



Universidad de Valladolid

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA
INDUSTRIAL**

TESIS DOCTORAL:

**DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS DE
POLIAMIDA/SEPIOLITA PARA APLICACIONES
INDUSTRIALES**

Presentada por Manuel Herrero Villar para
optar al grado de Doctor por la Universidad de
Valladolid

Dirigida por:
Dr. José María Pastor Barajas
Dr. Juan Carlos Merino Senovilla
Dra. Karina Carla Núñez Carrero

Exactamente cuatro años después de comprometerme con esta etapa formativa me encuentro frente a esta hoja en blanco. Sin lugar a dudas, de todas las líneas que he escrito para este trabajo, estas son de las más difíciles. No porque no tenga claro a quien se lo quiera agradecer, sino porque me asusta olvidarme de alguien.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis directores de tesis, a los que me voy a tomar la libertad de tutear. A Chema por depositar su confianza en mí y su apoyo durante todo el trayecto. A Karina por sus continuas muestras de ánimo y por saber distinguir entre los momentos para el palo y para la zanahoria. A Juan Carlos por hacerme ver que el doctorado no es este trabajo, sino lo que he metido en la mochila para continuar el camino. Muchas gracias por vuestros gestos de cariño, la paciencia y la dedicación.

A la Fundación CIDAUT, no sólo por poner a mi disposición los medios materiales, sino también por la acogida de todos sus miembros. En especial al Departamento de Materiales-Producto-Proceso, no se me ocurre ningún sitio donde la formación pueda ser tan completa y multidisciplinar. A mis compañeros de fatigas, marase y luialo, por soportar conmigo las horas de reactor y extrusión. Tampoco puedo olvidar a las “chicas del labo”, las que están y las que estuvieron, gracias por vuestra ayuda y por colarme algún que otro ensayo.

A título personal, agradezco a mis amigos de la “peña bmv” y al grupo de “otoño novena” soportar mis tonterías durante los últimos 10 años. Esto bien merece una celebración, ¿no?

Por último, el mayor agradecimiento es para mi familia, por su infinita paciencia, esfuerzo, confianza y comprensión.

A todos, muchas gracias.

Índice

Capítulo I: Introducción y Objetivos

1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	9
1.2.1. Objetivo general.....	9
1.2.2. Objetivos específicos.....	9
1.3. Estructura del trabajo	10
1.4. Referencias bibliográficas	12

Capítulo II: Nanocompuestos de Poliamida

2.1. Poliamidas y bio-poliamidas	15
2.1.1. Poliamidas.....	15
2.1.2. Bio-poliamidas.....	18
2.2. Nanopartículas y métodos de obtención	20
2.2.1. Clasificación de nanopartículas.....	20
2.2.2. Métodos de obtención de nanocompuestos.....	21
2.3. Nanocompuestos de poliamida	22
2.3.1. Nanoarcillas.....	24
2.3.2. Grafeno.....	28
2.3.3. Nanotubos.....	29
2.3.4. Sílice y silsesquioxanos.....	30
2.3.5. Nanopartículas de plata.....	31
2.3.6. Óxidos metálicos.....	32
2.4. Referencias bibliográficas	32

Capítulo III: Materiales y Técnicas Experimentales

3.1. Materiales	43
3.1.1. Polímeros comerciales.....	43
3.1.2. Sepiolita.....	45
3.2. Obtención de los nanocompuestos	45
3.2.1. Mezclado en fundido.....	45
3.2.2. Polimerización <i>in situ</i>	47
3.3. Técnicas de moldeo	49
3.3.1. Inyección.....	49
3.3.2. Impresión 3D.....	50
3.4. Técnicas de caracterización	55
3.4.1. Análisis térmico.....	55
3.4.2. Comportamiento termo-mecánico.....	57

3.4.3.	Medidas de viscosidad.....	60
3.4.4.	Microscopía.....	63
3.4.5.	Métodos espectroscópicos.....	65
3.4.6.	Otras técnicas instrumentales de caracterización.....	67
3.5.	Referencias bibliográficas.....	68

Capítulo IV: Nanocompuestos de PA6/Sepiolita

4.1.	Introducción.....	71
4.2.	Metodología experimental.....	72
4.2.1.	Materiales.....	72
4.2.2.	Modificación superficial de la sepiolita.....	73
4.2.3.	Proceso de intercalado en fundido.....	73
4.2.4.	Proceso de polimerización <i>in situ</i>	73
4.2.5.	Preparación de las probetas.....	74
4.2.6.	Caracterización.....	74
4.3.	Discusión de los resultados.....	77
4.3.1.	Modificación superficial de la sepiolita.....	77
4.3.2.	Optimización de las condiciones de polimerización.....	79
4.3.3.	Nanocompuestos de PA6/Sepiolita.....	81
4.3.4.	Comparación de los nanocompuestos con <i>composites</i> comerciales de poliamida reforzados con fibra de vidrio.....	87
4.4.	Conclusiones.....	91
4.5.	Referencias bibliográficas.....	92

Capítulo V: Nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita

5.1.	Introducción.....	97
5.2.	Metodología experimental.....	98
5.2.1.	Proceso de intercalado en fundido.....	98
5.2.2.	Proceso de polimerización <i>in situ</i>	98
5.2.3.	Preparación de las probetas.....	99
5.2.4.	Caracterización.....	99
5.3.	Discusión de los resultados.....	101
5.3.1.	Viscosidad en fundido y en disolución.....	101
5.3.2.	Propiedades térmicas de los nanocompuestos.....	101
5.3.3.	Propiedades morfológicas.....	103
5.3.4.	Propiedades termo-mecánicas.....	104
5.4.	Conclusiones.....	111
5.5.	Referencias bibliográficas.....	112

Capítulo VI: Impresión 3D de BioPA11/Sepiolita

6.1. Introducción	117
6.2. Metodología experimental	118
6.2.1. Materiales.....	118
6.2.2. Obtención de nanocompuestos mediante intercalado en fundido.....	118
6.2.3. Hilado.....	119
6.2.4. Impresión 3D.....	119
6.2.5. Caracterización.....	122
6.3. Discusión de los resultados	123
6.3.1. Optimización de los parámetros de impresión para la BioPA11.....	123
6.3.2. Impresión de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	126
6.4. Conclusiones	133
6.5. Referencias bibliográficas	134

Capítulo VII: Conclusiones

7.1. Conclusiones	137
7.1.1. Nanocompuestos PA6/Sepiolita.....	137
7.1.2. Nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	138
7.1.3. Impresión 3D de nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	139

Apéndices

Lista de figuras	141
Lista de tablas	146
Contribuciones en congresos	148
Listado de publicaciones	149

Capítulo I

Introducción y Objetivos

En este primer capítulo se exponen las razones que motivaron esta investigación, así como los objetivos perseguidos y la estructura seguida para presentar los resultados. En esta sección se explica la importancia de los materiales plásticos en todos los sectores industriales y la necesidad de reforzarlos para cumplir con las expectativas de determinadas aplicaciones.

1.1. INTRODUCCIÓN

A día de hoy, en Europa existen más de 60.000 empresas dedicadas a la industria del plástico, que generan más de 1,5 millones de empleos directos. Esta industria, es la séptima más importante de Europa y se sitúa al nivel de la farmacéutica y la química. A nivel mundial, la producción de plástico asciende a 335 millones de toneladas, de las cuales 60 millones se producen en Europa¹. La magnitud de estas cifras es un claro indicador de la importancia del plástico en nuestra vida diaria.

A pesar del elevado volumen de producción de materiales plásticos, es importante destacar que sólo entre el 4 y el 6% del petróleo empleado en Europa se destina a la producción de productos plásticos¹. Con este pequeño porcentaje del petróleo y gas, se fabrican cientos de materiales plásticos con un amplio rango de propiedades y consecuentemente de aplicaciones. Además, es importante destacar los esfuerzos, tanto de académicos como de la industria, por encontrar alternativas de origen biológico capaces de reducir la dependencia de los recursos fósiles.

Desde el punto de vista de la ingeniería, los plásticos se han clasificado en dos grandes grupos: termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos se caracterizan por su capacidad de fundir al ser calentados, moldearse y endurecerse al enfriar, siendo este proceso reversible. Algunos ejemplos de estos materiales son el polietileno (PE), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), policloruro de vinilo (PVC), poliamida (PA), policarbonato (PC), poliéter éter cetona (PEEK),

etc. Los polímeros termoestables son aquellos en los que se producen cambios químicos cuando se calientan, creando una red tridimensional que les impide fundir y volver a moldearse. Algunos ejemplos de estos materiales son: el caucho, las resinas epoxi, las siliconas, etc.

Los polímeros, debido a su amplia variedad de propiedades, se encuentran presentes en todos los sectores industriales (Figura 1.1). La mayor demanda de plástico proviene de la industria del embalaje, donde el principal requerimiento es el empleo de materiales ligeros. En este sector dominan las poliolefinas como el PE (alta, media y baja densidad) y el PP, aunque también otros como el PET y la PA para aplicaciones más técnicas que los films tradicionales.



Figura 1.1. Principales sectores de aplicación de los materiales plásticos¹.

En el sector de la construcción, la principal aplicación de los plásticos es como aislantes térmicos y acústicos. En este sentido, las poliolefinas y el poliuretano (PUR) son los polímeros más empleados. Aunque también es muy típico el uso de PVC para conducciones de agua, ventanas, puertas, etc.

En el caso de la electricidad y electrónica no hay ningún material dominante, se emplean casi por igual polímeros como las poliolefinas, PVC, PC, PA y PUR. La selección de unos u otros se realiza en base a su

aplicación y responde a un compromiso entre su conductividad térmica, eléctrica, peso, durabilidad, libertad de diseño y coste.

En el sector del ocio y deporte ocurre algo similar al caso anterior y no hay ninguna familia polimérica que destaque sobre otra. Esto ocurre debido a las propiedades demandadas para distintas aplicaciones. Por ejemplo, en el caso de los juegos de pelota se recurre al PUR ya que se demanda una alta capacidad de respuesta, sensibilidad al contacto, trayectorias predecibles, una baja absorción de agua y una elevada resistencia a la abrasión. En otras aplicaciones, como las raquetas o los esquís, donde se demanda rigidez y cierta flexibilidad, se recurre a la familia de las poliamidas. A diferencia del sector de la electricidad y la electrónica, los usuarios finales de estos artículos tienen predisposición a adquirir materiales altamente funcionales, por lo que el precio no es un factor limitante.

En el sector de la agricultura y horticultura, el PE y el PP son los polímeros más utilizados. Se aplican sobre todo en invernaderos y recubrimientos de suelo para proporcionar condiciones ambientales adecuadas y proteger los cultivos de posibles depredadores.

El sector automovilístico consume más del 10% del plástico producido en Europa¹. Durante las dos últimas décadas, el empleo de materiales plásticos en esta industria ha aumentado considerablemente. En la actualidad, los plásticos constituyen en torno a un 15% del peso total del vehículo, que supone entre 120 y 160 kilos en función del modelo. El crecimiento de los materiales poliméricos en la industria del automóvil responde a sus elevadas propiedades mecánicas específicas, reciclabilidad, elevada resistencia a las agresiones medioambientales, capacidad de mezclarse y/o reforzarse, gran versatilidad en el diseño de componentes y su capacidad para conformarse utilizando tecnologías baratas, especialmente adecuadas a altos volúmenes de producción. Todas estas características permiten su empleo como materiales de alto rendimiento específico a precios relativamente bajos.

En la actualidad, el reto más importante al que se enfrenta la industria del automóvil es el de la sustitución de los motores de combustión interna por nuevas fuentes de propulsión. Sin embargo, el futuro inmediato pasa por encontrar soluciones para disminuir las emisiones de gases del parque automovilístico. En este sentido, el

aumento en la cantidad de materiales plásticos, capaces de sustituir componentes metálicos, es una de las estrategias fundamentales para reducir el peso de los vehículos.

En cualquier vehículo de un segmento medio es posible encontrar diversos tipos de materiales poliméricos (Tabla 1.1). La utilización de uno u otro depende de la aplicación a la que se destinen, pero también del precio y del procesado. A pesar de la variedad de opciones, la familia de los PUR y el PP son los dos más empleados, alcanzando casi el 40% del peso total del plástico utilizado en un vehículo.

Tabla 1.1. Polímeros empleados en automoción.

Aplicación	Polímeros
Parachoques	PS, ABS, PC/PBT
Asientos	PUR, PP, PVC, ABS, PA
Tablero de mandos	PP, ABS, PPE, PC
Sistema de combustible	PE, POM, PA, PP, PBT
Paneles	PP, PPE
Componentes bajo capó	PA, PP, PBT
Acabados interiores	PP, ABS, PET, POM, PVC
Componentes eléctricos	PP, PE, PBT, PA, PVC
Acabados exteriores	ABS, PA, PBT, POM, PP
Iluminación	PC, PBT, PMMA
Tapicería	PVC, PUR, PP, PE
Contenedores de líquidos	PP, PE, PA

De todos los materiales empleados por la industria de la automoción, las poliamidas suponen un 9-12% del plástico utilizado en un vehículo. La selección de estos materiales para el presente trabajo de investigación responde a que se trata de materiales técnicos con buenas propiedades mecánicas, elevada resistencia térmica y química, fáciles de procesar mediante métodos convencionales y con un precio asequible. De acuerdo a estas propiedades, en la industria de la automoción se emplean principalmente en aplicaciones estructurales, pero también en componentes electrónicos y en la conducción de gases y fluidos.

A pesar del amplio abanico que ofrece la selección de una u otra familia de plásticos, en muchas ocasiones es necesario el uso de aditivos

y/o modificantes para ajustar las propiedades a las demandas de una determinada aplicación. Los aditivos se añaden a la matriz en bajas concentraciones (< 5%) para modificar la procesabilidad, la apariencia, la cristalinidad o la estabilidad. Los modificantes se usan en mayores concentraciones para producir cambios en las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas, ópticas, comportamiento a la llama, etc. En la Tabla 1.2 se muestran los aditivos y modificantes más comúnmente empleados en matrices poliméricas². Debe tenerse en cuenta que la incorporación de aditivos y modificantes a la matriz polimérica no es trivial, pues la adición de los mismos generalmente no sólo tiene efecto sobre una determinada propiedad. Por ejemplo, el uso de retardantes de llama no sólo mejora el comportamiento de los plásticos frente al fuego, también tiene un importante efecto en la procesabilidad debido a los cambios producidos en la viscosidad de la matriz.

Tabla 1.2. Aditivos y modificantes tradicionales en matrices poliméricas².

Modificación	Tipo	Propósito
Estabilizantes térmicos	Aditivo	Evitar oxidaciones
Estabilizantes UV	Aditivo	Extender la vida en exteriores
Lubricantes	Aditivo	Ayuda de Procesado
Agentes de desmoldeo	Aditivo	Ayuda de procesado
Colorantes	Aditivo	Estética y codificación
Cargas minerales	Modificante	Mejoras de rigidez
Fibras continuas	Modificante	Mejoras de rigidez y absorción de impacto
Metales, carbono	Modificante	Disipación estática
Elastómeros	Modificante	Mejoras de tenacidad
Retardantes de llama	Modificante	Reducción de la inflamabilidad y generación de humo
Plastificantes	Modificante	Flexibilidad

De forma general, se emplean dos metodologías para incorporar aditivos en las matrices poliméricas. La primera consiste en la adición de los mismos durante la polimerización, mientras que la segunda es la mezcla en fundido a partir de concentrados de carga, técnica conocida como *masterbatch*. En el caso de los modificantes, la técnica más habitual es la mezcla en fundido o *compounding*. La metodología empleada para la incorporación de aditivos y modificantes debe estudiarse con

detenimiento, pues el grado de mezclado o las dispersiones alcanzadas pueden tener importantes efectos en las propiedades finales del polímero.

