

Envejecimiento Térmico de Nanocomposites Sepiolita/ Poliamida66

/ CRISTINA FERNÁNDEZ-BARRANCO (1*), ÁFRICA YEBRA-RODRÍGUEZ (1), M^a DOLORES LA RUBIA GARCÍA (2), JUAN JIMÉNEZ MILLÁN (1).

(1) Departamento de Geología. CEACTierra. Unidad Asociada IACT (CSIC-UGR). Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n 23071, Jaén (España).

(2) Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Escuela Politécnica Superior de Jaén. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n 23071, Jaén (España).

INTRODUCCIÓN

Los nanocomposites arcilla/polímero son materiales avanzados en los que una pequeña cantidad de nanopartículas de arcilla (hasta un 10% en peso, normalmente) se dispersa uniformemente en la matriz polimérica, confiriendo al nuevo material propiedades técnicas mejoradas con respecto a las de sus componentes (Rao & Pochan, 2007). Los nanocomposites son materiales comerciales de extendido uso industrial, por lo que resulta de gran importancia conocer su comportamiento con el envejecimiento. Algunos autores han mostrado que la adición de montmorillonita restringe la degradación termo-oxidativa del material y prolonga su durabilidad en nanocomposites Montmorillonita /poliamida6 (Jang & Wilkie, 2005).

El objetivo de este trabajo es evaluar la degradación térmica de nanocomposites sepiolita/poliamida66. Para ello, se utilizó poliamida66 pura (PA66-S-0) y reforzada con un 5% en peso de sepiolita (PA66-S-5). Las muestras fueron sometidas a envejecimiento artificial acelerado a 110 °C y 150 °C, temperaturas que eliminan la posibilidad de alteración en los mecanismos de degradación que ocurren a condiciones ambientales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron fabricadas por extrusión y posterior moldeo por inyección, que simulan procesos industriales de acuerdo con Yebra-Rodríguez, et al. (2009a) en placas de 1 mm de grosor. El envejecimiento se llevó a cabo en una estufa CARBOLITE® TLK38 en sistema abierto con flujo medio de aire del exterior. Las temperaturas seleccionadas para el proceso de degradación fueron 110 °C y 150 °C. El

tiempo de exposición térmica fue de 0, 7, 14, 21, 28 y 35 días.

El índice de cristalinidad (W_c) de cada una de las muestras se obtuvo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo DSC 822 (Mettler Toledo) entre 25 y 300 °C, con una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/min y flujo de nitrógeno continuo de 50 ml/mm, de acuerdo con Lee y Phillips (2007). Para establecer el grado de envejecimiento de las muestras se calculó el índice del carbonilo según lo descrito en Dong & Gijman (2010). Para ello se utilizó un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27 en modo ATR, modo absorbancia, en un rango espectral de 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . La estabilidad térmica de las muestras fue estudiada mediante termogravimetría (TG) en una balanza termogravimétrica TGA/SDTA 851^e (Mettler Toledo) entre 25 y 600 °C con una velocidad de 5 °C/min y flujo continuo de nitrógeno de 50 ml/mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 recoge los valores de W_c para las muestras estudiadas a las temperaturas de envejecimiento elegidas en esta investigación (110 °C y 150 °C). La muestra PA66-S-0 (poliamida pura) sometida a 110 °C aumenta su cristalinidad en la primera etapa del envejecimiento, cuando el tiempo de exposición es inferior a 21 días. A mayor tiempo de exposición, el valor de W_c disminuye por debajo de la cristalinidad de la muestra sin envejecer, con un valor mínimo a los 28 días de exposición. Por el contrario, cuando el envejecimiento se produce a la temperatura de 150 °C, W_c disminuye en todos los intervalos de tiempo que dura la degradación, volviéndose a presentar un mínimo a los 28 días. En el caso del nanocomposite (PA66-S-5) ocurre algo similar. Las

Muestra	Tiempo (días)	W_c (%)	
		110 °C	150 °C
PA66-S-0	0	39,6	39,6
	7	41,4	36,9
	14	39,7	35,1
	21	38,6	33,0
	28	34,3	28,4
	35	38,4	30,4
PA66-S-5	0	31,1	31,1
	7	40,0	33,6
	14	36,9	33,3
	21	39,3	29,6
	28	39,9	24,8
	35	38,8	26,6

Tabla 1. Índice de cristalinidad (W_c , %) de las muestras estudiadas tras el envejecimiento térmico.

muestras sometidas a 110 °C aumentan W_c considerablemente (hasta un 28,6 % de aumento a los 7 días del comienzo de la degradación). En el caso del envejecimiento a 150 °C, PA66-S-5 aumenta ligeramente su W_c en la primera etapa de la degradación. A partir de los 21 días disminuye tomando valores inferiores al obtenido para la muestra sin degradar, obteniéndose un mínimo en W_c a los 28 días.

La obtención de un mínimo en W_c a los 28 días de exposición en todos los casos (excepto PA66-S-5 a 110 °C) indica que en este momento las muestras alcanzan un punto crítico en el proceso de degradación. Por otra parte, la evolución de los valores de W_c a ambas temperaturas, recogidas en la Tabla 1 indica que entre las temperaturas de 110 y 150 °C ocurre algún proceso que modifica estructuralmente los cristales de poliamida66. Este proceso sería similar al observado en sistemas

palabras clave: sepiolita, nanocomposites, envejecimiento.

key words: sepiolite, nanocomposites, ageing.

fabricados con poliamida6 /montmorillonita (Yebra-Rodríguez, et al., 2009b) en los que ocurre una reorganización de los cristales de poliamida a temperaturas muy por debajo de la temperatura de Brill.

