

# Estudio de la Distribución Espacial de sepiolita en Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66

/ CRISTINA FERNÁNDEZ-BARRANCO (1\*), ANNA E. KOZIOŁ (2), MICHAŁ RAWSKI (2), KRZYSZTOF SKRZYPIEC (2), ÁFRICA YEBRA-RODRÍGUEZ (1)

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

## INTRODUCCIÓN

Los nanocomposites de matriz polimérica y refuerzo inorgánico están siendo muy estudiados, desde que Toyota los patentara a finales de los años 80 (Okada et al., 1987). Desde entonces, están siendo ampliamente utilizados en diferentes sectores industriales, dadas sus altas prestaciones y la mejora de las propiedades del material final con respecto de los materiales de partida (Fernández-Barranco, et al., (2013) y Fernández-Barranco et al., en revisión).

La poliamida 6,6 (PA66) es un polímero termoplástico muy utilizado por su dureza y su resistencia al rozamiento y a agentes químicos. Este polímero semicristalino se caracteriza por presentar puentes de hidrógeno entre los grupos amida, que le otorgan el orden entre cadenas y lamelas (Vasanthan, 2012). Numeros autores han estudiado el comportamiento de la PA66 cuando ésta se ve reforzada por diferentes agentes reforzantes, como la montmorillonita (Yebra-Rodríguez et al., 2009). Algunos de nuestros trabajos previos demuestran que existe una mejora superior de las propiedades técnicas cuando la PA66 se refuerza con sepiolita (Fernández-Barranco et al., (2013) y Fernández-Barranco et al., en revisión) en vez de con montmorillonita, probablemente debido al carácter fibroso de la sepiolita.

Uno de los aspectos a tener en cuenta en la fabricación de nanocomposites es el grado de exfoliación de la arcilla en la matriz, así como la disposición espacial de las fases en el material, puesto que de ello dependen en gran medida las propiedades técnicas finales que presenta el híbrido (y por tanto su

aplicabilidad). En la literatura científica encontramos pocos trabajos relacionados con la organización textural de la arcilla en nanocomposites de PA66 reforzados con sepiolita. Con este trabajo se intenta dilucidar cuál es la disposición espacial de la sepiolita dentro de la matriz polimérica, teniendo en cuenta diferentes técnicas microscópicas y fluorescentes.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras sometidas a estudio,

fueron extrusionadas e inyectadas en placas de 2 mm simulando procesos industriales (según el proceso descrito en Yebra-Rodríguez et al., 2011). La matriz fue reforzada con diferentes porcentajes de sepiolita, obteniéndose las muestras: PA66-S-0, (PA66 pura) y PA66-S-1, PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7 y PA66-S-9 con un 1, 3, 5, 7 y 9 % en peso de refuerzo respectivamente.

Para un estudio exhaustivo de la dispersión de la sepiolita en la matriz, las muestras se fotografiaron usando

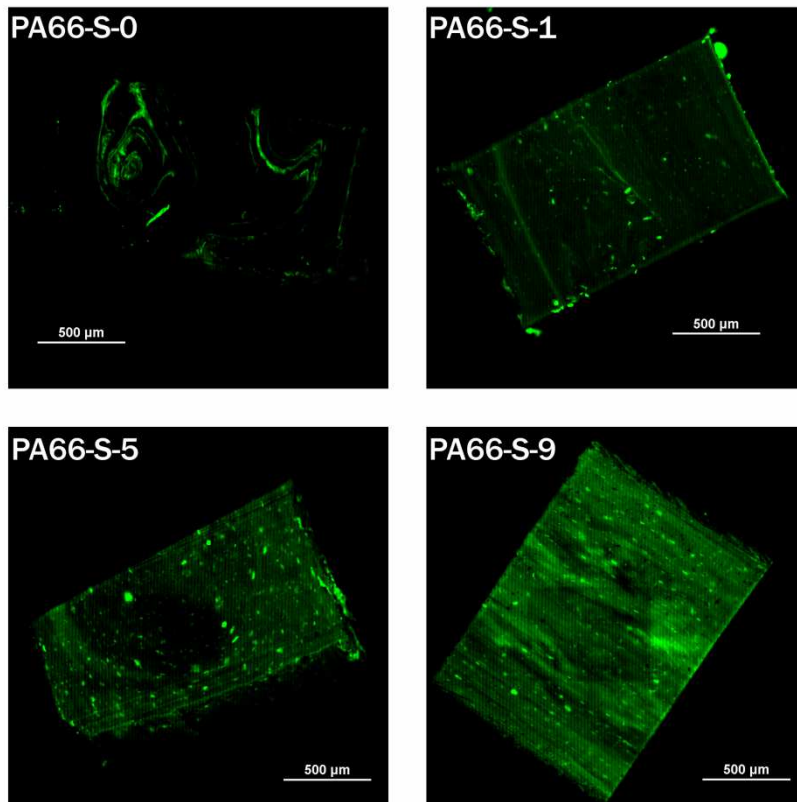


fig 1. Fotografías de microscopio confocal de los nanocomposites donde se aprecia el carácter fluorescente de la sepiolita.