Cuando un modificante se emplea con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas, de una matriz polimérica, se le denomina refuerzo o carga. Desde el punto de vista de la aplicación como piezas estructurales para la industria de la automoción, donde se demandan mejoras termomecánicas, los refuerzos más comunes son las cargas minerales y las fibras. Las cargas minerales son un refuerzo relativamente barato (mica, talco, arcilla, etc.) capaz de mejorar la rigidez de la matriz, su temperatura de deflexión bajo carga o las contracciones finales debidas al procesado. Con respecto a las fibras, pueden ser de diversas clases dependiendo de su composición: vidrio, carbono, cerámicas, metálicas, poliméricas o vegetales. De todas las mencionadas, a nivel industrial, la fibra de vidrio es la más común debido al equilibrio propiedades/precio de los *composites* finales. La fibra de vidrio produce mejoras en el módulo, la rigidez, la temperatura de servicio, la estabilidad dimensional y la absorción de humedad. Sin embargo, la necesidad de emplear grandes volúmenes tiene una serie de efectos adversos, como la disminución de la capacidad de deformación, el incremento de la viscosidad en fundido y el aumento de la densidad.

En resumen, las distintas familias poliméricas brindan un amplio abanico de propiedades, que convierten a los polímeros en materiales con aplicaciones masivas en todos y cada uno de los sectores industriales. Para mejorar las propiedades de la matriz, o dotarla de nuevas funcionalidades, es común el empleo de cargas. Sin embargo, estas cargas no actúan de forma específica sobre una o varias propiedades, sino que también producen cambios, en mayor o menor medida, en otras. Además, el empleo de estas cargas presenta otros problemas adicionales, como el incremento en el precio del producto final debido a la carga y la necesidad de una etapa de procesado a mayores para dispersarla en seno de la matriz.

Para hacer frente a esta problemática, la investigación en el sector de los plásticos prosiguió con el desarrollo de los nanocompuestos. Estos materiales están formados por una matriz polimérica y un refuerzo en el que al menos una de sus dimensiones está en la escala de los nanómetros (10^{-9} m). El empleo de los nanorefuerzos permite mejorar de forma importante las propiedades de la matriz virgen. Entre las propiedades que se mejoran con la incorporación de nanorefuerzos se encuentran las

mecánicas³⁻⁴, eléctricas⁵⁻⁶, ignífugas⁷⁻⁸, de barrera⁹⁻¹⁰, resistencia a disolventes, estabilidad medioambiental, etc. Otro aspecto importante del empleo de nanorefuerzos es su capacidad para producir mejoras utilizando contenidos mucho menores que las cargas tradicionales. Estos refuerzos presentan un gran área superficial en relación a su volumen, lo que permite la mejora de propiedades específicas minimizando la penalización sobre otras¹¹⁻¹².

Desde la obtención de los primeros nanocompuestos de poliamida/montmorillonita por parte de los investigadores de Toyota en los años 90¹³⁻¹⁴, el número de nanopartículas capaces de mejorar las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas no ha dejado de aumentar (arcillas, sílice, grafeno, nanotubos de carbono, óxidos e hidróxidos metálicos, etc.). De entre todos los nanorefuerzos mencionados, las nanoarcillas han atraído un gran interés debido a su abundancia y bajo coste. Además, su adición en el seno de matrices poliméricas produce mejoras simultáneas en las propiedades mecánicas, de barrera, la temperatura de servicio y la resistencia a la llama.

Históricamente, la nanoarcilla más empleada para la obtención de nanocompuestos poliméricos ha sido la montmorillonita. Se trata de un silicato laminar, con el que nuestro grupo de investigación tiene una amplia experiencia en la elaboración y análisis de sus nanocompuestos¹⁵⁻¹⁹. Sin embargo, en los últimos años el interés del grupo se ha centrado en arcillas fibrilares como la sepiolita, debido a su capacidad para producir mayores aumentos en las propiedades mecánicas que las nanoarcillas laminares²⁰⁻²¹. Además de su capacidad para dar lugar a nanocompuestos con elevadas propiedades mecánicas, la sepiolita presenta otras importantes ventajas frente a la montmorillonita. Por un lado, al tener estructura fibrilar, no es necesario realizar ningún tipo de tratamiento para conseguir la intercalación o exfoliación de las diferentes láminas. Por otro, el precio es significativamente más bajo (1:6). Un grado de sepiolita sin ningún tipo de modificación, como es el caso de este estudio, puede adquirirse por 1.5 €/kg.

En comparación con la fibra de vidrio, la sepiolita presenta un área superficial mucho mayor, lo permite mejorar la rigidez y la temperatura de servicio con porcentajes de refuerzo mucho menores. Como se verá en capítulos posteriores, esto supone una importante ventaja frente a los *composites* reforzados con fibra de vidrio, ya que porcentajes

más bajos de refuerzo penalizan en menor medida otros aspectos importantes como la tenacidad, el procesado o el peso final de las piezas (Tabla 1.3). Sin embargo, el empleo de sepiolita como nanorefuerzo también presenta retos tecnológicos que deber ser resueltos, como su dispersión en el seno de la matriz, la compatibilidad entre ambas y el escalado industrial de los métodos de obtención.

Tabla 1.3. Comparación de *composites* reforzados con fibra de vidrio y nanocompuestos reforzados con sepiolita.

Aplicaciones estructurales en automoción	<i>Composites</i> de fibra de vidrio	Nanocompuestos de sepiolita
Rigidez		
Temperatura de servicio		
Procesado sencillo		
Peso		
Coste		

En este trabajo de investigación, la matriz polimérica con la que se ha mezclado la sepiolita ha sido la poliamida. Como se especifica en el capítulo siguiente, las poliamidas son una familia de plásticos técnicos que ofrecen una amplia gama de propiedades. De forma general se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, una temperatura de servicio elevada y su buena resistencia química a muchos ácidos, aceites e hidrocarburos aromáticos y alifáticos^{2, 22}.

Como ya se ha mencionado, las poliamidas suponen el 10% del plástico total empleado en la automoción. Sin embargo, están presentes en muchos otros sectores industriales como la edificación y construcción, embalaje, electricidad y electrónica, deportes, bienes de consumo, etc. En este sentido, la aplicación de los nanocompuestos desarrollados en este trabajo puede extenderse a varios sectores industriales. Sin embargo, especialmente interesante es su empleo como sustitutos de *composites* reforzados con fibras en el de la automoción, debido a sus elevadas

prestaciones mecánicas, altas temperaturas de servicio, sencillez de procesado, disminución de peso en piezas finales y su precio competitivo.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo de investigación es el desarrollo de nanocompuestos de poliamida/sepiolita capaces de competir en propiedades, pero también en precio, con *composites* comerciales de poliamida reforzados con fibra de vidrio.

Para la realización del estudio se han seleccionado dos matrices poliméricas distintas: la PA6 y la BioPA11. La elección de estas dos poliamidas no fue arbitraria, sino que responde a las tendencias actuales de mercado. Por un lado, de toda la familia de poliamidas, la PA6 y sus correspondientes *composites* son los de mayor volumen de ventas. Esta característica convierte a la PA6 un punto de referencia ideal para evaluar la competitividad de los nanocompuestos de sepiolita frente a los *composites* comerciales (Capítulo IV). Por otro lado, la selección de la BioPA11 responde a la tendencia actual de incrementar el número de aplicaciones de bio-polímeros en diferentes sectores industriales (Capítulos V y VI). En este sentido, las propiedades de la BioPA11 la convierten en uno de los materiales más prometedores para obtener *composites* técnicos a partir de matrices de origen biológico.

Independientemente de la matriz empleada, la metodología ha sido muy similar. En ambos casos, los nanocompuestos se han obtenido mediante el empleo de las dos técnicas con mayor viabilidad industrial: intercalado en fundido y polimerización *in situ*. Posteriormente la evaluación del éxito alcanzado se ha determinado mediante la caracterización morfológica, térmica y mecánica de los nanocompuestos finales.

1.2.2. Objetivos específicos

Para abordar todos los aspectos mencionados durante el capítulo y llevar a cabo este trabajo de investigación, se marcaron los siguientes objetivos parciales:

- Selección de las matrices poliméricas y nanorefuerzos para la obtención de nanocompuestos con aplicaciones viables en el sector de la automoción.
- Estudio de la influencia del método de obtención, *compounding* y polimerización *in situ*, sobre las propiedades finales de los nanocompuestos de PA6/Sepiolita.
- Influencia de la modificación de la sepiolita, mediante el empleo de aminosilanos, sobre las propiedades finales de los nanocompuestos de PA6/Sepiolita.
- Comparación del comportamiento termo-mecánico y reológico de los nanocompuestos de PA6/Sepiolita con *composites* comerciales de PA6 reforzados con altos contenidos de fibra de vidrio.
- Obtención y caracterización de nanocompuestos bio-basados de BioPA11/Sepiolita mediante las técnicas de *compounding* y polimerización *in situ*.
- Estudio de la viabilidad de emplear los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita en procesos impresión 3D.

1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

Capítulo I: Introducción y objetivos

En este primer capítulo se exponen las razones que motivaron esta investigación, así como los objetivos perseguidos y la estructura seguida para presentar los resultados. En esta sección se explica la importancia de los materiales plásticos en todos los sectores industriales y la necesidad de reforzarlos para cumplir con las expectativas de determinadas aplicaciones.

Capítulo II: Nanocompuestos de poliamida

En este capítulo se realiza un resumen del estado de la técnica sobre los nanocompuestos de poliamida. En primer lugar, se describen las características generales de las matrices de poliamida y los grados comerciales existentes. Posteriormente se detallan los métodos de obtención de nanocompuestos y los efectos producidos, en las propiedades finales de los nanocompuestos, por la inserción de distintos tipos de nanopartículas.

Capítulo III: Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo se presentan los materiales comerciales empleados a lo largo del estudio, así como las técnicas de procesado y de caracterización utilizadas para la obtención y posterior evaluación de los nanocompuestos.

Capítulo IV: Nanocompuestos PA6/Sepiolita

El objetivo que se plantea en este capítulo es la preparación de nanocompuestos de PA6/Sepiolita capaces de remplazar a *composites* comerciales reforzados con fibra de vidrio. Se realizó un estudio exhaustivo de los efectos de la modificación superficial de la nanoarcilla, el contenido de la misma y la metodología de preparación a partir de las propiedades presentadas por los nanocompuestos finales.

Capítulo V: Nanocompuestos BioPA11/Sepiolita

El empleo de bio-polímeros como matrices poliméricas para la obtención de *composites* técnicos es uno de los principales retos fijados por las industrias para la próxima década. En este sentido, el objetivo de este capítulo es la obtención de nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita que aporten soluciones al desafío de usar materiales sostenibles en aplicaciones con altos requerimientos técnicos.

Capítulo VI: Impresión 3D de BioPA11/Sepiolita

En este capítulo se estudia la viabilidad de emplear los nanocompuestos de bio-poliamida en procesos de fabricación aditiva. Esta evaluación se ha realizado en base a dos parámetros fundamentales: las propiedades mecánicas y la precisión dimensional de las piezas impresas.

Capítulo VII: Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes que derivan de este trabajo de investigación.

1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Plastics Europe. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data> (accessed August 2018).
2. Kohan, M. I., Nylon plastics handbook. Hanser: 1995.
3. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2013, 45 (1), 459-465.
4. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites for injection moulding applications. *Applied Clay Science* 2018, 162, 129-137.
5. Caamaño, C.; Grady, B.; Resasco, D. E., Influence of nanotube characteristics on electrical and thermal properties of MWCNT/polyamide 6,6 composites prepared by melt mixing. *Carbon* 2012, 50 (10), 3694-3707.
6. Ding, P.; Su, S.; Song, N.; Tang, S.; Liu, Y.; Shi, L., Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process. *Carbon* 2014, 66, 576-584.
7. Du, M.; Guo, B.; Jia, D., Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International* 2010, 59 (5), 574-582.
8. Gentiluomo, S.; Veca, A. D.; Monti, M.; Zaccone, M.; Zanetti, M., Fire behavior of polyamide 12 nanocomposites containing POSS and CNT. *Polymer Degradation and Stability* 2016, 134, 151-156.
9. Gilman, J. W., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science* 1999, 15 (1), 31-49.
10. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1993, 31 (10), 2493-2498.
11. Prashantha, K.; Schmitt, H.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2011, 71 (16), 1859-1866.
12. Yiu, W. M.; Zhong, Z. Y., *Polymer Nanocomposites*. CRC Press: 2006.
13. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. *Journal of Materials Research* 1993, 8 (5), 1174-1178.

14. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 1993, 8 (5), 1179-1184.
15. García-López, D.; Picazo, O.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal* 2003, 39 (5), 945-950.
16. Cárdenas, M. A.; García-López, D.; Gobernado-Mitre, I.; Merino, J. C.; Pastor, J. M.; Martínez, J. d. D.; Barbeta, J.; Calveras, D., Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites – Effect of particle size and surface treatment of ATH filler. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93 (11), 2032-2037.
17. Gallego, R.; García-López, D.; López-Quintana, S.; Gobernado-Mitre, I.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of blending sequence on micro- and macrostructure of PA6/mEPDM/EPDMgMA blends reinforced with organoclay. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 109 (3), 1556-1563.
18. Cárdenas, M. Á.; García-López, D.; García-Vilchez, A.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Synergy between organo-bentonite and nanofillers for polymer based fire retardant applications. *Applied Clay Science* 2009, 45 (3), 139-146.
19. Gallego, R.; García-López, D.; Merino, J.; Pastor, J., The effect of montmorillonite and compatibilizer quantities on stiffness and toughness of polyamide nanoblends. *Polymer International* 2010, 59 (4), 472-478.
20. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay nanocomposites obtained by in situ polymerization with metallocene catalysts. *European Polymer Journal* 2016, 75, 125-141.
21. Asensio, M.; Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., In situ polymerization of isotactic polypropylene sepiolite nanocomposites and its copolymers by metallocene catalysis. *European Polymer Journal* 2018, 100, 278-289.
22. Aharoni, S. M., *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. J. Wiley and Sons: 1997.

Capítulo II

Nanocompuestos de Poliamida

En este capítulo se realiza un resumen del estado de la técnica sobre los nanocompuestos de poliamida. En primer lugar se describen las características generales de las matrices de poliamida y los grados comerciales existentes. Posteriormente se detallan los métodos de obtención de nanocompuestos y los efectos producidos, en las propiedades finales de los nanocompuestos, por la inserción de distintos tipos de nanopartículas.

2.1. POLIAMIDAS Y BIO-POLIAMIDAS

2.1.1. Poliamidas

Las poliamidas son polímeros que contienen grupos amida (-CONH-) como parte recurrente de su cadena. En la naturaleza, estos polímeros se encuentran en los seres vivos en forma de polipéptidos (proteínas), así como en algunas fibras naturales como la seda o la lana. La necesidad de obtener alternativas sintéticas a estas fibras fue responsable de dar lugar a las primeras poliamidas alifáticas en los años 30 del pasado siglo.

