisite 20A) y copolímero de polipropileno y anhídrido maleico (MAH).....	117
Figura IV-3 Curva calorimétrica de la mezcla de PP con un 2% de MAH como agente compatibilizante.....	118
Figura IV-4 Curvas calorimétricas de diferentes mezclas de polipropileno con nanoarcilla modificada al 2% y 4% a diferentes velocidades.....	119
Figura IV-5 Curva termogravimétrica (TGA) para PP virgen	121
Figura IV-6 Curvas termogravimétricas (TGA) de la nanoarcilla (Cloisite 20A) y copolímero de polipropileno con anhídrido maleico (MAH)	122
Figura IV-7 Curva termogravimétrica (TGA) para mezclas de PP con un 2% en peso de agente compatibilizante (MAH)	123
Figura IV-8 Curvas termogravimétricas (TGA) de diferentes mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas	123
Figura IV-9 Curvas calorimétricas DSC correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 2% en peso de NC en función de la velocidad de giro.....	126
Figura IV-10 Curvas calorimétricas DSC correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 4% en peso de NC en función de la velocidad de giro.....	127
Figura IV-11 Curvas termogravimétricas TGA correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 2% en peso de NC en función de la velocidad de giro.....	128
Figura IV-12 Curvas termogravimétricas TGA correspondiente a compuestos de polipropileno + MAH (98-2) con un 4% en peso de NC en función de la velocidad de giro.....	129
Figura IV-13 Gráficos XRD de materiales sin mezclar, polipropileno Moplen HP561S y nanoarcilla Cloisite 20A	131
Figura IV-14 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1 a diferentes velocidades	132
Figura IV-15 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 4% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1	134

Figura IV-16 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P2 a diferentes velocidades	135
Figura IV-17 Representación esquemática de la estructura del polipropileno y del compatibilizador basado en anhídrido maleico	136
Figura IV-18 Representación tridimensional de la posible estructura de un copolímero de injerto de propileno y anhídrido maleico (PP-g-MA)	136
Figura IV-19 Representación esquemática del proceso de actuación del.....	137
Figura IV-20 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 300 rpm con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	138
Figura IV-21 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 500 rpm con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	140
Figura IV-22 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 400 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	141
Figura IV-23 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 250 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	143
Figura IV-24 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	144
Figura IV-25 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 150 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	146
Figura IV-26 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 4% de nanoarcilla extruido a 250 rpm, con perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	147
Figura IV-27 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 4% de nanoarcilla extruido a 350 rpm con un perfil de temperatura 1. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	149
Figura IV-28 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 4% de nanoarcilla extruido a 350 rpm con un perfil de temperatura 1.	150
Figura IV-29 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 300 rpm con perfil de temperatura 2. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	151
Figura IV-30 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 250 rpm con perfil de temperatura 2. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	153

Figura IV-31 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado (PP/MAH: 98/2) con un 2% de nanoarcilla extruido a 150 rpm con perfil de temperatura 2. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	154
Figura IV-32 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isothermas a 200 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP(MOPLen HP561-S) virgen.....	158
Figura IV-33 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isothermas a 210 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLen HP561-S) virgen.....	159
Figura IV-34 Inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con distintas cantidades de antioxidante y con distintos puntos perfiles de temperatura.....	162
Figura IV-35 Inicio de la degradación en PP virgen y mezclas de polipropileno extruidas a distintas velocidades de giro de los husillos.....	163
Figura IV-36 Inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con distintas cantidades de antioxidante tipo 92098 y con distintas velocidades de giro del husillo.....	164
Figura IV-37 Inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con distintas cantidades de antioxidante tipo 92080 y con distintas velocidades de giro del husillo.....	164
Figura IV-38 Variación del punto de inicio de la oxidación-degradación del polipropileno en función del tipo y porcentaje de agente estabilizante y de las velocidades de giro del husillo.	167
Figura IV-39 Curvas calorimétricas de polipropileno estabilizado con 0,2% de antioxidante, variando el perfil de temperaturas.....	168
Figura IV-40 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isothermas a 200 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLen HP561-S) con 0,2 % de antioxidante.....	169
Figura IV-41 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isothermas a 210 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLen HP561-S) con 0,2% de antioxidante.....	169
Figura IV-42 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isothermas a 200 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLen HP561-S) con 0,4% de antioxidante.....	170
Figura IV-43 Curvas calorimétricas de ciclos térmicos con isothermas a 210 °C (0, 5 y 10 min) para un polipropileno PP (MOPLen HP561-S) con 0,4% de antioxidante.....	170
Figura IV-44 Gráficos XRD de mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas en función del ratio MAH:NC.....	179
Figura IV-45 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 0,5% de MAH a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	182
Figura IV-46 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 1% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	184
Figura IV-47 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 2% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	185

