

# Termodifracción de Rayos X para el Estudio de la Estabilidad Térmica de Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66

/ CRISTINA FERNÁNDEZ-BARRANCO (1)\* / ANNA E. KOZIOL (2) / MAREK DREWNIK (2) / ÁFRICA YEBRA-RODRÍGUEZ (1)

(1) Departamento de Geología. CEACTierra. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071 Jaén (España)  
(2) Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20-031 Lublin (Polonia)

## INTRODUCCIÓN

Los nanocomposites arcilla/polímero (CPN) son materiales híbridos en los que una pequeña cantidad de arcilla (normalmente no más del 5% en peso) se dispersa uniformemente en una matriz de polímero. Desde los primeros CPNs fabricados por Toyota (*Usuki et al., 1993*), estos materiales han ampliado gradualmente su espectro de aplicación industrial (*Alena et al., 2013; Balakrishnan & Raghavan, 2003; Hong et al., 2005, entre otros*).

Las poliamidas se encuentran entre los termoplásticos más utilizados en ingeniería. Las cadenas de poliamida se unen transversalmente a través de puentes de hidrógeno. A su vez, estas láminas se unen mediante fuerzas de van der Waals formando lamelas. En función de las condiciones de cristalización, la poliamida se organiza en distintos polimorfos, de los cuales  $\alpha$  y  $\gamma$  son los más comunes (*Howard & Starkweather, 1989*). Ambas estructuras resultan de una diferente disposición de los enlaces de hidrógeno entre el oxígeno en el grupo carbonilo de una cadena y el hidrógeno unido al nitrógeno en la cadena siguiente. Así, la estructura  $\alpha$  se encuentra totalmente extendida mientras que los grupos amida de la estructura  $\gamma$  se encuentran ligeramente girados.

Las poliamidas han sido ampliamente utilizadas como matriz termoplástica de nanocomposites reforzados con arcillas. En determinadas condiciones de uso, la fotooxidación y termodegradación pueden provocar cambios estructurales irreversibles que afectan a las propiedades técnicas del material (*Zhao et al., 2012*). Sin embargo, la presencia

de nanopartículas de arcilla como agente reforzante puede contribuir a la estabilidad térmica de los nanocomposites (*Jang & Wilkie, 2005*). En CPNs con montmorillonita como agente reforzante, la estabilidad térmica de los cristales de poliamida se alcanza por la disposición espacial de los cristales del polímero y la arcilla, a través de mecanismos de pseudoepitaxia entre ambas fases (*Yebra-Rodríguez et al., 2009*). El objetivo de este trabajo es evaluar mediante técnicas de difracción de rayos X la estabilidad térmica de los cristales de poliamida66 (PA66) en nanocomposites de PA66 reforzados con sepiolita, así como caracterizar los posibles cambios estructurales que se producen en las muestras con el aumento de la temperatura. Para ello se utilizaron placas fabricadas por moldeado por inyección (para simular los procesos industriales) de PA66 pura y de nanocomposites de PA66 reforzada con 5% en peso de sepiolita.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de PA66 pura (muestras PA66-S-0) y de nanocomposite sepiolita/PA66 (muestras PA66-S-5) se fabricaron de acuerdo al procedimiento descrito en Yebra-Rodríguez et al. (2009), utilizando PA66 pura (Dinalon®, Grupo Repol, España) y 5% en peso de sepiolita organofilizada (Tolsa SA, España) como agente reforzante. Con el fin de simular procesos industriales, los pellets resultantes fueron inyectados en una máquina de moldeado por inyección BABYPLAST 6/10, Cronoplast, en moldes de dimensiones 80x50 mm y 2 mm de espesor (UNE-EN ISO 527-2). El moldeado por inyección se realizó a 250 MPa de presión de inyección, 280 °C en el cilindro de la extrusora y 40 °C en el molde.