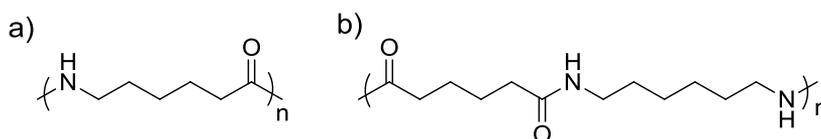


Figura 2.1. Unidades repetitivas de la PA6 (a) y PA66 (b).

Atendiendo a los monómeros empleados durante la síntesis, cabe distinguir dos tipos de poliamidas alifáticas: las obtenidas a partir de un aminoácido o lactama y las obtenidas por la policondensación de una diamina con ácidos dicarboxílicos. El empleo de aminoácidos o lactamas da lugar a la familia PA X (Figura 2.1a), donde X representa el número de -CH₂- entre el grupo ácido y amino del monómero. Por otro lado, la policondensación de diácidos y diaminas da lugar a la familia de las PA XY (Figura 2.1b), donde X e Y representan el número de -CH₂- en la

diamina y el diácido respectivamente. En la Tabla 2.1 se presentan los monómeros empleados para la obtención de las poliamidas alifáticas comerciales más importantes y los principales productores mundiales.

Históricamente se reconoce a W.H. Carothers como el inventor de la poliamida en el transcurso de sus trabajos para la compañía DuPont¹⁻⁴. En concreto, sintetizó la PA66 a partir de la condensación de ácido adípico y hexametildiamina. En 1938 la compañía construyó la primera planta para la producción de fibras de PA66, que comenzaron a comercializarse en el año 1940 con el nombre genérico de *Nylon*. Otra figura importante en la década de los 30, fue el científico berlinés P. Schalck, que sintetizó por primera vez la PA6 a partir del anillo de la caprolactama⁵. En un principio la PA6 se destinó exclusivamente a la producción de fibras textiles, que se comercializó bajo el nombre de *Perlon*. Ya en la década de los 40, muchos investigadores, entre ellos el que luego fue ganador del Premio Nobel P. Flory, se centraron en el estudio de las cinéticas de reacción para incrementar los pesos moleculares de las poliamidas. Estos desarrollos propiciaron que, en los años 50, las poliamidas comenzasen a emplearse en procesos de inyección y extrusión de piezas plásticas⁶.

Tabla 2.1. Principales poliamidas comerciales y productores mundiales.

Monómeros	PA	Compañía
Caprolactama	PA6	BASF, DuPont, DSM, Solvay, Toray, Ube
Ácido 11-aminoundecanoico	PA11	DSM
Lauro lactama	PA12	DSM, Toray, Ube
Tetrametilendiamina, ácido adípico	PA46	DSM
Hexametildiamina, ácido adípico	PA66	BASF, DSM, Solvay, Toray, Ube
Hexametildiamina, ácido sebácico	PA610	BASF, Toray
Hexametildiamina, ácido dodecanodioico	PA612	DuPont
Dodecametilendiamina, ácido dodecanoico	PA1212	DuPont

Posteriormente, diversas industrias (DuPont, DSM, BASF, Ube, etc) han desarrollado toda una familia de poliamidas alifáticas con distintas propiedades, que permiten su empleo en todos y cada uno de los sectores industriales (transporte, construcción, electricidad y electrónica,

embalaje, bienes de consumo, deportes, etc). La alta demanda de poliamidas por parte de estos sectores se debe a una buena combinación de propiedades en un rango relativamente amplio de temperatura y humedad: rigidez, tenacidad, alta resistencia a la abrasión, bajo coeficiente de fricción, elevada resistencia química a muchos ácidos, aceites e hidrocarburos aromáticos y alifáticos⁶⁻⁷.

De forma general, las propiedades termo-mecánicas de las poliamidas vienen determinadas por la longitud de la cadena hidrocarbonada entre los grupos amida⁷. De esta forma, las poliamidas sintetizadas a partir de monómeros de cadena corta, como la PA46, presentan mayor cantidad de grupos amida a lo largo de la cadena, lo que les confiere mayor rigidez molecular. Esta rigidez se traduce en temperaturas de servicio más altas y mejores prestaciones mecánicas, que las poliamidas obtenidas a partir de monómeros de cadenas hidrocarbonadas más largas, como la PA1212. Sin embargo, la mayor cantidad de grupos amida también presenta algunos efectos adversos importantes. Por un lado, produce un aumento del carácter hidrofílico, provocando mayores pérdidas mecánicas en ambientes de alta humedad. Por el otro, los grupos amida son susceptibles de hidrolizarse, disminuyendo su resistencia frente a algunos los ácidos.

A pesar del amplio abanico de posibilidades, para la realización de este trabajo de investigación se ha seleccionado la PA6. A día de hoy, esta poliamida es la de mayor producción mundial debido al equilibrio entre sus propiedades mecánicas, su elevada resistencia térmica y química, la sencillez de procesado y su precio.

Aunque este trabajo está centrado exclusivamente en las poliamidas alifáticas, es importante señalar que desde la década de los 70, también se han destinado grandes esfuerzos al desarrollo de poliamidas aromáticas o aramidas. Éstas, a diferencia de las alifáticas, contienen estructuras aromáticas en su estructura, lo que les confiere módulos elásticos extremadamente altos, una resistencia térmica excelente, puntos de fusión muy elevados, baja inflamabilidad y mejor resistencia a la oxidación. Los primeros ejemplos fueron desarrollados por DuPont y se comercializaron con los nombres de *Nomex* y *Kevlar* (Figura 2.2)⁸⁻¹⁰. En la actualidad, la investigación en el campo de las aramidas no sólo se centra en la obtención de fibras de alto módulo y elevada resistencia térmica, sino también en su empleo como recubrimientos aislantes,

membranas, intercambiadores iónicos y productos para moldeo a alta temperatura¹¹.

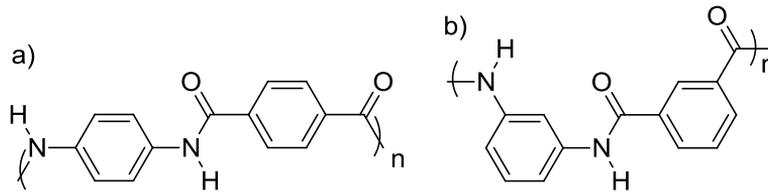


Figura 2.2. Estructuras químicas del *Kevlar* (a) y *Nomex* (b).

2.1.2. Bio-poliamidas

Durante las últimas dos décadas la necesidad de encontrar alternativas a los recursos fósiles ha sido una necesidad constante para la industria del plástico¹²⁻¹³. La concienciación social sobre el medio ambiente, el cambio climático y la limitación de los recursos fósiles, ha propiciado un interés creciente en matrices poliméricas de origen biológico¹⁴⁻¹⁵.

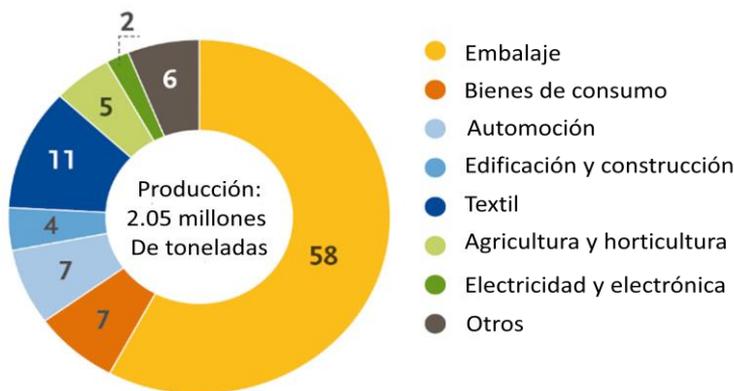


Figura 2.3. Consumo de bio-polímeros por sectores industriales¹⁶.

En el año 2017, los bio-plásticos representaron menos del 1% (2.05 millones de toneladas) de la producción mundial de plástico¹⁶. Sin embargo, el aumento de la demanda de estos materiales lo convierte en un mercado muy dinámico que favorece la investigación en nuevos bio-polímeros y el remplazo de los tradicionales en determinadas aplicaciones. En la actualidad, estos bio-plásticos se emplean en básicamente todos los sectores industriales (Figura 2.3): embalaje (58%), bienes de consumo

(7%), automoción (7%), edificación y construcción (4%), textiles (11%), agricultura y horticultura (5%), electricidad y electrónica (2%) y otros (6%)¹⁶.

El término bio-polímero se aplica a cualquier polímero obtenido a partir de fuentes de origen biológico. Sin embargo, los bio-plásticos se han clasificado en dos grandes grupos: los bio-degradables¹⁷⁻¹⁸, como el PLA o PHA, y los no bio-degradables, como el PET o la PA, que debido a sus buenas propiedades termo-mecánicas son especialmente interesantes para la obtención de *composites* técnicos¹⁹⁻²¹.

Centrándonos en las bio-poliamidas, se han estudiado diversas fuentes de biomasa para la obtención de los precursores: el aceite de oliva (ω -aminoácido C9), de vernonia (ω -aminoácidos C11 y C12) y de ricino (ω -aminoácidos C10 y C11)²²⁻²³. Sin embargo, sólo la obtención de monómeros a partir del aceite de ricino ha supuesto un éxito comercial, posiblemente debido a sus aplicaciones previas en cosmética y farmacia²⁴. El aceite de ricino se obtiene a partir de las semillas de la planta de ricino. Este aceite puede alcanzar contenidos del 95% de ácido ricinoleico, que se utiliza como molécula de partida para la obtención de monómeros para la síntesis de bio-poliamidas (Figura 2.4)²³⁻²⁴.

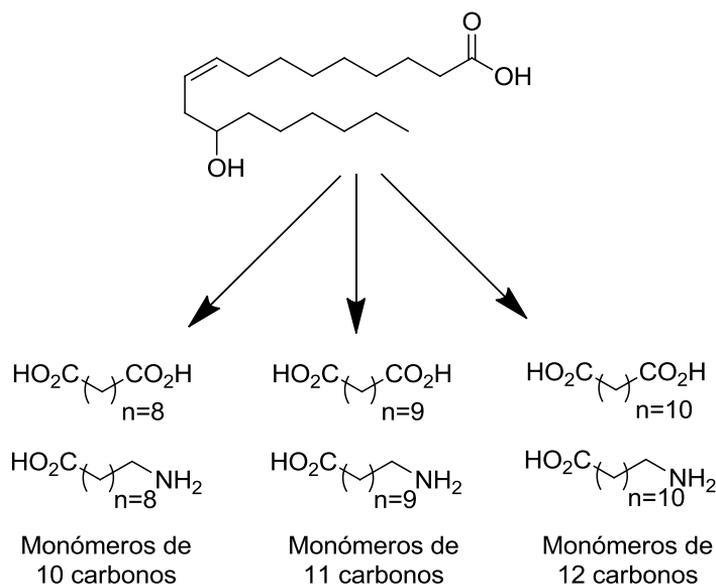


Figura 2.4. ω -Aminoácidos y ácidos dicarboxílicos obtenidos a partir del aceite de ricino.

De entre todos los posibles monómeros mostrados en la Figura 2.4, la mayoría de las bio-poliámidas que existen en el mercado se obtienen a partir de la policondensación de diácidos bio-basados con diaminas de origen fósil, para obtener bio-poliámidas del tipo PAXY. Esta metodología permite obtener poliámidas parcialmente bio-basadas con propiedades similares a las de sus análogas de origen fósil. Hoy en día, todos los grandes productores mundiales comercializan estas poliámidas: BASF (Utramid Balance), DuPont (Zytel), Solvay (Technyl eXten), Arkema (Hyprolon). Sin embargo, su aplicabilidad en el mercado se ve limitada debido al incremento de precio que supone la utilización de diácidos bio-basados.

Un caso diferente es el de la bio-poliámidas 11 comercializada por Arkema (*Rilsan*). En este caso, la bio-poliámidas se obtiene por policondensación del ácido 11-aminoundecanoico (ω -aminoácido de 11 carbonos), dando lugar a una poliámidas 100% bio-basada. Esta bio-poliámidas, cuenta con aplicaciones en automoción y la industria del gas y petróleo²⁵. La selección de esta poliámidas para la realización de este trabajo de investigación se debe a que, a pesar de su precio, la demanda no ha dejado de crecer en los últimos años debido a sus aceptables propiedades mecánicas, baja absorción de humedad y elevada resistencia térmica y química^{7, 26-29}.

2.2. NANOPARTÍCULAS Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN

2.2.1. Clasificación de nanopartículas

Como se mencionó en el capítulo anterior, los nanocompuestos poliméricos están formados por una matriz polimérica y un carga o refuerzo de tamaño nanométrico en al menos una de sus dimensiones (Figura 2.5). Estos refuerzos pueden tener una dimensión en la nanoescala (arcillas minerales en capas y grafeno)³⁰⁻³¹, dos dimensiones (nanotubos y nanofibras)³²⁻³⁴, o tres dimensiones (nanopartículas esféricas)³⁵⁻³⁸.

Durante más de dos décadas, los nanocompuestos poliméricos han atraído el interés académico y de la industria por su capacidad para mejorar las propiedades de la matriz empleando concentraciones relativamente bajas de nanopartículas. A diferencia de las cargas de

dimensiones de tamaño macro, las nanopartículas tienen un gran área superficial en relación a su volumen, lo que permite la mejora de propiedades específicas minimizando la penalización sobre otras³⁹.

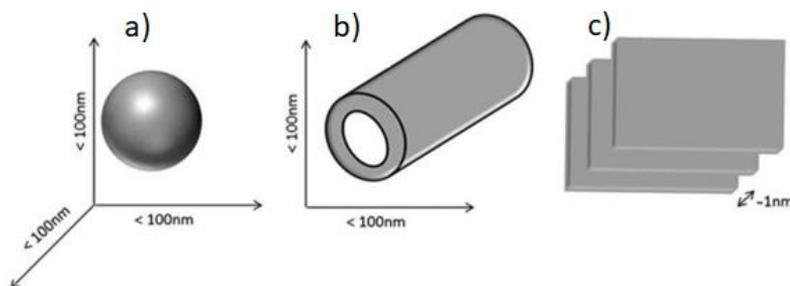


Figura 2.5. Clasificación de nanopartículas: esféricas (a), nanotubos o nanofibras (b) y laminares o en capas (c).

2.2.2. Métodos de obtención de nanocompuestos

Independientemente de la metodología empleada para la obtención de nanocompuestos, si se persigue maximizar los efectos del nanorefuerzo, es necesaria una dispersión homogénea de las nanopartículas en el seno de la matriz polimérica. Además, en muchos casos, es necesaria la realización de modificaciones superficiales sobre el nanorefuerzo para mejorar la afinidad polímero/nanopartícula y asegurar una buena interacción entre ambos. Tradicionalmente se han empleado tres métodos para obtención de nanocompuestos: mezclado en disolución, intercalado en fundido y polimerización *in situ*.