Figura IV-48 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 4% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	187
Figura IV-49 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 6% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	188
Figura IV-50 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con un 2% de nanoarcilla extruido a 200 rpm con 8% de MAH. a) 50K aumentos; b) 80K aumentos; c) 150K aumentos.....	190
Figura IV-51 Curvas calorimétricas DSC correspondientes a mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla, compatibilizadas con diferentes ratios de MAH.....	192
Figura IV-52 Variación de la temperatura de inicio de la degradación en mezclas de polipropileno con un 2% de NC en función del ratio de compatibilizante MAH en la formulación.	193
Figura IV-53 Gráfico de la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT en función del ratio MAH:NC	194
Figura IV-54 Gráfico de la evolución del módulo elástico E en función del ratio de MAH:NC en mezclas de polipropileno con un 2% de NC.	196
Figura IV-55 Gráfico de la evolución del alargamiento a rotura (%) en función del ratio MAH:NC	197
Figura IV-56 Gráfico de la evolución de la tensión de rotura en función del ratio MAH:NC en mezclas de PP con un 2% de NC.	198
Figura IV-57 Gráfico de la evolución de la dureza en función del ratio MAH:NC en mezclas de PP con un 2% de NC.	199
Figura IV-58 Difractogramas de las mezclas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.	204
Figura IV-59 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 0,5% y ratio MAH:NC de 3:1 extruido a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.	206
Figura IV-60 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 1% y ratio MAH:NC de 3:1 extruido a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.	208
Figura IV-61 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 1,5% y ratio MAH:NC de 3:1 extruido a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.	209
Figura IV-62 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 2% y ratio MAH:NC de 3:1 extruido a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.	211
Figura IV-63 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 2,5% y ratio MAH:NC de 3:1 extruido a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.	212

Figura IV-64 Fotografías TEM de una muestra de polipropileno compatibilizado con una cantidad de nanoarcilla del 3% y ratio MAH:NC de 3:1 extruído a 200 rpm. a) 15,5K aumentos; b) 28,5K aumentos; c) 52K aumentos.	214
Figura IV-65 Curvas calorimétricas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.....	215
Figura IV-66 Evolución del onset de inicio de degradación de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	216
Figura IV-67 Cristalinidad en las curvas calorimétricas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.	217
Figura IV-68 Gráfico de la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	218
Figura IV-69 Gráfico de la evolución del módulo elástico E en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.....	220
Figura IV-70 Gráfico de la evolución del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	221
Figura IV-71 Gráfico de la evolución de la tensión de rotura en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.....	222
Figura IV-72 Gráfico de la evolución de la dureza en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	224
Figura IV-73 Esquema del tornillo/husillo utilizado	227
Figura IV-74. Fórmula matemática de la Viscosidad	228
Figura IV-75. Fórmula matemática de la tensión de cizalla	228
Figura IV-76. Fórmula matemática de la tensión de cizalla	228
Figura IV-77. Corrección de Rabinowitsch.....	229
Figura IV-78. Caída de presión frente L/D para diferentes velocidades de cizalla.....	229
Figura IV-79. Tensión corregida según Bagley.....	230
Figura IV-80 Influencia del L/D en la presión de trabajo.....	230
Figura IV-81 Influencia L/D en la presión del sistema para NC 1%.....	231
Figura IV-82 Influencia L/D en la presión del sistema para NC 4%.....	231
Figura IV-83 Influencia de la cantidad de nanoarcilla en la presión del sistema para un DIE 30 para diferentes concentraciones de NC.....	232
Figura IV-84 Velocidad y tensión de cizalla en función de la relación L/D del capilar.....	233
Figura IV-85 Variación de la viscosidad en función de la relación L/D del capilar PP561S	233
Figura IV-86 Variación de la viscosidad en función de la relación L/D del capilar NC al 1% ...	234
Figura IV-87 Variación de la viscosidad en función de la relación L/D del capilar NC al 4% ...	234
Figura IV-88 Variación de la viscosidad en función de la	235