**palabras clave:** Sepiolita, poliamida66, confocal, SEM, TEM

**key words:** sepiolite, polyamide66, SAXS, confocal, SEM, TEM

Microscopía Confocal (Nikon D-ECLIPSE C1, láser de 488 nm, 50mW de potencia y resolución de 1024x1024 pxs), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-Quanta 3D FEG, a 30kV y 80 Pa de presión) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM-tecnia G2 20X-TWIN, 200 kV de potencia).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra fotografías tomadas a muestras con diferentes porcentajes de refuerzo. En cada una de ellas se aprecia el carácter fluorescente de la sepiolita, ya que a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo, también lo hacen las zonas fluorescentes (verdes), resultado de la fluorescencia de la sepiolita dentro de la matriz. En la imagen tomada a la PA66-S-0 existen algunas ligeras fluorescencias debido a restos de polvo o adherencias en el polímero debido al proceso de corte. A partir del 1% en peso de refuerzo (PA66-S-1) se aprecia la sepiolita. A lo largo de toda la superficie se aprecian zonas fluorescentes, ya que es claramente visible en comparación con la muestra PA66-S-0, con lo que se puede afirmar que la sepiolita se encuentra distribuida a lo largo de toda la matriz. En algunas zonas existen pequeñas aglomeraciones de sepiolita, denominadas *clusters*.

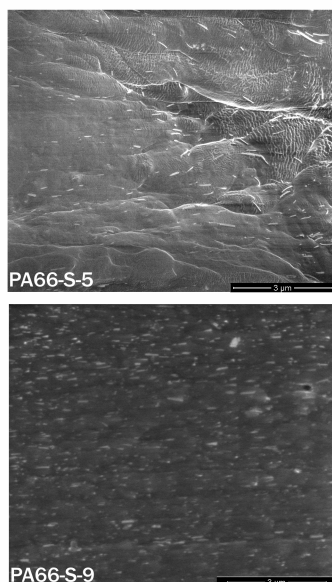


fig 2. Imágenes de SEM para las muestras PA66-S-5 y PA66-S-9.

En el caso de la muestra PA66-S-5, hay uniformidad en el color verde (fluorescencia) pero aparecen pequeños *clusters*, que sin embargo no afectan a las propiedades mecánicas, estudiadas previamente en Fernández-Barranco et

al., (2013) y Fernández-Barranco et al., (en revisión). Resulta interesante que no exista un aumento en el tamaño de los *clusters* a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo. Además, a mayor contenido de sepiolita (PA66-S-9) la homogeneidad y fluorescencia es superior, notándose cierta orientación de la sepiolita dentro de la matriz, causada probablemente por el proceso de inyección del material. Una vez más, la presencia de pequeños *clusters* no afecta a las propiedades mecánicas de la PA66-S-9 (Fernández-Barranco et al., (2013) y Fernández-Barranco et al., (en revisión)).

Para obtener imágenes a una mayor escala, las muestras se han fotografiado mediante SEM. Se han obtenido imágenes con una escala de 3 µm para las muestras PA66-S-5 y PA66-S-9 (Fig. 2). Tanto en la muestra PA66-S-5 como en la PA66-S-9, se aprecian lo que pueden ser fibras de sepiolita de un tamaño aproximado de 1 µm o inferior. En ambos casos las fibras están orientadas en la misma dirección, siendo más homogéneas y equidistantes en la muestra de mayor contenido de refuerzo (PA66-S-9).

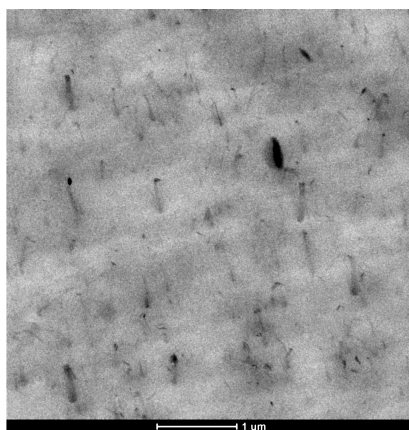


fig 3. Imagen de TEM para la muestra PA66-S-5.

La Fig. 3 muestra una imagen de TEM para la muestra PA66-S-5. De acuerdo con las técnicas de microscopía confocal y SEM, las fibras de sepiolita aparecen orientadas. También con esta técnica, se observan pequeños *clusters* (los mismos que se apreciaban en la Fig. 1). La Microscopía Electrónica permite distinguir la morfología ovalada de los *clusters*, provocada por la orientación de la arcilla durante el proceso de moldeo por inyección.

## CONCLUSIONES

La sepiolita se distribuye uniformemente a lo largo de la matriz de PA66, aun cuando el porcentaje de refuerzo es superior al 5%. Los *clusters* existentes no influyen negativamente en las propiedades técnicas detalladas en trabajos previos (Fernández-Barranco et al., (2013) y Fernández-Barranco et al., (en revisión)). A la vista de estos resultados se puede afirmar que la sepiolita se encuentra exfoliada correctamente en la matriz incluso con grandes porcentajes de refuerzo (9% en peso de sepiolita).

## 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

- Fernández-Barranco, C., Yebra-Rodríguez, A., La Rubia García, M.D. & Jiménez-Millán, J. (2013). Organización cristalográfica de nanocomposites sepiolita/poliamida66. Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas: En homenaje al profesor José M. Serratos. Libro de resúmenes p.23
- Fernández-Barranco, C., Yebra-Rodríguez, Á., La Rubia-García, M.D., Navas-Martos, F.J. & Álvarez-Lloret, P. Mechanical and crystallographic properties of injection molded polyamide 6,6/sepiolite nanocomposites with different clay loading. En revision.
- Okada, A., Kawasumi, M. & Kurauchi, T. (1987): Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid. Polym. Prepr., **28**, 447-448.
- Vasanthan, N. (2012): Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. J. Chem. Educ., **89**, 387-390.
- 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/montmorillonite nanocomposites. Mater. Lett., **63**, 1159-1161.
- Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Yebra, A., Cardell, C., Rodríguez-Navarro, A.B., (2011). Influence of processing conditions on the crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. Appl. Clay. Sci., **51(4)**, 414-418.