Mezclado en disolución

Este método consiste en la disolución de la matriz en un disolvente adecuado y el mezclado físico con la nanopartícula. Posteriormente, se evapora el disolvente para obtener un film del nanocompuesto⁴⁰⁻⁴³. Su empleo se ha centrado en polímeros solubles en medios acuosos como el polietilenglicol (PEO)⁴⁴, polivinil alcohol (PVA)⁴², povidona (PVP)⁴⁵, etc.

En los últimos años, esta técnica también se ha empleado para obtener nanocompuestos de poliamida, reforzados con grafeno y nanotubos de carbono, utilizando ácido fórmico o acetamida como

disolventes⁴⁶⁻⁴⁸. Aunque las dispersiones alcanzadas son buenas, desde el punto de vista industrial, presenta la limitación de emplear grandes cantidades de disolvente.

Intercalado en fundido

El proceso de intercalado o mezclado en fundido es el más común para matrices termoplásticas y consiste en el mezclado físico de la nanopartícula con el polímero fundido⁴⁹⁻⁵³. Para la obtención de los nanocompuestos se emplea una extrusora o mezclador interno, capaz de fundir el polímero y dispersar los nanorefuerzos mediante el efecto cizalla de las máquinas.

Esta metodología es la empleada para dispersar los modificantes o aditivos tradicionales en el seno de matrices termoplásticas. Sin embargo, la dispersión de refuerzos de tamaño nanométrico es más compleja debido a su tendencia a formar aglomerados por su elevada superficie específica. En los últimos años, estos problemas se han minimizado mediante el empleo de agentes compatibilizantes⁵⁴⁻⁵⁵, capaces de mejorar la tensión interfacial entre polímero y nanopartícula.

Polimerización in situ

La tercera técnica para la obtención de nanocompuestos es la polimerización *in situ*^{38, 56-60}. En este caso, las nanopartículas se mezclan con los monómeros como paso previo a la polimerización, con lo que la compatibilidad entre ambos componentes y la dispersión de la nanopartícula en el seno de la matriz se ven mejoradas⁶¹⁻⁶². Otra ventaja importante de esta técnica frente a los procesos de intercalado en fundido es que los nanocompuestos finales se obtienen en un solo paso, evitando el fundido del polímero y ahorrando una etapa de procesado.

2.3. NANOCOMPUESTOS DE POLIAMIDA

Como se mencionó en el capítulo anterior, los primeros nanocompuestos de poliamida fueron reportados por investigadores de Toyota a principios de los años 90^{60, 63-66}. De acuerdo a la base de datos Scopus, fue a partir del año 2000 cuando las publicaciones y patentes sobre los nanocompuestos de poliamida empezaron a crecer de forma

exponencial hasta el año 2010. Desde entonces, el número de trabajos se ha mantenido por encima de 150 publicaciones cada año (Figura 2.6).

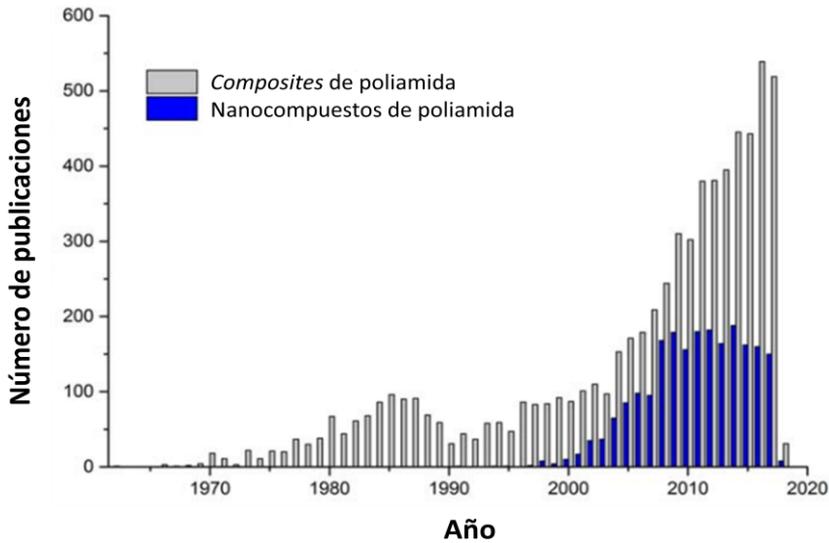


Figura 2.6. Número de publicaciones sobre *composites* y nanocompuestos de poliamida hasta diciembre de 2017⁶⁷.

La tendencia mundial en la investigación de nanocompuestos parece seguir las tendencias de “*Hype Cycle*” o ciclo de sobreexpectación. Esta herramienta es utilizada para representar gráficamente la madurez de una tecnología y dar una visión de cómo puede evolucionar en el tiempo (Figura 2.7). De acuerdo a la gráfica, ya hemos superado las fases de “lanzamiento”, donde se producen importantes avances científicos en torno a la tecnología, y el “pico de expectativas sobredimensionadas”, donde se genera un entusiasmo desmedido en cuanto a las aplicaciones. Puesto que el número de investigaciones ha empezado a decaer y las aplicaciones no han tenido el impacto esperado, actualmente nos encontramos en la tercera fase, el “abismo de la desilusión”. Sin embargo, desde nuestro grupo de investigación consideramos que se trata de una tecnología con recorrido y que es ahora, cuando la tecnología es lo suficientemente madura, el momento de consolidarla y encontrar aplicaciones específicas con viabilidad comercial.



Figura 2.7. Ciclo de sobre-expectación de Gartner.

A lo largo de las dos últimas décadas, distintas clases de nanopartículas han sido empleadas para mejorar las propiedades mecánicas de las matrices de poliamida: arcillas, grafeno, nanotubos, sílice, óxidos metálicos, nanopartículas metálicas, etc. En los siguientes párrafos se presentan de forma resumida las características específicas que aportan, a las matrices de poliamida, las nanopartículas más comúnmente empleadas.

2.3.1. Nanoarcillas

Las arcillas son silicatos hidratados que pertenecen al grupo de los filosilicatos y cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y tamaño de grano. La estructura cristalina de las arcillas está formada por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alumina octaédricos (Figura 2.8). Los grupos del mismo tipo se unen entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros.

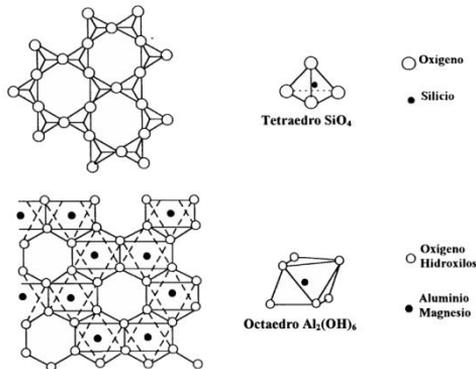


Figura 2.8. Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).

Los primeros nanocompuestos de poliamida, desarrollados por los investigadores de Toyota, emplearon la montmorillonita como nanorefuerzo para mejorar las propiedades mecánicas. La montmorillonita es un silicato del tipo 2:1, es decir, su estructura consiste en dos capas tetraédricas apuntando en sentidos opuestos entre las que se encuentra intercalada una capa octaédrica (Figura 2.9). Estos estudios demostraron la capacidad de la montmorillonita para incrementar los módulos, los esfuerzos a tracción y la temperatura de servicio de las matrices de poliamida.

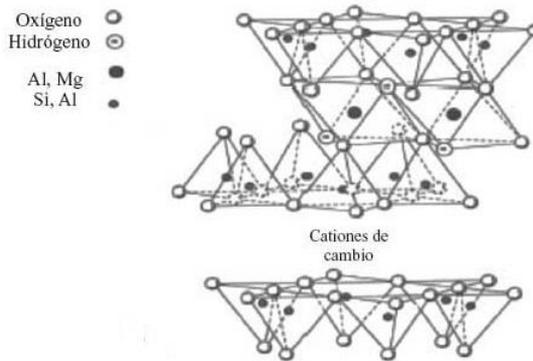


Figura 2.9. Representación estructural de la montmorillonita.

En estudios posteriores se evaluó la capacidad de la montmorillonita para mejorar la permeabilidad a los gases de los nanocompuestos de PA6⁶⁸⁻⁶⁹. Estos trabajos demuestran que la presencia de montmorillonita en el seno de la poliamida dificulta el intercambio de gases debido a que la nanoarcilla provoca un camino tortuoso para la difusión de las moléculas. Las propiedades ignífugas de los nanocompuestos de PA6/montmorillonita también han sido ampliamente estudiadas^{31, 70}. En estos trabajos se muestra como la nanoarcilla es capaz de incrementar sustancialmente la estabilidad térmica de la matriz, así como de disminuir los picos máximos de calor y la duración de la llama durante su combustión.

Sea cual sea el objetivo perseguido con la incorporación de la montmorillonita, es importante destacar que las propiedades se maximizan al promover la intercalación o exfoliación entre las láminas de la montmorillonita (Figura 2.10). Estos procesos se llevan a cabo mediante

reacciones de intercambio iónico con surfactantes catiónicos, capaces de aumentar el espaciado entre láminas sucesivas.



Figura 2.10. Representación esquemática de nanocompuestos poliméricos de montmorillonita: fases separadas (a), intercalado (b) y exfoliado (c)⁷⁰.

A pesar de que las nanoarcillas laminares han sido las más empleadas para la obtención de nanocompuestos de poliamida, en el presente estudio se decidió emplear la sepiolita por dos motivos. El primero es que son capaces de producir mayores aumentos en las propiedades mecánicas que las arcillas laminares⁷¹. El segundo, ya mencionado en la introducción, es que su precio es significativamente más bajo y consecuentemente mucho más interesante para la fabricación de piezas en serie.

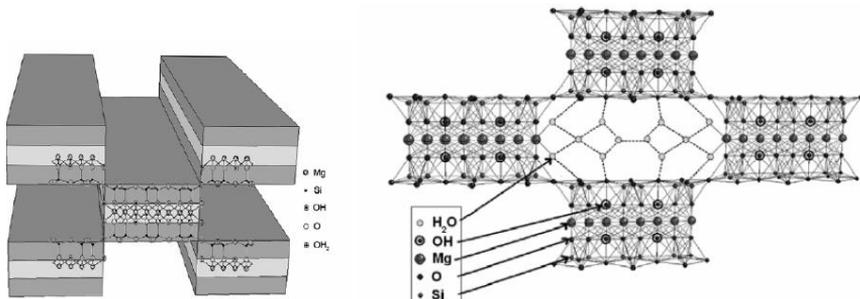


Figura 2.11. Representación estructural de la sepiolita.

La sepiolita es una arcilla fibrilar cuya fórmula molecular es $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La estructura es similar a la de la montmorillonita, pero a diferencia de ésta, carece de una estructura octaédrica continua (Figura 2.11). Esta estructura le confiere carácter fibrilar y una elevada superficie activa con una alta densidad de grupos silanoles en la superficie. Estos grupos son susceptibles de reaccionar con moléculas orgánicas, aumentando la compatibilidad entre la sepiolita y la

matriz, lo que mejora la transferencia de esfuerzos durante los ensayos mecánicos⁵⁴⁻⁵⁵.

Durante la realización del presente trabajo han surgido estudios que exploran las mejoras aportadas por la sepiolita a distintas matrices de poliamida. En el caso de la PA11 se han estudiado las diferencias, en el comportamiento térmico, entre nanocompuestos de montmorillonita y sepiolita⁷². Estos autores observaron que la adición de pequeñas concentraciones de montmorillonita producía un efecto nucleante, aumentando la cristalinidad de la PA11. Por el contrario, la adición de sepiolita disminuía la movilidad molecular de las cadenas de PA11, lo que obstaculizaba el crecimiento cristalino.

El grupo de Geología de la Universidad de Jaén ha realizado un estudio muy completo sobre la influencia de la adición de sepiolita en la PA66⁷³⁻⁷⁵. En estos trabajos se reforzó la PA66 con contenidos de sepiolita entre 0 y 9% en peso utilizando la metodología de mezclado en fundido. Los autores consiguieron buenas dispersiones en el seno la matriz polimérica, alcanzando incrementos de 80% para el módulo de Young y 30% para los esfuerzos a tracción.

En el caso de la PA6, se ha estudiado la influencia de la modificación superficial de la sepiolita sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes⁷⁶. Estos autores partieron de dos grados comerciales de sepiolita: uno sin ningún tipo de modificación y otro modificado con un aminosilano. Ambos grados fueron utilizados para obtener concentrados de carga, 20% en peso, mediante polimerización *in situ*. A continuación, los concentrados se emplearon como *masterbatch* para obtener nanocompuestos de PA6 con contenidos de sepiolita hasta el 5% en peso. Como es habitual, contenidos crecientes de sepiolita mejoraron la rigidez y empeoraron la tenacidad de los nanocompuestos. Sin embargo, no se aprecian diferencias notables entre el uso de la sepiolita pura y la modificada.

Para la matriz de PA6 también se ha investigado la influencia de la sepiolita en la degradación térmica y comportamiento al fuego⁷⁷. En este estudio se demuestra que la adición de un 5% en peso de sepiolita es capaz de incrementar sustancialmente el tiempo para la ignición y de reducir el pico máximo de calor.

A diferencia del presente trabajo, ninguno de los estudios señalados previamente evalúa la influencia del método de obtención sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos finales (Capítulos IV y V), ni la influencia de la modificación superficial de la sepiolita en el proceso de polimerización *in situ* (Capítulo IV). Tampoco se han encontrado estudios en los que los nanocompuestos de poliamida/sepiolita se empleen en procesos de fabricación aditiva (Capítulo VI).

De forma general, las nanoarcillas mejoran de forma simultánea las propiedades mecánicas de la matriz, su temperatura de servicio, las propiedades barrera y la resistencia a la llama. Por todas estas características, los nanocompuestos de poliamida/nanoarcilla son ideales para la obtención de piezas con aplicación en el sector de la automoción³¹.

2.3.2. Grafeno

El grafeno es una lámina bidimensional compuesta por carbono, donde sus átomos se disponen siguiendo un patrón hexagonal. En los últimos años, ha suscitado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas⁷⁸⁻⁷⁹. Aunque numerosos autores han demostrado que el empleo de grafeno mejora las propiedades mecánicas y la conductividad térmica de las matrices de poliamida⁷⁹⁻⁸⁴, su empleo no es frecuente debido a su elevado precio y la dificultad para dispersarlo en el seno de la matriz polimérica⁸⁵. Para evitar la aglomeración de las nanopartículas y mejorar la dispersión en la matriz polimérica, es habitual el uso de óxido de grafeno. El empleo del óxido de grafeno permite la funcionalización sobre la superficie, mejorando la compatibilidad con la matriz de poliamida y la adhesión interfacial⁸⁴. Sin embargo, la funcionalización sobre la superficie del grafeno conduce inevitablemente a una pérdida de la conductividad eléctrica de la nanopartícula.

El empleo de los nanocompuestos de grafeno para aplicaciones estructurales está descartado debido a su elevado precio. Sin embargo, la tendencia actual consiste en adicionarlo a membranas “*thin-film*” de poliamida aromáticas para el tratamiento de aguas⁸⁶⁻⁸⁷. Estos estudios han demostrado que incluso con cantidades de grafeno muy pequeñas, inferiores al 0.02%, se logra mejorar el flujo de agua a través de la membrana y disminuir los fenómenos de antiincrustamiento.