Figura IV-89. Caudal de polímero necesario	236
Figura IV-90 Diferentes tipos de spinnerettes según la forma del cabezal de hilatura.....	238
Figura IV-91. Caudal aceite ensimaje	238
Figura IV-92. Cálculo relación estiraje	239
Figura IV-93 Bobinas de hilos multifilamento de PP con diferentes concentraciones de nanoarcilla. PP, PP+NC al 0,5, 1, 2, 3 y 4% a) b) c) d) e) y f) respectivamente.....	242
Figura IV-94 Bobinas de hilo texturizadas por aire a diferentes concentraciones de nanoarcilla PP y PP+NC al 0,5, 1, 2 y 3% a), b), c), d) y e) respectivamente.	244
Figura IV-95 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 1 (RE1).....	247
Figura IV-96 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 2 (RE2).....	247
Figura IV-97 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 3 (RE 3).....	248
Figura IV-98 Curva Carga/Alargamiento para relación de estiraje 4 (RE 4).....	248
Figura IV-99 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 4%	249
Figura IV-100 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 3%	249
Figura IV-101 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 2%	250
Figura IV-102 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 1%	250
Figura IV-103 Influencia de la RE empleada para PP+NC al 0.5%.....	251
Figura IV-104 Influencia de la RE empleada para PP	251
Figura IV-105 Gráfica dinamométrica del PP561S a diferentes RE.	252
Figura IV-106 Relación entre tenacidad y relación de estiraje para diferentes concentraciones de NC	253
Figura IV-107 Ligamento utilizado.....	254
Figura IV-108 Tejidos obtenidos a partir de los hilos funcionalizados con NC a diferentes concentraciones	255
Figura IV-109. Evolución de la resistencia a la abrasión en función dl porcentaje de NC.	257

Listado de Tablas

Tabla I-1 Aplicaciones de la nanotecnología al textil.	18
Tabla I-2 Propiedades de las fibras según la función que desempeñan	19
Tabla I-3 Propiedades físicas del polipropileno	27
Tabla I-4 Producción de Plásticos (1950-2013). Fuente: <i>Plastic Europe</i>	40
Tabla I-5 Consumo de plásticos por regiones (2013). Fuente: <i>Plastic Europe</i>	40
Tabla I-6 Producción europea de polímeros (2013).....	40
Tabla I-7 Polímeros por sector de aplicación en Europa sobre 46.3 MTn. (2013)	41
Tabla I-8. Producción mundial de fibras desde 1990 hasta 2013.	41
Tabla I-9 Polipropileno consumido en 2013según su forma de presentación.	43
Tabla I-10 Productos textiles fabricados de polipropileno según su aplicación.....	43
Tabla III-1. Polipropileno HP561S. Propiedades.....	73
Tabla III-2 Propiedades CLOISITE 20A	74
Tabla III-3. Propiedades químicas MAH	75
Tabla III-4 Propiedades químicas FASAVIN CF64	76
Tabla III-5 Propiedades químicas PROCOIL 390-F.....	77
Tabla III-6 Características generales de la extrusora de doble tornillo co-rotante	78
Tabla III-7 Especificaciones técnicas de la extrusora de doble tornillo co-rotante	79
Tabla III-8 Parámetros de inyección	79
Tabla III-9 Jets radiales en función del título del hilo	88
Tabla III-10 Características de la Encoladora SS565	89
Tabla III-11 Características del Urdidor Mini warper SW550	90
Tabla III-12 Características del Telar SL 8900 Evergreen	91
Tabla III-13 Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821	93
Tabla III-14 Condiciones de ensayo utilizadas en la calorimetría diferencia de barrido	93
Tabla III-15 Características técnicas del equipo de TGA Mettler-Toledo TGA/SDTA 851	95
Tabla III-16 Condiciones de ensayo utilizadas en la caracterización termogravimétrica (TGA). 95	
Tabla III-17 Condiciones de caracterización XRD sobre muestras de polipropileno con nanoarcilla compatibilizada	97
Tabla III-18 Características del equipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM)	99
Tabla III-19 Principales parámetros de los ensayos de dureza Shore	101
Tabla III-20 Principales parámetros de los ensayos de determinación de la temperatura de reblandecimiento VICAT	105