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) de polvo en un equipo Empyrean (PANalytical, Países Bajos), a intervalos de 30 °C en el rango 30-230 °C, en las siguientes condiciones experimentales: radiación CuK $\alpha$ , 40 kV de tensión de aceleración, 35 mA de corriente de filamento, rango entre 3 y 35 °2 $\theta$ . Los espectros fueron comparados con los de sepiolita (*Brauner & Preisinger, 1956*) y PA66 (*Bunn & Garner, 1947*).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra los espectros de DRX de las muestras PA66-S-0 y PA66-S-5 a tres de las temperaturas de análisis. A 30 °C, las reflexiones más significativas son las correspondientes a la fase  $\alpha$  de la PA66, a 20.50 °2 $\theta$  ( $\alpha_1$ , (100), espaciado 4.328 Å) y 23.28 °2 $\theta$  ( $\alpha_2$ , (010/110), 3.818 Å). El pico  $\alpha_1$  corresponde a la distancia entre cadenas adyacentes de PA66 unidas por enlaces de hidrógeno, mientras que el pico  $\alpha_2$  se atribuye a la distancia entre lamelas de polímero (*Vasanthan et al., 1998*). De acuerdo con *Bunn & Garner (1947)*, la banda que aparece en el espectro de PA66 a 2-14 °2 $\theta$  corresponde a la difracción de los planos desordenados (001) y (002) de la fase  $\alpha$ . La muestra PA66-S-5 muestra las reflexiones típicas de la sepiolita, las de la PA66 y además algunos picos que pueden ser atribuidos a la propia estructura del nanocomposite (correspondientes a espaciados reticulares de 10.160, 5.050, 3.420 y 2.723 Å).

La estructura cristalina de la PA66 sufre cambios importantes con el aumento de la temperatura. A 90-120 °C (Fig. 1B) la estructura triclinica  $\alpha$  se reorganiza en el polimorfo pseudo hexagonal  $\gamma$ . La reflexión correspondiente a la fase  $\gamma$  de la PA66 se

**palabras clave:** CPN, Sepiolita, Envejecimiento térmico, PA66.

**key words:** CPN, Sepiolite, Thermal ageing, PA66.

define más si la temperatura sigue aumentando (Fig. 1C), lo que implica un aumento de la cristalinidad en el polímero. El comportamiento del nanocomposite con la temperatura es ligeramente diferente. La deconvolución de los picos de DRX ha revelado la coexistencia de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  en los cristales de PA66. La permanencia de la fase  $\alpha$  de la PA66 en la muestra PA66-S-5 a altas temperaturas se debe a la posición de la sepiolita en la estructura del nanocomposite. En algunos trabajos anteriores (Fernández-Barranco et al., en proceso) hemos sugerido un modelo en el que las fibras de sepiolita se colocan perpendicularmente a las lamelas de PA66, unidas a ellas a través de enlaces de hidrógeno; esto es, se disponen como una estructura semicristalina reticulada.

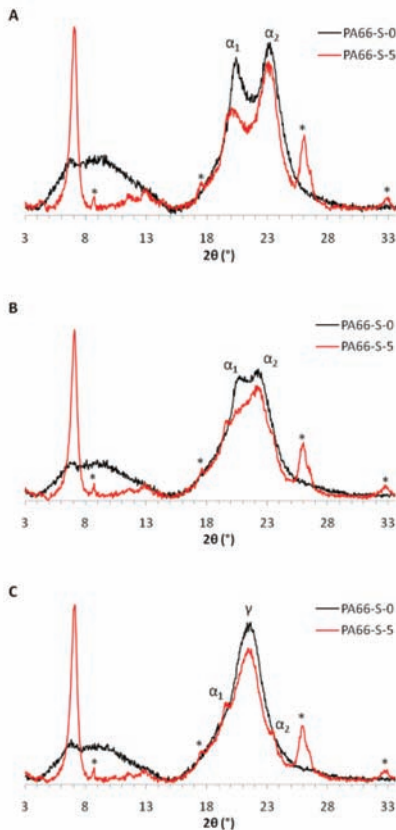


fig 1. Patrones de DRX de PA66 pura (PA66-S-0) y nanocomposite sepiolita/PA66 (PA66-S-5) a 30°C (A), 120°C (B) y 240°C (C). Los picos señalados con un asterisco han sido atribuidos a la propia estructura del nanocomposite