2.3.3. Nanotubos

Los nanotubos de carbono (CNT) son estructuras cilíndricas cuyo diámetro es de tamaño nanométrico. Al igual que el grafeno, los nanotubos se han empleado como nanopartículas de refuerzo debido a sus elevadas prestaciones térmicas, eléctricas y mecánicas. El principal problema del empleo de CNT es su tendencia a formar aglomerados debido a su relación de aspecto y las fuertes interacciones de Van der Waals, por lo que para conseguir una dispersión efectiva en el seno de la poliamida es necesario realizar modificaciones sobre su superficie⁸⁸ (Figura 2.12). Tras la fijación de grupos ácido o amino en la superficie de los CNT, los nanocompuestos de poliamida resultantes muestran importantes mejoras en las propiedades mecánicas y la conductividad eléctrica⁸⁹⁻⁹². También se han llevado a cabo estudios sobre la influencia del empleo de nanotubos en la resistencia al desgaste, la absorción de agua y la inflamabilidad⁹³⁻⁹⁴.

La adición de CNT a matrices de poliamida permite obtener nanocompuestos con diferentes propiedades y posibilidades de aplicación. A pesar de que las propiedades mecánicas mostradas por los nanocompuestos son buenas, actualmente su empleo se centra en maximizar las propiedades eléctricas⁹⁰.

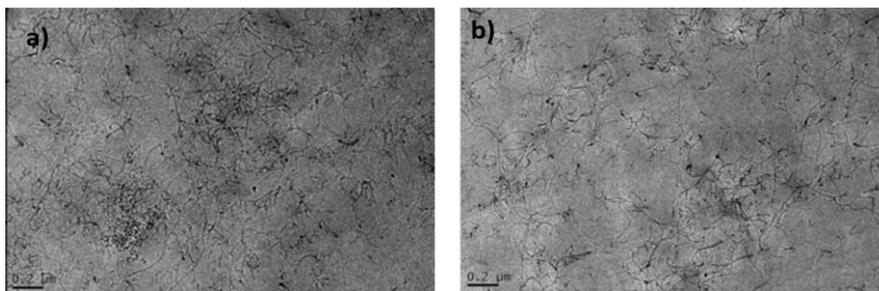


Figura 2.12. Imágenes TEM de nanocompuestos de PA6/CNT: sin modificación superficial (a) y con modificación superficial (b)⁸⁹.

Otro tipo de nanotubos muy interesantes son los de haloisita (HNT). Se trata de un aluminosilicato conformado por una capa octaédrica de alúmina y otra tetraédrica de óxido de silicio enrollada para dar lugar a una forma tubular. Tradicionalmente, debido a su estructura, se han empleado como adsorbentes de contaminantes y para la encapsulación y liberación controlada de fármacos y biomoléculas⁹⁵. La dispersión de

HNT en la matriz de poliamida es significativamente más sencilla que en el caso de los CNT debido a su elevada polaridad, por lo que no es necesario realizar ningún tipo de tratamiento superficial como paso previo al intercalado en fundido⁹⁵. Aunque las mejoras en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PA/HNT no alcanzan los valores de los PA/CNT, resultan muy interesantes porque además pueden emplearse como retardantes de llama y, en concentraciones relativamente bajas, no tienen efectos negativos sobre la tenacidad y ductilidad de la matriz⁹⁶⁻⁹⁷.

Las primeras referencias a los nanotubos de óxido de titanio (TNT) datan de los años 90⁹⁸⁻⁹⁹. Este tipo de nanotubos se ha adicionado a poliamidas mediante el método de intercalado en fundido, mejorando la rigidez y la estabilidad térmica de la matriz¹⁰⁰⁻¹⁰¹. Uno de los principales problemas que plantea el uso de los TNT es el cambio de morfología a temperaturas próximas a los 300 °C¹⁰², que son temperaturas típicas de procesado para algunas poliamidas. Sin embargo, es importante destacar que el resto de formas polimórficas del óxido de titanio también resultan muy interesantes como refuerzo para poliamidas, pues se trata de un óxido no tóxico, química y térmicamente muy estable y con propiedades antibacterianas y antioxidantes¹⁰³⁻¹⁰⁴.

Tanto los nanotubos de haloisita como los de titanio han mostrado potencial como aditivo a las membranas “*thin-film*” para procesos de osmosis inversa¹⁰⁵⁻¹⁰⁶. Los nanotubos, con cantidades muy bajas (< 0.05%), provocaron aumentos de la permeabilidad de agua sin sacrificar la filtración de sales.

2.3.4. Sílice y silsesquioxanos

La sílice o dióxido de silicio ha sido un nanorefuerzo ampliamente empleado para poliamidas debido a su capacidad para mejorar la rigidez y la estabilidad térmica de los nanocompuestos resultantes¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. Además de la sílice, se han empleado otros óxidos de silicio, aunque los que mayor interés han atraído son los silsesquioxanos, que se consideran las nanopartículas de sílice más pequeñas⁶⁷. Su estructura “tipo caja” se muestra en la Figura 2.13 y su fórmula empírica es $\text{RSiO}_{1.5}$, donde R puede ser un átomo de hidrogeno o un grupo funcional. La posibilidad de emplear distintos grupos funcionales en torno al esqueleto inorgánico permite un amplio abanico de polaridades para

mejorar la interacción entre la nanopartícula y la matriz de poliamida¹⁰⁹⁻¹¹¹.

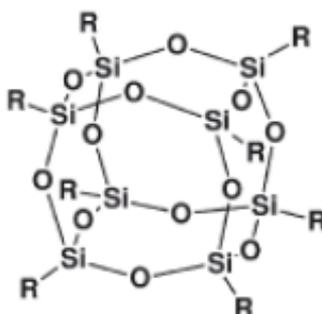


Figura 2.13. Estructura “tipo caja” de los silsesquioxanos.

El empleo de silsesquioxanos en matrices de poliamida no sólo produce mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas¹¹², sino que también ha demostrado ser un excelente retardante de llama¹¹³⁻¹¹⁴, aunque su precio es significativamente más alto que las nanoarcillas o los retardantes tradicionales.

2.3.5. Nanopartículas de plata

La plata se ha utilizado en dos morfologías diferentes: nanopartículas y nanohilos. Las nanopartículas de plata son un conocido agente antimicrobiano¹¹⁵, y su deposición sobre tejidos y membranas de poliamida ha sido reportada por varios autores¹¹⁶⁻¹¹⁷. Estos estudios demuestran la capacidad de estas nanopartículas para disminuir la proliferación de bacterias sobre las superficies tratadas. Un estudio más reciente, demuestra que la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de plata puede ser controlada mediante la encapsulación en zeolitas¹¹⁸.

Por otro lado, los nanohilos de plata se han empleado como fibras para mejorar la conductividad eléctrica de la PA11¹¹⁹. En el estudio mencionado, los nanocompuestos se obtuvieron usando el método de disolución y posteriormente se sometieron a un proceso de extrusión con baja cizalla para obtener pellets. Los nanocompuestos necesitaron cantidades de 0.6% en volumen para alcanzar el umbral de percolación, contenido muy similar al de los CNT. Sin embargo, como ventaja adicional sobre los nanotubos es que se consigue una conductividad eléctrica mil veces superior.

2.3.6. Óxidos metálicos

Además de los óxidos de titanio y silicio, que ya han sido mencionados, se ha estudiado la eficacia de distintos óxidos metálicos como nanopartículas capaces de mejorar las propiedades mecánicas de las poliamidas. Algunos ejemplos exitosos son la alúmina o trióxido de aluminio (AlO_3) y el óxido de zinc (ZnO)¹²⁰⁻¹²¹. El empleo de estos óxidos mejora la rigidez, la estabilidad térmica y la resistencia al fuego de las matrices de poliamida. Otros, como el titanato de bario (BaTiO_3) y los óxidos de hierro se han empleado para estudiar la influencia de los mismos en las propiedades ferroeléctricas y magnéticas de los nanocompuestos finales¹²²⁻¹²³.

2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carothers, W. H., Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society* 1929, 51 (8), 2548-2559.
2. Carothers, W. H., Polymerization. *Chemical Reviews* 1931, 8 (3), 353-426.
3. Carothers, W. H. U.S. Patent 2,071,250 (DuPont). 1937.
4. Carothers, W. H.; Arvin, J. A., Studies on polymerization and ring formation. II. Poly-esters. *Journal of the American Chemical Society* 1929, 51 (8), 2560-2570.
5. Seymour, R. B.; Kirshenbaum, G. S., High performance polymers: their origin and development. Elsevier: 1986.
6. Kohan, M. I., Nylon plastics handbook. Hanser: 1995.
7. Aharoni, S. M., n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties. J. Wiley and Sons: 1997.
8. Wilfong, R. E.; Zimmerman, J., Future organic tire fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 1973, 17 (7), 2039-2051.
9. King, F. W. U.S. Patent 3,079,219 (DuPont). 1963.
10. Stephens, C. U.S. Patent 3,049,518 (DuPont). 1962.
11. García, J. M.; García, F. C.; Serna, F.; de la Peña, J. L., High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science* 2010, 35 (5), 623-686.
12. Hoffman, A. J., Institutional Evolution and Change: Environmentalism and the U.S. Chemical Industry. *Academy of Management Journal* 1999, 42 (4), 351-371.

13. Kishna, M.; Niesten, E.; Negro, S.; Hekkert, M. P., The role of alliances in creating legitimacy of sustainable technologies: A study on the field of bio-plastics. *Journal of Cleaner Production* 2017, 155, 7-16.
14. L. Shen, L.; J. Haufe, J.; Patel, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics; University of Utrecht: 2009.
15. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rosa, M. D., Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology* 2008, 19 (12), 634-643.
16. European Bioplastics. <http://www.european-bioplastics.org> (accessed August 2018).
17. Iles, A.; Martin, A. N., Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. *Journal of Cleaner Production* 2013, 45, 38-49.
18. Álvarez-Chávez, C. R.; Edwards, S.; Moure-Eraso, R.; Geiser, K., Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production* 2012, 23 (1), 47-56.
19. Bodros, E.; Pillin, I.; Montrelay, N.; Baley, C., Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology* 2007, 67 (3), 462-470.
20. Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S. K., A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2015, 77, 1-25.
21. Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T., Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment* 2002, 10 (1), 19-26.
22. Ayorinde, F. O.; Nana, E. Y.; Nicely, P. D.; Woods, A. S.; Price, E. O.; Nwaonicha, C. P., Syntheses of 12-aminododecanoic and 11-aminoundecanoic acids from vernolic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1997, 74 (5), 531-538.
23. Koh, M. H.; Kim, H.; Shin, N.; Kim, H. S.; Yoo, D.; Kim, Y. G., Divergent Process for C10, C11 and C12 ω -Amino Acid and α,ω -Dicarboxylic Acid Monomers of Polyamides from Castor Oil as a Renewable Resource. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2012, 33 (6), 1873-1878.
24. Mutlu, H.; Meier, A. R., Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2010, 112 (1), 10-30.

25. Arkema Rilsan. <https://www.arkema.com/en/products/product-finder/product-viewer/Rilsan-Polyamide-11-Resin/> (accessed August 2018).
26. Rajesh, J. J.; Bijwe, J.; Tewari, U. S., Abrasive wear performance of various polyamides. *Wear* 2002, 252 (9), 769-776.
27. Rajesh, J. J.; Bijwe, J.; Tewari, U. S.; Venkataraman, B., Erosive wear behavior of various polyamides. *Wear* 2001, 249 (8), 702-714.
28. Jacques, B.; Werth, M.; Merdas, I.; Thominet, F.; Verdu, J., Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer* 2002, 43 (24), 6439-6447.
29. Pagacz, J.; Leszczyńska, A.; Modesti, M.; Boaretti, C.; Roso, M.; Malka, I.; Pielichowski, K., Thermal decomposition studies of bio-resourced polyamides by thermogravimetry and evolved gas analysis. *Thermochimica Acta* 2015, 612, 40-48.
30. Sinha Ray, S.; Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 2003, 28 (11), 1539-1641.
31. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 2008, 33 (12), 1119-1198.
32. Pramanik, C.; Nepal, D.; Nathanson, M.; Gissinger, J. R.; Garley, A.; Berry, R. J.; Davijani, A.; Kumar, S.; Heinz, H., Molecular engineering of interphases in polymer/carbon nanotube composites to reach the limits of mechanical performance. *Composites Science and Technology* 2018, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.013>.
33. Pal, G.; Kumar, S., Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube-polymer composites. *Progress in Aerospace Sciences* 2016, 80, 33-58.
34. Mittal, G.; Dhand, V.; Rhee, K. Y.; Park, S.-J.; Lee, W. R., A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, 21, 11-25.
35. Bindu, P.; Thomas, S., Viscoelastic Behavior and Reinforcement Mechanism in Rubber Nanocomposites in the Vicinity of Spherical Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 2013, 117 (41), 12632-12648.
36. Yang, J.; Han, C.-R.; Duan, J.-F.; Xu, F.; Sun, R.-C., Interaction of Silica Nanoparticle/Polymer Nanocomposite Cluster Network Structure: Revisiting the Reinforcement Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117 (16), 8223-8230.
37. Rahman, I. A.; Padavettan, V., Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - A Review. *Journal of Nanomaterials* 2012, 2012, 15.

38. Ou, Y.; Yang, F.; Yu, Z.-Z., A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1998, 36 (5), 789-795.
39. Yiu, W. M.; Zhong, Z. Y., *Polymer Nanocomposites*. CRC Press: 2006.
40. Song, L.; Hu, Y.; Wang, S.; Chen, Z.; Fan, W., Study on the solvothermal preparation of polyethylene/organophilic montmorillonite nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12 (10), 3152-3155.
41. Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B., Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites. *Polymer* 2006, 47 (3), 922-930.
42. Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T., Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 66 (3), 573-581.
43. Jimenez, G.; Ogata, N.; Kawai, H.; Ogihara, T., Structure and thermal/mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)-clay blend. *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 64 (11), 2211-2220.
44. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E., Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chemistry of Materials* 1992, 4 (6), 1395-1403.
45. Francis, C. W., Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals. *Soil Science* 1973, 115 (1), 40-54.
46. de Melo, C. C. N.; Beatrice, C. A. G.; Pessan, L. A.; de Oliveira, A. D.; Machado, F. M., Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide - reinforced polyamide 6 nanocomposites. *Thermochimica Acta* 2018, 667, 111-121.
47. Gong, L.; Yin, B.; Li, L.-p.; Yang, M.-b., Nylon-6/Graphene composites modified through polymeric modification of graphene. *Composites Part B: Engineering* 2015, 73, 49-56.
48. Liu, Y.; Chen, Z.; Yang, G., Synthesis and characterization of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites. *Journal of Materials Science* 2011, 46 (4), 882-888.
49. Hill, D. E.; Lin, Y.; Rao, A. M.; Allard, L. F.; Sun, Y.-P., Functionalization of Carbon Nanotubes with Polystyrene. *Macromolecules* 2002, 35 (25), 9466-9471.
50. Kim, J. Y.; Kim, S. H., Influence of multiwall carbon nanotube on physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006, 44 (7), 1062-1071.
51. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2013, 45 (1), 459-465.

52. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Santarén, J.; Pastor, J. M., Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2010, 70 (10), 1429-1436.
53. García-López, D.; Gobernado-Mitre, I.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer* 2005, 46 (8), 2758-2765.
54. Siritwong, C.; Sae-Oui, P.; Sirisinha, C., Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber. *Polymer Testing* 2014, 38, 64-72.
55. Xie, Y.; Hill, C. A. S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C., Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010, 41 (7), 806-819.
56. Park, S. J.; Cho, M. S.; Lim, S. T.; Choi, H. J.; Jhon, M. S., Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* 2003, 24 (18), 1070-1073.
57. Jiang, X.; Bin, Y.; Matsuo, M., Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization. *Polymer* 2005, 46 (18), 7418-7424.
58. Xu, Z.; Gao, C., In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites. *Macromolecules* 2010, 43 (16), 6716-6723.
59. Park, C.; Ounaies, Z.; Watson, K. A.; Crooks, R. E.; Smith, J.; Lowther, S. E.; Connell, J. W.; Siochi, E. J.; Harrison, J. S.; Clair, T. L. S., Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics Letters* 2002, 364 (3), 303-308.
60. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. *Journal of Materials Research* 1993, 8 (5), 1174-1178.
61. Wang, Q.; Zhou, Z.; Song, L.; Xu, H.; Wang, L., Nanoscopic confinement effects on ethylene polymerization by intercalated silicate with metallocene catalyst. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2004, 42 (1), 38-43.
62. Cui, L.; Cho, H. Y.; Shin, J.-W.; Tarte, N. H.; Woo, S. I., Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation, Characterization and Properties. *Macromolecular Symposia* 2007, 260 (1), 49-57.
63. Fujiwara, S.; Sakamoto, T. Japan Patent 109,1998 (Unitika). 1976.

64. Kamigaito, O.; Fukushima, Y.; Doi, H. U.S. Patent 4,472,538 (Toyota). 1984.
65. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1993, 31 (10), 2493-2498.
66. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 1993, 8 (5), 1179-1184.
67. Francisco, D. L.; Paiva, L. B.; Aldeia, W., Advances in polyamide nanocomposites: A review. *Polymer Composites* 0 (0).
68. Sabard, M.; Gouanvé, F.; Espuche, E.; Fulchiron, R.; Fillot, L.-A.; Trouillet-Fonti, L., Erasure of the processing effects in polyamide 6 based cast films by the introduction of montmorillonite: Effect on water and oxygen transport properties. *Journal of Membrane Science* 2014, 456, 11-20.
69. Lloret, E.; Fernandez, A.; Trbojevich, R.; Arnau, J.; Picouet, P. A., Relevance of nanocomposite packaging on the stability of vacuum-packed dry cured ham. *Meat Science* 2016, 118, 8-14.
70. Bee, S.-L.; Abdullah, M. A. A.; Bee, S.-T.; Sin, L. T.; Rahmat, A. R., Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. *Progress in Polymer Science* 2018, 85, 57-82.
71. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay nanocomposites obtained by in situ polymerization with metallocene catalysts. *European Polymer Journal* 2016, 75, 125-141.
72. Jariyavidyanont, K.; Focke, W.; Androsch, R., Crystallization kinetics of polyamide 11 in the presence of sepiolite and montmorillonite nanofillers. *Colloid and Polymer Science* 2016, 294 (7), 1143-1151.
73. Fernandez-Barranco, C.; Koziol, A. E.; Drewniak, M.; Yebra-Rodriguez, A., Structural characterization of sepiolite/polyamide6,6 nanocomposites by means of static and dynamic thermal methods. *Applied Clay Science* 2018, 153, 154-160.
74. Fernandez-Barranco, C.; Koziol, A. E.; Skrzypiec, K.; Rawski, M.; Drewniak, M.; Yebra-Rodriguez, A., Study of spatial distribution of sepiolite in sepiolite/polyamide6,6 nanocomposites. *Applied Clay Science* 2016, 127-128, 129-133.
75. Fernandez-Barranco, C.; Yebra-Rodriguez, A.; La Rubia-Garcia, M. D.; Navas-Martos, F. J.; Alvarez-Lloret, P., Mechanical and crystallographic properties of injection-molded polyamide 66/sepiolite nanocomposites with different clay loading. *Polymer Composites* 2015, 36 (12), 2326-2333.
76. Bilotti, E.; Duquesne, E.; Deng, H.; Zhang, R.; Quero, F.; Georgiades, S. N.; Fischer, H. R.; Dubois, P.; Peijs, T., In situ

polymerised polyamide 6/sepiolite nanocomposites: Effect of different interphases. *European Polymer Journal* 2014, 56, 131-139.

77. Laoutid, F.; Persenaire, O.; Bonnaud, L.; Dubois, P., Flame retardant polypropylene through the joint action of sepiolite and polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability* 2013, 98 (10), 1972-1980.

78. Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 2011, 52 (1), 5-25.

79. O'Neill, A.; Bakirtzis, D.; Dixon, D., Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *European Polymer Journal* 2014, 59, 353-362.

80. Chiu, F.-C.; Huang, I. N., Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites. *Polymer Testing* 2012, 31 (7), 953-962.

81. Hwang, S.-H.; Kim, B.-J.; Baek, J.-B.; Shin, H. S.; Bae, I.-J.; Lee, S.-Y.; Park, Y.-B., Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers. *Composites Part B: Engineering* 2016, 100, 220-227.

82. Cai, Z.; Meng, X.; Han, Y.; Ye, H.; Cui, L.; Zhou, Q., Reinforcing polyamide 1212 with graphene oxide via a two-step melt compounding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2015, 69, 115-123.

83. Li, X.; Shao, L.; Song, N.; Shi, L.; Ding, P., Enhanced thermal-conductive and anti-dripping properties of polyamide composites by 3D graphene structures at low filler content. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, 88, 305-314.

84. Ding, P.; Su, S.; Song, N.; Tang, S.; Liu, Y.; Shi, L., Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process. *Carbon* 2014, 66, 576-584.

85. Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H., Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 2010, 35 (11), 1350-1375.

86. Yin, J.; Zhu, G.; Deng, B., Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination* 2016, 379, 93-101.

87. Xia, S.; Yao, L.; Zhao, Y.; Li, N.; Zheng, Y., Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal. *Chemical Engineering Journal* 2015, 280, 720-727.

88. Faghihi, M.; Shojaei, A.; Bagheri, R., Characterization of polyamide 6/carbon nanotube composites prepared by melt mixing-effect

of matrix molecular weight and structure. *Composites Part B: Engineering* 2015, 78, 50-64.

89. Ryu, J.; Han, M., Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 2014, 102, 169-175.

90. Caamaño, C.; Grady, B.; Resasco, D. E., Influence of nanotube characteristics on electrical and thermal properties of MWCNT/polyamide 6,6 composites prepared by melt mixing. *Carbon* 2012, 50 (10), 3694-3707.

91. Versavaud, S.; Régnier, G.; Gouadec, G.; Vincent, M., Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes. *Polymer* 2014, 55 (26), 6811-6818.

92. Liu; Phang, I. Y.; Shen, L.; Chow, S. Y.; Zhang, W.-D., Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites. *Macromolecules* 2004, 37 (19), 7214-7222.

93. Meng, H.; Sui, G. X.; Xie, G. Y.; Yang, R., Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition. *Composites Science and Technology* 2009, 69 (5), 606-611.

94. Scharfel, B.; Pötschke, P.; Knoll, U.; Abdel-Goad, M., Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal* 2005, 41 (5), 1061-1070.

95. Du, M.; Guo, B.; Jia, D., Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International* 2010, 59 (5), 574-582.

96. Prashantha, K.; Schmitt, H.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2011, 71 (16), 1859-1866.

97. Handge, U. A.; Hedicke-Höchstötter, K.; Altstädt, V., Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties. *Polymer* 2010, 51 (12), 2690-2699.

98. Hoyer, P., Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir* 1996, 12 (6), 1411-1413.

99. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 1998, 14 (12), 3160-3163.

100. Kralova, D.; Slouf, M.; Klementova, M.; Kuzel, R.; Kelnar, I., Preparation of gram quantities of high-quality titanate nanotubes and their composites with polyamide 6. *Materials Chemistry and Physics* 2010, 124 (1), 652-657.

101. Mancic, L.; Osman, R. F. M.; Costa, A. M. L. M.; d'Almeida, J. R. M.; Marinkovic, B. A.; Rizzo, F. C., Thermal and mechanical properties of polyamide 11 based composites reinforced with surface modified titanate nanotubes. *Materials & Design* 2015, 83, 459-467.
102. Ou, H.-H.; Lo, S.-L., Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology* 2007, 58 (1), 179-191.
103. Brittain, H. G.; Barbera, G.; DeVincentis, J.; Newman, A. W., Titanium Dioxide. In *Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients*, Brittain, H. G., Ed. Academic Press: 1992; Vol. 21, pp 659-691.
104. Ou, B.; Zhou, Z.; Liu, Q.; Liao, B.; Xiao, Y.; Liu, J.; Zhang, X.; Li, D.; Xiao, Q.; Shen, S., Mechanical properties and nonisothermal crystallization kinetics of polyamide 6/functionalized TiO₂ nanocomposites. *Polymer Composites* 2014, 35 (2), 294-300.
105. Lau, W. J.; Gray, S.; Matsuura, T.; Emadzadeh, D.; Paul Chen, J.; Ismail, A. F., A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches. *Water Research* 2015, 80, 306-324.
106. Emadzadeh, D.; Lau, W. J.; Rahbari-Sisakht, M.; Ilbeygi, H.; Rana, D.; Matsuura, T.; Ismail, A. F., Synthesis, modification and optimization of titanate nanotubes-polyamide thin film nanocomposite (TFN) membrane for forward osmosis (FO) application. *Chemical Engineering Journal* 2015, 281, 243-251.
107. Sarwar, M. I.; Zulfiqar, S.; Ahmad, Z., Polyamide-silica nanocomposites: mechanical, morphological and thermomechanical investigations. *Polymer International* 2008, 57 (2), 292-296.
108. Yang, F.; Ou, Y.; Yu, Z., Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 69 (2), 355-361.
109. Andrade, R. J.; Huang, R.; Herbert, M. M.; Chiaretti, D.; Ishida, H.; Schiraldi, D. A.; Maia, J. M., A thermo-rheological study on the structure property relationships in the reinforcement of nylon 6-POSS blends. *Polymer* 2014, 55 (3), 860-870.
110. Ricco, L.; Russo, S.; Monticelli, O.; Bordo, A.; Bellucci, F., ϵ -Caprolactam polymerization in presence of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). *Polymer* 2005, 46 (18), 6810-6819.
111. Duan, J.; Litwiller, E.; Pinnau, I., Preparation and water desalination properties of POSS-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 2015, 473, 157-164.
112. Zhou, Q.; Pramoda, K. P.; Lee, J.-M.; Wang, K.; Loo, L. S., Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011, 355 (1), 222-230.

113. Zhang, W.; Camino, G.; Yang, R., Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. *Progress in Polymer Science* 2017, 67, 77-125.
114. Gentiluomo, S.; Veca, A. D.; Monti, M.; Zaccone, M.; Zanetti, M., Fire behavior of polyamide 12 nanocomposites containing POSS and CNT. *Polymer Degradation and Stability* 2016, 134, 151-156.
115. Dallas, P.; Sharma, V. K.; Zboril, R., Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science* 2011, 166 (1), 119-135.
116. Textor, T.; Fouda, M. M. G.; Mahltig, B., Deposition of durable thin silver layers onto polyamides employing a heterogeneous Tollens' reaction. *Applied Surface Science* 2010, 256 (8), 2337-2342.
117. Montazer, M.; Shamei, A.; Alimohammadi, F., Synthesizing and stabilizing silver nanoparticles on polyamide fabric using silver-ammonia/PVP/UVC. *Progress in Organic Coatings* 2012, 75 (4), 379-385.
118. Wu, J.; Yu, C.; Li, Q., Regenerable antimicrobial activity in polyamide thin film nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science* 2015, 476, 119-127.
119. Lonjon, A.; Caffrey, I.; Carponcin, D.; Dantras, E.; Lacabanne, C., High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires: Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2013, 376, 199-204.
120. Ogunniran, E. S.; Sadiku, R.; Sinha Ray, S.; Luruli, N., Morphology and Thermal Properties of Compatibilized PA12/PP Blends with Boehmite Alumina Nanofiller Inclusions. *Macromolecular Materials and Engineering* 2012, 297 (7), 627-638.
121. Li, X. H.; Kretzschmar, B.; Janke, A.; Häussler, L.; Schneider, K.; Stamm, M., Investigation of Structure and Mechanical Behavior of Polyamide 6/ZnO and Polyamide 6/Al₂O₃ Nanocomposites. *Advanced Materials Research* 2012, 557-559, 272-276.
122. Capsal, J.-F.; Pousserot, C.; Dantras, E.; Dandurand, J.; Lacabanne, C., Dynamic mechanical behaviour of polyamide 11/Barium titanate ferroelectric composites. *Polymer* 2010, 51 (22), 5207-5211.
123. Liang, Y.; Xia, X.; Luo, Y.; Jia, Z., Synthesis and performances of Fe₂O₃/PA-6 nanocomposite fiber. *Materials Letters* 2007, 61 (14), 3269-3272.

Capítulo III

Materiales y Técnicas Experimentales

En este capítulo se presentan los materiales comerciales empleados a lo largo del estudio, así como las técnicas de procesado y de caracterización utilizadas para la obtención y posterior evaluación de los nanocompuestos.

3.1. MATERIALES

3.1.1. Polímeros comerciales

Poliamida 6

Como se mencionó en Capítulo I, de toda la familia de poliamidas, la PA6 y sus correspondientes *composites* son los de mayor volumen de ventas actualmente. Por esta razón, supone un punto de referencia ideal para evaluar la competitividad de los nanocompuestos de sepiolita.

Para la realización del estudio se eligieron dos grados de la compañía DSM: la poliamida virgen K222-D y el *composite* KGV4, que es un grado reforzado de la K222-D con un 20% en peso de fibra de vidrio. En la Tabla 3.1 se recogen las propiedades más significativas de las poliamidas seleccionadas.

Tabla 3.1. Propiedades extraídas de las fichas técnicas de las poliamidas K222-D¹ y KGV4².

Propiedad	K222-D	KGV4
Módulo (MPa)	3200	5700
Impacto Charpy (kJ/m ²)	8	4
Temperatura de fusión (°C)	220	220
Temperatura de deflexión bajo carga (°C)	60	170
Densidad (g/cm ³)	1.13	1.34
Absorción de humedad (%)	9	6.5

La poliamida virgen se utilizó para la obtención de los nanocompuestos de PA6/Sepiolita mediante la metodología de mezclado

en fundido. El *composite* comercial reforzado con fibra de vidrio se empleó para comparar con las propiedades termo-mecánicas alcanzadas por los nanocompuestos de PA6/Sepiolita.

Para la obtención de los nanocompuestos de PA6/Sepiolita, mediante la técnica de polimerización *in situ*, se partió de la caprolactama, que fue suministrada por Brueggemann con el nombre comercial AP-NYLON.