Tabla III-21 Características del reómetro Smart Rheo 2000	107
Tabla IV-1 Muestras preparadas.....	114
Tabla IV-2 Parámetros térmicos de la fusión y degradación de mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas	120
Tabla IV-3 Parámetros térmicos de degradación de mezclas de polipropileno con NC compatibilizadas	124
Tabla IV-4 Ensayos calorimétricos (DSC) y termogravimétricos (TGA) realizados sobre mezclas de polipropileno con NC compatibilizadas con MAH al 2%	125
Tabla IV-5 Perfiles térmicos en los campos de la extrusora para las mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.....	130
Tabla IV-6 Características más importantes de la fase cristalina de las mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1	133
Tabla IV-7 Características más importantes de la fase cristalina de las mezclas de polipropileno con un 4% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P1	134
Tabla IV-8 Características más importantes de la fase cristalina de las mezclas de polipropileno con un 2% de nanoarcilla extruidas con el perfil de temperaturas P2	135
Tabla IV-9 Condiciones de ensayo utilizadas en la extrusión de mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.....	155
Tabla IV-10 Perfiles térmicos en los barrels de la extrusora para las mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.....	156
Tabla IV-11 Parámetros térmicos de la degradación de polipropileno virgen sometido a ciclos térmicos dinámicos y tramos isoterms.	159
Tabla IV-12 Temperaturas de la masa fundida del polímero a la salida de la extrusora.....	161
Tabla IV-13 Ensayos calorimétricos sobre el polipropileno estabilizado con antioxidante	161
Tabla IV-14 Parámetros térmicos de la fusión y degradación de mezclas de polipropileno con nanoarcilla compatibilizadas mezclados en extrusora Werner&Pfleiderer	165
Tabla IV-15 Parámetros térmicos de la degradación de polipropileno virgen sometido a ciclos térmicos dinámicos y tramos isoterms.	171
Tabla IV-16 Condiciones de ensayo utilizadas en la extrusión de mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.....	179
Tabla IV-17 Resultados del análisis por difracción de rayos x (XRD)	180
Tabla IV-18 Ensayos calorimétricos sobre nanocomposites de PP y NC	193
Tabla IV-19 Condiciones de ensayo utilizadas en la extrusión de mezclas de polipropileno con nanoarcillas compatibilizadas con MAH.....	203
Tabla IV-20 Distancias interplanares obtenidas según la ecuación de Bragg de las mezclas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.....	205
Tabla IV-21 Propiedades térmicas de las mezclas de polipropileno con distintas cantidades de nanoarcilla, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.	217

Tabla IV-22 Gráfico de la evolución de la temperatura de reblandecimiento VICAT de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	218
Tabla IV-23 Datos de la evolución del módulo elástico E en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.....	220
Tabla IV-24 Datos de la evolución del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	221
Tabla IV-25 Datos de la evolución de la tensión de rotura en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC 3:1.	223
Tabla IV-26 Datos de la evolución de la dureza en función de la cantidad de NC, manteniendo el ratio MAH:NC3:1.	224
Tabla IV-27. Composiciones de los compounds PP –NC.....	226
Tabla IV-28 Condiciones de procesado en extrusora de compounding	227
Tabla IV-29 Velocidades máxima y mínima en los rodillos de estiraje	239
Tabla IV-30 Rango de temperaturas de los rodillos de estiraje	239
Tabla IV-31 Perfil de temperatura empleado en el proceso de extrusión.....	240
Tabla IV-32 Alimentación de polímero y presión de trabajo	240
Tabla IV-33 Parámetros técnicos de procesado	241
Tabla IV-34 Velocidades aplicadas en el proceso de estiraje	241
Tabla IV-35 Parámetros de texturizado por aire (Taslan) empleados	243
Tabla IV-36 Parámetros mecánicos de los hilos.....	245
Tabla IV-37 Influencia del proceso de texturizado en las propiedades mecánicas de los hilos.	246
Tabla IV-38 Parámetros del proceso de tejeduría	254
Tabla IV-39 Resultados ensayo de tracción sobre tejidos	256
Tabla IV-40 Resultados ensayo de abrasión sobre tejidos.....	257
Tabla IV-41 Resultados ensayo pilling.....	258
Tabla IV-42 Resultados ensayos LOI	259
Tabla IV-43 Resultados ensayo Calor Radiante	260
Tabla IV-44 Resultados ensayo Rct.....	260