La Fig. 2 muestra los diagramas de DRX de las muestras tras el enfriamiento. En ambos casos, el polimorfo  $\gamma$  de la PA66 desaparece de los patrones de difracción. Por ese motivo, la fase  $\gamma$  de la PA66 no aparece en los análisis de nanocomposites sepiolita/PA66 tras envejecimiento térmico (Yebra-Rodríguez et al., en proceso). La estructura  $\gamma$  de la PA66 es metaestable y está presente sólo cuando la temperatura es superior a 120 °C. La nueva estructura triclinica (estructura  $\alpha$ ) es lige-

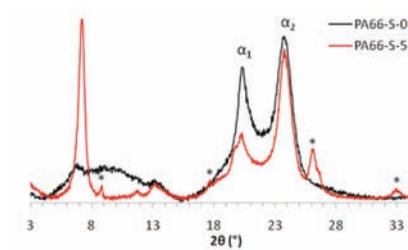


fig 2. Patrones de DRX de PA66 pura (PA66-S-0) y nanocomposite sepiolita/PA66 (PA66-S-5) tras el enfriamiento. Los picos señalados con un asterisco corresponden a la propia estructura del material híbrido.

ramente diferente de la estructura de partida. La deconvolución de los picos de difracción ha revelado diferencias en el índice de cristalinidad FWHM.

## CONCLUSIONES

La presencia de sepiolita como agente de refuerzo en nanocomposites de matriz PA66 impide parcialmente el movimiento de los grupos amida en las cadenas de polímero, por lo que la transición de fases  $\alpha \rightarrow \gamma$  a alta temperatura no se completa en presencia de arcilla. El proceso de transformación polimórfica es reversible y confiere mayor cristalinidad a la PA66 tras el tratamiento térmico.

## 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

Alena, K., Dagmar, M., Francois, G.J., Miroslav, S. (2013): Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties. *Polym. Composite*, 34, 1418-1424.

Balakrishnan, S. & Raghavan, D. (2003): Chemically functionalized clay epoxy nanocomposites for aerospace applications. *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, 3, 250-253.

Brauner, K. & Preisinger, A. (1956): Struktur und entstehung des sepioliths. *Tshermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 6:120-140.

Bunn, C.W. & Garner, E.V. (1947): The crystal structures of two polyamides ("Xnylons"). *Physical Proceedings of the Royal Society of London. A: Mathematical and Engineering Sciences*, 189, 39-68.

Fernández-Barranco, C, Yebra-Rodríguez, A., La Rubia-García, M.D., Navas-Martos, F.J., Álvarez-Lloret, P. *Crystallographic arrangement of sepiolite reinforced polyamide66*

nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, en revisión.

Hong, C.H., Lee, Y.B., Bae, J.W., Jho, J.Y., Nam, B.U., Hwang, T.W. (2005): Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application. *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 427-433.

Howard, W. & Starkweather, Jr. (1989): Deconvolution of the excess heat capacity of the Brill transition in nylon 66. *Macromolecules*, 22, 2000-2003.

Jang, B.N. & Wilkie, C.A. (2005): The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 46, 3264-3274.

Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1993): Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 8, 1179-1184.

Vasanthan, N., Murthy, N.S., Bray, R.G., (1998): Investigation of Brill transition in nylon 6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy. *Macromolecules* 31, 8433-8435.

Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Ramos, J.D., Cardell, C. (2009): Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonita nanocomposites. *Mater. Lett.*, 63, 1159-1161.

-, Fernández-Barranco, C., La Rubia-García, M.D., Yebra, A., Rodríguez-Navarro, A.B., Jiménez-Millán, J. *Thermooxidative degradation of injection molded sepiolite/polyamide66 nanocomposites. Miner. Mag*, en revisión.

Zhao, X., Li, X., Li, G. (2012): Stress-Thermooxidative aging behavior of Polyamide6. *J. Appl. Polym. Sci.*, 129, 1193-1201.