La degradación de la poliamida en presencia de oxígeno ocurre a través de un proceso de ruptura de cadenas por los átomos de carbono cercanos o contiguos al grupo amida. En este proceso los radicales que se forman reaccionan con el oxígeno ambiental formando nuevos grupos carbonilos en la estructura del polímero (Cerruti & Carfagna, 2010). Esta formación de grupos carbonilo se ve reflejado en el índice del carbonilo, calculado para cada una de las muestras (Fig. 1). En general, la degradación de PA66-S-5 a 150 °C es superior a la de PA66-S-0 bajo las mismas condiciones, ya que el índice de carbonilo es superior durante todo el proceso.

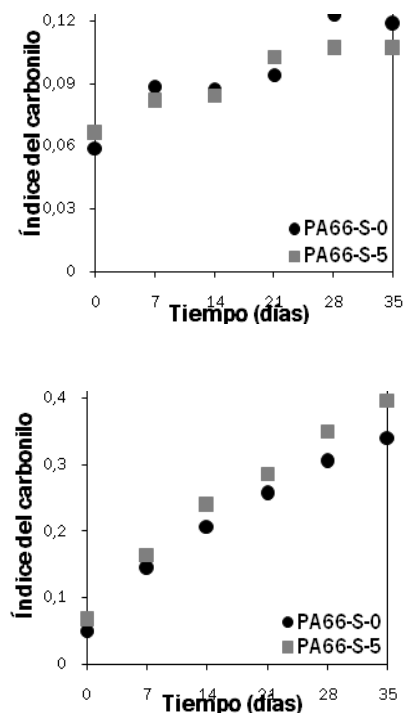


fig.1. Índice del carbonilo para las muestras envejecidas a 110 °C (arriba) y 150 °C (abajo).

En el envejecimiento a 110 °C, el valor del índice aumenta a medida que transcurre el tiempo de exposición. En el caso de PA66-S-0, el índice aumenta hasta los 28 días de exposición (valor máximo de 0,12), lo que indica que a ese tiempo se ha producido la máxima degradación. Por otro lado, PA66-S-5 muestra un valor del índice de carbonilo estable (en torno a 0,10) a partir de los

21 días. La sepiolita estabiliza la poliamida66, impidiendo la rotura de cadenas provocada por la temperatura, aunque el tiempo de exposición térmica siga en aumento. Por el contrario, en el envejecimiento a 150 °C el valor del índice de carbonilo es muy superior, en todos los casos, al obtenido para 110 °C, de manera que la degradación se produce en mayor medida cuando la temperatura es superior; es decir, hay un mayor número de cadenas rotas. Además, el valor del índice tiene una tendencia positiva para todo el proceso de degradación de forma que si el tiempo de exposición aumentara, probablemente también lo haría el índice del carbonilo, algo que no ocurre a 110 °C.

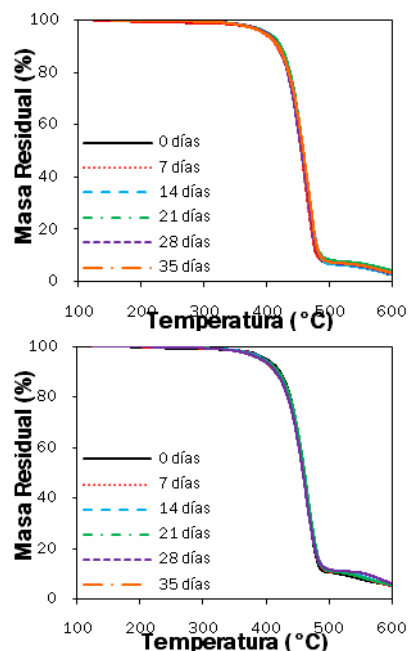


fig.2. Curvas de análisis termogravimétrico bajo flujo de nitrógeno de PA66-S-0 (arriba) y PA66-S-5 (abajo) envejecidas a 150 °C.

El análisis termogravimétrico (Fig.2) de las muestras revela que el comienzo de la degradación de la poliamida66 y del nanocomposite sepiolita/poliamida66 no se ve afectada por el envejecimiento de los materiales. Otros autores han obtenido resultados similares en nanocomposites montmorillonita /poliamida6 (Jang & Wilkie, 2005 y referencias en el interior). Por tanto, los cambios producidos tanto en W_c como en las cadenas del polímero por acción de la temperatura no se relacionan con posibles variaciones a la hora de la disminución de la masa respecto de la temperatura.

CONCLUSIONES

Las propiedades cristalográficas de la poliamida66 se modifican con la temperatura. La presencia de sepiolita aumenta la cristalinidad en la primera fase de la degradación. Sin embargo, también provoca la formación de mayor número de carbonilos que formarán con la sepiolita moléculas de mayor tamaño procedentes de la degradación. Esto implica que la estabilidad térmica del material se mantenga.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación Procesos y Recursos Geológicos (RNM-325, Universidad de Jaén, CICE, Junta de Andalucía).

REFERENCIAS

- Cerruti, P. & Carfagna, C. (2010): Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 2405-2412.
- Dong, W. & Gijssman, P. (2010): Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1054-1062.
- Jang, B.N. & Wilkie, C.A. (2005): The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. *Polym.*, **46**, 3264-3274.
- Lee, S.S., Phillips, P.J. (2007): Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point - Lamellar thickness relations in the homopolymer. *Eur. Polym. J.*, **43**, 1933-1951.
- Rao, Y. & Pochan, J.M. (2007): Mechanics of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecules*, **40**, 290-296.
- Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Ramos, J.D., Cardell, C. (2009a): Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites. *Mater. Lett.*, **63**, 1159-1161.
- Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Cardell, C. & Rodríguez-Navarro, A.B. (2009b): Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.*, **43**, 91-97.