Bio-poliamida 11

Como ya se ha mencionado anteriormente, la selección de la bio-poliamida 11 responde a la demanda de *composites* técnicos a partir de matrices de origen biológico por parte de las industrias. La BioPA11 utilizada para la obtención de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita fue el grado de extrusión BESNO, suministrada por Arkema. Esta poliamida presenta propiedades termo-mecánicas inferiores a la poliamida 6 debido a la mayor distancia existente entre los grupos amida que forman la cadena polimérica (Tabla 3.2). Sin embargo, tiene otras ventajas como su elevada tenacidad, mayor resistencia química, baja densidad, baja absorción de humedad y menor temperatura de fusión. Todas estas características, convierten a la BioPA11 en una de las mejores alternativas técnicas a las matrices de origen fósil.

Tabla 3.2. Propiedades extraídas de la ficha técnica de la bio-poliamida BESNO³.

Propiedad	BESNO
Módulo (MPa)	1450
Impacto Charpy (kJ/m ²)	11
Temperatura de fusión (°C)	186
Temperatura de deflexión bajo carga (°C)	50
Densidad (g/cm ³)	1.02
Absorción de humedad (%)	1.9

El ácido 11-aminocaproico necesario para la obtención de los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita, mediante la técnica de polimerización *in situ*, también fue suministrado por Arkema.

3.1.2. Sepiolita

La nanoarcilla elegida para la obtención de nanocompuestos de poliamida fue la sepiolita. El grado seleccionado fue suministrado por Tolsa S.A. bajo la referencia comercial Pangel S9. En concreto, esta referencia es una de las más económicas ya que tras su extracción se lleva a cabo un triturado y tamizado para ajustar los tamaños de partícula, pero no se le realiza ningún tipo de tratamiento superficial.

En los Capítulos IV y V se describe la adición de la sepiolita a las matrices poliméricas sin ningún tipo de funcionalización, para evaluar la influencia del método de obtención en las propiedades finales de los nanocompuestos. En el Capítulo IV también se ha empleado una nueva metodología para la fijación de silanos sobre la superficie de la sepiolita⁴ que no requiere de disolventes orgánicos ni elevadas temperaturas. Posteriormente, se ha evaluado la eficiencia de la modificación superficial propuesta y su influencia en las propiedades de los nanocompuestos finales.

3.2. OBTENCIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Como se ha mencionado en el Capítulo II, para la obtención de nanocompuestos de este trabajo se han empleado las dos técnicas con mayor viabilidad industrial: el mezclado en fundido y la polimerización *in situ*. En ambos casos, las matrices vírgenes, monómeros y sepiolita fueron secados en una estufa de vacío a 80 °C durante 24 horas.

3.2.1. Mezclado en fundido

El proceso de mezclado en fundido consiste en el mezclado físico del polímero fundido con el nanorefuerzo. Este proceso se ha llevado a cabo empleando una extrusora Leistritz 27 de doble husillo con una relación L/D de 36 (Figura 3.1). Para la alimentación del polímero se ha utilizado la tolva gravimétrica principal, mientras que la sepiolita se ha dosificado desde un puerto lateral que dispone de su propio husillo.

La extrusión, es uno de los métodos de procesado de plásticos más utilizados. Se trata de un proceso en continuo y su empleo está ampliamente extendido tanto para la obtención de mezclas poliméricas

como para la obtención de plásticos reforzados con distintas cargas. Desde el punto de vista industrial, el empleo de procesos de extrusión para la obtención de nanocompuestos no requiere ningún tipo de modificación en las máquinas convencionales, sólo es necesaria una optimización de los parámetros de mezclado.



Figura 3.1. Extrusora corrotante de doble husillo empleada para la obtención de nanocompuestos.

Para asegurar las dispersiones de los nanorefuerzos, y maximizar sus efectos en los nanocompuestos finales, es necesario controlar una serie de parámetros durante la extrusión:

- Temperatura de proceso: los polímeros deben ser extruidos dentro de su rango de procesabilidad. Por un lado, el empleo de altas temperaturas puede producir degradaciones térmicas del polímero. Por el otro, bajas temperaturas hacen que el material presente una elevada viscosidad que se traduce en un aumento del par necesario y alta presión en el interior de la extrusora. La máquina empleada en este estudio dispone de diez zonas de control de temperatura, ocho a lo largo del husillo más la brida y la boquilla.
- Velocidad de rotación: se mide en revoluciones por minuto y debe alcanzarse un valor de compromiso, pues tiene dos efectos contrapuestos. Por un lado el empleo de altas velocidades favorece el efecto cizalla que facilita la dispersión de los

nanorefuerzos. Sin embargo, la velocidad de rotación está relacionada con el tiempo de residencia dentro de la extrusora. En este sentido, altas velocidades implican bajos tiempos de interacción entre matriz y nanorefuerzo.

- Caudal de alimentación: este parámetro define la cantidad de material obtenido por unidad de tiempo. Es importante remarcar que el caudal seleccionado debe estar en concordancia con la velocidad de rotación, es decir, la cantidad de material que se dosifica no puede superar la capacidad del husillo.
- Geometría de husillo: la configuración de las distintas zonas del husillo determina la dispersión de la nanoarcilla. La configuración empleada para este trabajo (Figura 3.2) estaba compuesta de varias zonas de amasamiento o cizalla (KB), así como de arrastre o antirretorno (GFA).

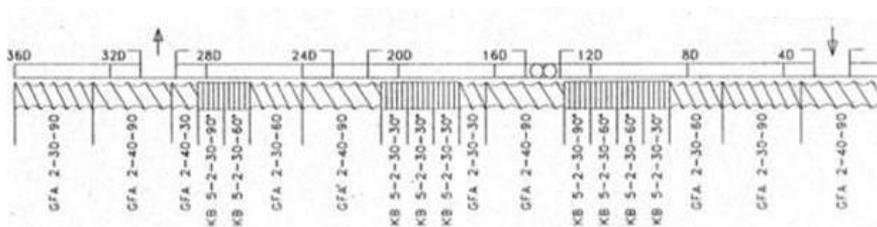


Figura 3.2. Configuración del husillo empleado para la obtención de nanocompuestos.

Las condiciones de extrusión empleadas en este trabajo se especifican en cada capítulo correspondiente, y fueron optimizadas en trabajos previos del grupo⁵⁻⁷.

3.2.2. Polimerización *in situ*

Como se ha mencionado en el Capítulo II, esta metodología implica el mezclado físico del nanorefuerzo con el monómero como paso previo a la polimerización. Para llevar a cabo las polimerizaciones se utilizó un sistema como el que se muestra en la Figura 3.3. El reactor está compuesto por una vasija de vidrio de 2l equipado con un sistema de agitación mecánica y un calefactor de aluminio. La tapa del reactor, además de la entrada para la varilla de la agitación y el termopar, dispone de distintas conexiones para acoplar sistemas de reflujo y destilación.



Figura 3.3. Reactor de polimerización empleado para la obtención de nanocompuestos.

Los procedimientos de polimerización para la PA6 y la BioPA11 se describen en su capítulo correspondiente. A pesar de que ambos procedimientos consisten en la condensación entre los grupos ácido y amino de los monómeros, existe una importante diferencia. En el caso de la PA6, el monómero de partida es el anillo de caprolactama. En este caso, para que la condensación tenga lugar, es necesaria una etapa previa de apertura de anillo que ocurre a la temperatura de 150 °C y está favorecida por la presencia del agua. Una vez liberados los grupos ácido y amino, se eleva la temperatura para que tenga lugar la reacción de condensación. Sin embargo, en el caso de la BioPA11, el monómero de partida es un aminoácido lineal y sólo es necesaria la etapa de condensación (Figura 3.4).

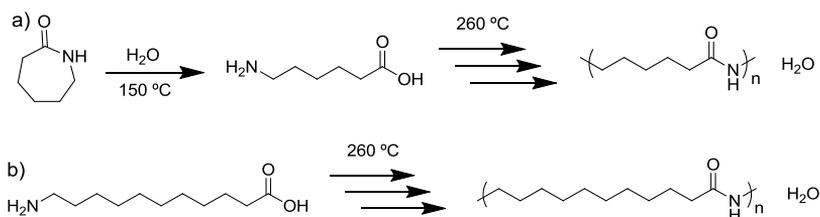


Figura 3.4. Reacciones implicadas en la polimerización de la PA6 y la BioPA11.

En ambas reacciones de polimerización se obtiene agua como subproducto. Para desplazar el equilibrio de reacción hacia los productos y obtener poliamidas de altos pesos moleculares, es necesario eliminar el

agua mediante un equipo de destilación. Sin embargo, es importante señalar que en el caso de la PA6 se añade como reactivo en la etapa de apertura de anillo. Por esta razón, en el estudio del Capítulo IV, se decidió incluir la cantidad de agua como un factor de entrada en la optimización de las condiciones de polimerización.

El ácido aminocaproico y el 11-aminoundecanoico funden a temperaturas de 200 °C y 185 °C respectivamente, ambas por debajo de la temperatura de polimerización. Al mezclarlos con la sepiolita en el interior del reactor y subir la temperatura, funden antes de empezar a polimerizar. Durante este intervalo de temperaturas y la primera hora de la polimerización la viscosidad del fundido es muy baja, favoreciendo la dispersión final de la sepiolita en el nanocompuesto. Una vez concluido el tiempo de polimerización, las masas de reacción se trasvasaron a un recipiente con agua, se trituraron y se realizaron procesos de lavado específicos para eliminar posibles restos de monómero y oligómeros de bajo peso molecular.

3.3. TÉCNICAS DE MOLDEO

3.3.1. Inyección

La inyección es el proceso más popular para el moldeo de materiales termoplásticos. Se trata de un proceso semicontinuo, que consiste en la inyección del polímero fundido a altas presiones en el interior de un molde cerrado y atemperado. Una vez en el interior del molde, el polímero solidifica y la pieza final se obtiene al abrir el molde y retirarla de la cavidad.

Partiendo de la granza de los nanocompuestos, a partir de los distintos métodos de obtención, se utilizó una inyectora Krauss Maffei modelo KM 200 (Figura 3.5) para obtener probetas de usos múltiples tipo 1A, de acuerdo a la norma ISO 3167. Estas probetas se utilizan directamente para los ensayos a tracción, pero también se pueden cortar a las dimensiones requeridas para los ensayos de impacto Charpy, temperatura de deflexión bajo carga y ensayos dinamo-mecánicos.

Las temperaturas de inyección y de molde seleccionadas fueron las recomendadas por los fabricantes para cada tipo de poliamida y se

especifican en el capítulo correspondiente. El resto de los parámetros, como la velocidad de inyección, velocidad de cizalla, presión posterior, tiempo de presión posterior y tiempo de enfriamiento fueron optimizados en estudios previos del grupo de investigación.



Figura 3.5. Máquina de inyección empleada para la obtención de probetas.

3.3.2. Impresión 3D

La impresión 3D, o fabricación aditiva (AM), engloba una serie de tecnologías que permiten la fabricación de objetos tridimensionales mediante la deposición de materiales capa por capa. El proceso consiste en la impresión de material en el plano XY sobre una plataforma, seguido por la deposición de capas posteriores a lo largo del eje Z para generar una estructura tridimensional a partir de un diseño asistido por ordenador (CAD).

Los procesos de impresión 3D presentan importantes ventajas sobre otros procesos de moldeo como la mayor eficiencia en el empleo de materiales, mayor versatilidad en el diseño de piezas y menor costo de fabricación. Sin embargo, también tiene desventajas como son los tiempos de fabricación, la calidad superficial de las piezas y la anisotropía asociada a los procesos⁸. Debido a las características señaladas, la fabricación aditiva se ha utilizado tradicionalmente para la obtención de prototipos. No obstante, durante los últimos años, la idea de aplicarlo a la fabricación masiva de piezas comienza a ser una realidad mediante la creación de las conocidas como “granjas de impresión” (Figura 3.6). Estos

espacios están formados por una agrupación de impresoras que proporcionan una solución a los problemas de productividad.



Figura 3.6. Granja de impresoras *Ultimaker*.

Como se ha mencionado, la impresión 3D consiste en la deposición de material capa a capa para dar lugar a una estructura tridimensional. Sin embargo, existen diferentes tecnologías dependiendo de la forma en la que se lleva a cabo el proceso:

- Modelado por deposición fundida (FDM o FFF). Es la tecnología más utilizada (41.5%) debido al bajo precio de las máquina y su funcionamiento sencillo, muy similar al de las extrusoras convencionales⁹. El polímero, en forma de filamento, se introduce en el interior del cabezal de impresión, donde funde y es depositado sobre una plataforma capa a capa (Figura 3.7a). Puesto que el mecanismo de impresión consiste en la fusión y extrusión sólo puede emplearse con materiales termoplásticos. A nivel industrial, los materiales empleados en procesos de FDM se limitan al PLA y el ABS. También es posible el empleo de materiales de alto rendimiento como el PEEK y PEI, pero requieren de máquinas específicas de coste más elevado.
- Sinterización selectiva por láser (SLS). Esta técnica consiste en la deposición de un polvo de polímero muy fino sobre la plataforma que a continuación es sinterizado mediante la acción de un haz láser. El proceso de deposición de polvo y sinterizado se repite

para hacer crecer la pieza en la dirección del eje Z (Figura 3.7b). La resolución de las piezas es superior a los procesos de FFF, pero también presenta desventajas como el precio de las máquinas, la velocidad de procesado y la mayor cantidad de desechos¹⁰.

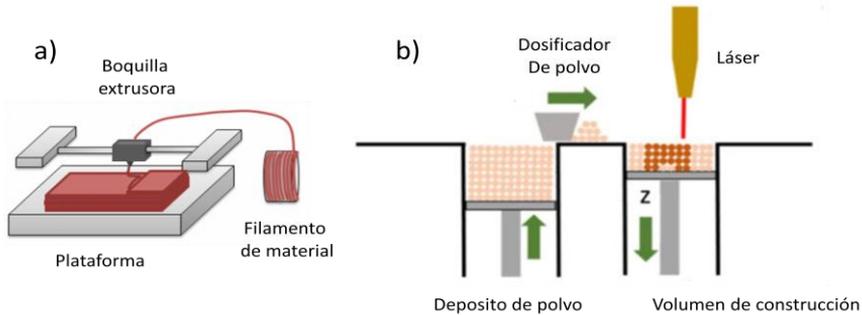


Figura 3.7. Esquemas de las técnicas de fabricación aditiva: FFF (a) y SLS (b)⁸.

- Estereolitografía (SLA). Esta técnica consiste en un mecanismo de impresión basado en el curado mediante radiación con un láser UV. El láser incide sobre la superficie de una cuba que contiene la resina, ésta cura y al solidificarse queda adherida a la plataforma. A continuación la plataforma desciende para repetir el proceso y formar las capas sucesivas. Este método es la forma de fabricación aditiva más antigua y la que ofrece mejores resoluciones y calidades superficiales⁸.
- Polyjet. Se trata de otra técnica de impresión mediante fotopolimerización. En este caso, la resina se suministra desde un cabezal a la plataforma, donde se irradia la luz UV para curar y solidificar la resina. A diferencia de SLA, donde la resina líquida está contenida en una cuba, el cabezal empleado en esta técnica permite la impresión de distintas resinas al mismo tiempo. En esta técnica, las resoluciones son muy altas, pero los acabados superficiales son menores que en el caso de SLA^{8, 10}.
- Laminado de capas (LOM). Esta técnica combina procesos aditivos y sustractivos. Consiste en la obtención de la geometría final por apilamiento de un film plástico. Las capas del film se adhieren entre sí mediante la aplicación de un adhesivo térmico que se calienta por acción de un rodillo. Tras la formación de cada capa un láser corta el material a la forma de cada capa de acuerdo

al archivo CAD⁸. Las principales ventajas de este proceso son el bajo coste y que no se producen cambios de fase durante el procesado. Sin embargo, también presenta importantes desventajas como huecos internos, bajas resoluciones, malos acabados y gran cantidad de material sobrante.

En la actualidad, se pueden encontrar distintos grados comerciales de poliamida para su aplicación en fabricación aditiva. Sin embargo, estos materiales (PA12) se suministran mayoritariamente en polvo para procesos de SLS, y sólo existen un par de grados comerciales de la compañía Stratasys para procesos de FFF (PA12 Y PA6). Además, estos grados están especialmente diseñados para procesarse en las máquinas profesionales de alto rendimiento, que también son comercializadas por la misma compañía.

La falta de filamentos comerciales de poliamida para el procesado mediante FFF se debe principalmente a la cristalización del polímero tras su deposición. El proceso de cristalización conduce a la deformación de las estructuras finales, provocando importantes variaciones dimensionales entre el diseño CAD y la pieza final¹¹. Con estas premisas, la finalidad del estudio del Capítulo VI es validar la utilización de un grado convencional de poliamida en procesos de FFF. De los materiales utilizados en este trabajo, se decidió emplear la BioPA11 por dos razones: la menor absorción de humedad y su menor temperatura de fusión.

La BioPA11 comercial fue suministrada en forma de pellets, por lo que para su impresión fue necesario un proceso de hilado previo. Este proceso se llevó a cabo empleando un reómetro capilar Rosand RH7 acoplado a un motor giratorio. Los pellets se alimentaron en uno de los barriles del reómetro, donde se produce la fusión del polímero. Durante esta etapa es muy importante compactar el material para evitar variaciones en el diámetro final del filamento. A continuación, se coloca el pistón para que empuje al material por el barril hasta alcanzar la salida del reómetro. Una vez que comienza a salir el filamento se conecta al motor, que lo recoge a velocidad angular constante. Para conseguir el filamento al diámetro deseado fue necesario optimizar la relación entre las velocidades de extrusión y de recogida. Ambos parámetros, así como la temperatura utilizada en el interior del barril se describen en el Capítulo VI.

Una vez que se obtuvieron los filamentos con el diámetro necesario, se imprimieron probetas tipo 5 de acuerdo a la norma ASTM 638 (Figura 3.8). Estas probetas son más pequeñas que las obtenidas mediante inyección, lo que permite la impresión de las mismas de forma más rápida y con menor consumo de material.

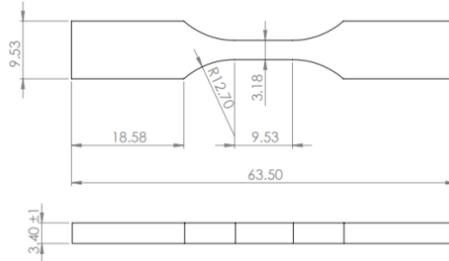


Figura 3.8. Dimensiones de las probetas obtenidas mediante FFF.

La impresora utilizada para el moldeo de todas la muestras fue una Cartesio W09 3D (Figura 3.9). En la impresora, para alcanzar mayores temperaturas de cama, fue necesario sustituir la plataforma de vidrio original por una plancha de aluminio calefactada. Las condiciones de impresión seleccionadas fueron las empleadas por el grupo donde se realizó el trabajo, mientras que las temperaturas de extrusión y lecho se optimizaron para minimizar los efectos asociados a la cristalización. Todas las condiciones de impresión se describen en el Capítulo VI.

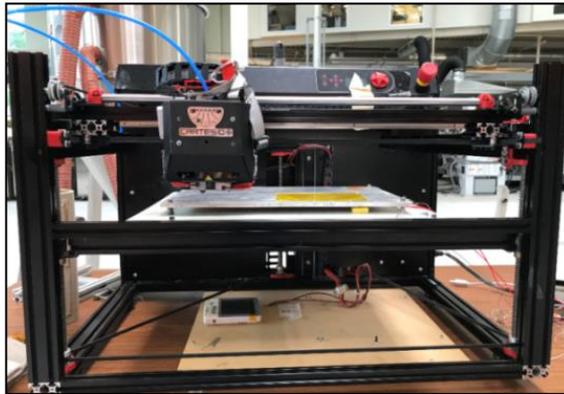


Figura 3.9. Impresora 3D empleada para la obtención de probetas.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1. Análisis térmico

Bajo la denominación de análisis térmico se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian cambios físicos o químicos de una muestra, cuando es sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada. En todos los casos, el objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas o químicas del material. La instrumentalización de estos ensayos permite obtener una serie de curvas, a partir de las cuales se pueden discernir los eventos térmicos que se producen en la muestra¹².

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura, o del tiempo, se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Puesto que el análisis termogravimétrico verifica la masa de muestra en función de la temperatura, la información se limita a las reacciones de descomposición y oxidación, así como procesos de vaporización, sublimación y desorción.

En los estudios sobre polímeros, los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero, por lo que en algunos casos puede aplicarse con fines identificativos. A lo largo de este trabajo se ha utilizado para cuantificar la cantidad de sepiolita presente en los nanocompuestos, ya que la descomposición de la misma tiene lugar a temperaturas mucho más altas que la temperatura de descomposición de las matrices de poliamida. También se ha aplicado el mismo procedimiento para caracterizar la cantidad de aminosilano presente en la sepiolita tras los procesos de funcionalización.

Los análisis se describen en los capítulos correspondientes, pero en todos los casos los ensayos se han realizado con el equipo Mettler Toledo TGA851 que se muestra en la Figura 3.10a.

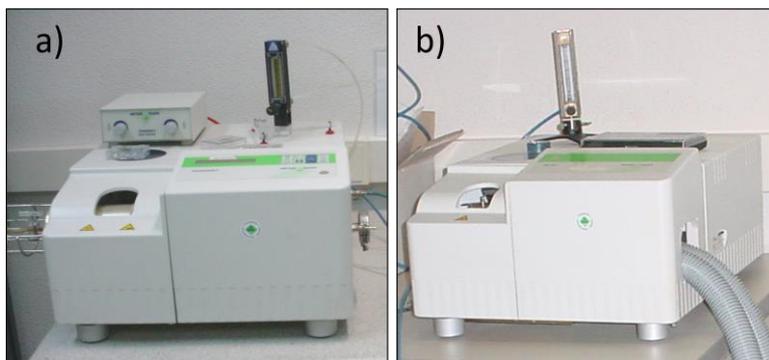


Figura 3.10. Equipos de TGA (a) y DSC (b) empleados para la caracterización térmica de los nanocompuestos.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica cuantitativa que consiste en el calentamiento simultáneo y programado de una muestra y una referencia. El instrumento es capaz de detectar las diferencias entre el flujo de calor de la muestra y la referencia. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física, necesita más o menos calor que la referencia para mantener la misma temperatura.

Los resultados de los experimentos se recogen en curvas de flujo calorífico en función de la temperatura, o tiempo, que se denominan termogramas. Todas las diferencias entre el calor necesario para llevar a cabo el programa de temperatura en la muestra y la referencia se registran y dan lugar a picos que pueden ser utilizados para calcular las entalpías asociadas a las transiciones.

En esta investigación, los ensayos de calorimetría diferencial de barrido para los Capítulos IV y V se han llevado a cabo con el equipo Mettler Toledo DSC851e (Figura 3.10b), mientras que para el Capítulo VI se utilizó un PerkinElmer DSC8000. Mediante estos experimentos se han obtenido las temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c), así como el porcentaje de cristalinidad (X_c) de las matrices vírgenes y sus correspondientes nanocompuestos.

3.4.2. Comportamiento termo-mecánico

Los ensayos termo-mecánicos describen el comportamiento de los materiales cuando son sometidos a una fuerza externa. En este trabajo se han realizado ensayos de tracción, medidas de resistencia al impacto Charpy, de temperatura de deflexión bajo carga (HDT) y análisis mecano-dinámicos (DMA).

Propiedades mecánicas a tracción

Los ensayos a tracción, en un sentido amplio, son una medida de la capacidad del material para soportar fuerzas que lo estiran y deforman. Las máquinas para realizar estos ensayos constan de un brazo fijo y otro móvil, ambos dotados de mordazas donde se fijan los extremos de las probetas. Una vez que comienza el ensayo, el brazo móvil se desplaza a una velocidad constante preestablecida. El desplazamiento del brazo genera una deformación y una carga sobre la probeta que son recogidas por el equipo. A partir de los datos recogidos durante el ensayo, se crean las curvas de esfuerzo-deformación, de las cuales se obtienen los módulos de Young, así como los valores de resistencia máxima a la tracción y la elongación a la rotura.

Para la realización de estos ensayos en los nanocompuestos moldeados en procesos de inyección (Capítulos IV y V) se utilizó una máquina universal de ensayos Instron modelo 5500R60025, de acuerdo a la norma ISO 527-1. Los nanocompuestos obtenidos mediante procesos de FFF (Capítulo VI) se realizaron en una máquina Instron 5567, de acuerdo a la norma ASTM 638. El número de ensayos realizados para obtener los valores medios, así como las velocidades empleadas se describen en cada capítulo.

Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)

La temperatura es un factor que afecta a las propiedades mecánicas de los polímeros. Por esta razón es fundamental conocer la temperatura máxima de servicio de los materiales antes de emplearlos en una determinada aplicación. Los ensayos más empleados para evaluar los efectos de la temperatura al ser sometidos a una carga son los que utilizan la deformación del material a flexión, como es el caso del HDT, y los que emplean la penetración de un indentador (Vicat). En este trabajo se

decidió emplear el ensayo de HDT debido a que es el más empleado en los materiales con aplicación en la industria de la automoción.

La temperatura de deflexión bajo carga se define como la temperatura a la cual una probeta sufre un determinado valor de deformación bajo la acción de una carga y como consecuencia de una elevación programada en la temperatura. De acuerdo a la norma ISO 75, las probetas se sumergieron en un baño de aceite a una temperatura inicial de 30 °C. A continuación, sobre las probetas fijadas en dos puntos, se coloca un juego de masas que equivale a un esfuerzo superficial de 1.8 MPa y se someten a un programa de calentamiento de 2 °C/min. Bajo estas condiciones, para las probetas de espesor 4 mm obtenidas mediante inyección, el valor de HDT es la temperatura a la cual se alcanza una flexión de 0.254 mm respecto a la posición inicial. Para la realización de los ensayos se empleó un equipo modelo CEAST HDT-3-VICAT P/N 6911/000 (Figura 3.11).



Figura 3.11. Equipo empleado para los ensayos de HDT.

Impacto Charpy

La resistencia al impacto se define como la energía absorbida por unidad de área del material durante un ensayo de impacto. La resistencia al impacto no es una propiedad intrínseca del material, sino que depende de otros factores como pueden ser la temperatura, la humedad, la velocidad de impacto o la dirección del impacto.

Para medir la resistencia al impacto se eligió el método Charpy. Esta técnica mide la energía necesaria para romper la probeta, la cual es la

suma de energías para flexionar la probeta, iniciar la fractura, propagarla y acelerar la parte de la probeta que sale despedida tras el ensayo. La energía perdida por fricción y vibración del aparato es mínima, por lo que se consideran despreciables.

Los ensayos de impacto realizados en esta investigación se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ISO 179. Se cortaron las cabezas de las probetas de inyección para ajustar la parte central a prismas de 80 mm y a continuación se las realizó una entalla de 2 mm en la parte central. Una vez que se fijan en el impactor, el martillo golpea la probeta y registra la diferencia de energía potencial entre el punto inicial y final para devolver la energía consumida durante el ensayo. La resistencia al impacto de esa muestra vendrá expresada como el cociente de la energía devuelta por el equipo y la sección de la probeta. Para cada referencia, se realizaron un mínimo de diez impactos y las muestras fueron acondicionadas durante 24 horas a 23 °C y una humedad relativa del 50%. Todos los ensayos fueron realizados en péndulo de impacto modelo CEAST Resil 6957 que se muestra en la Figura 3.12.

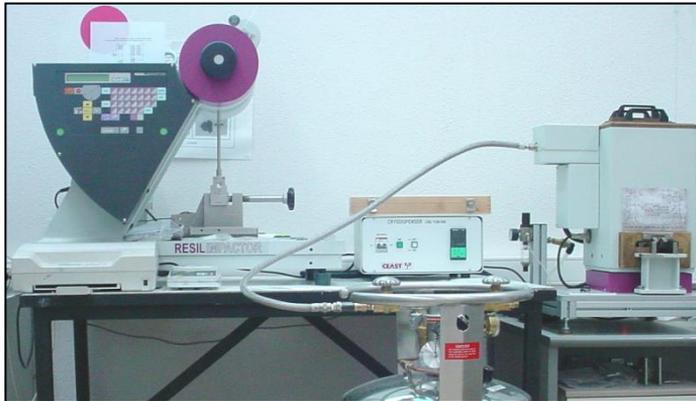


Figura 3.12. Péndulo empleado para los ensayos de impacto Charpy con entalla.

Análisis dinamo-mecánico (DMA)

El DMA es una técnica que se utiliza para medir las propiedades viscoelásticas de los materiales. La técnica consiste en someter la muestra a deformaciones mecánicas sinusoidales en uno de los distintos modos de deformación (flexión, tracción, cizalladura o compresión). En los ensayos de los Capítulos IV y V se ha recurrido a la metodología de flexión a tres

puntos, utilizando las secciones centrales de las probetas obtenidas mediante inyección.

Todos los ensayos se realizaron en un equipo Mettler Toledo DMA 861/E (Figura 3.13) con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de deformación de $0.8 \mu\text{m}$ (2% del espesor de la probeta ensayada) en el intervalo de temperaturas comprendido entre $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Durante los ensayos, a temperaturas inferiores a la de transición vítrea del material, el equipo controla la fuerza necesaria para alcanzar el desplazamiento establecido, mientras que a temperaturas superiores el control se realiza por desplazamiento. El equipo es capaz de registrar los valores del módulo de almacenamiento, componente elástica que se relaciona con la rigidez del material (E'), y del módulo de pérdida, que da información sobre la componente viscosa o la capacidad del material para disipar la energía (E''). A partir de estos valores se han construido las gráficas E' -Temperatura y $\text{Tan } \delta$ -Temperatura de los Capítulos IV y V.



Figura 3.13. DMA Mettler Toledo861/E.

3.4.3. Medidas de viscosidad

La viscosidad de un polímero está estrechamente relacionada con el peso molecular, y éste guarda una relación directa con sus propiedades. Sin embargo, la relación entre peso molecular y viscosidad es relativa, pues la adición de (nano)refuerzos produce cambios sin alterar el peso molecular. Por estas razones, en esta investigación se han realizado ensayos de viscosidad sobre polímero fundido, como el índice de fluidez o la reometría capilar, y también en disolución.

Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez es una prueba reológica que permite conocer, de forma sencilla, la fluidez de un polímero. Se define como la cantidad de material que fluye a través de un orificio capilar en 10 minutos, a una presión y temperatura constante.

El ensayo consiste en la introducción y compactación de la granza del material en el interior de un barril calefactado por encima de la temperatura de fusión del polímero. A continuación, la masa fundida es empujada a través del barril hasta el orificio de salida por acción de un pistón conectado a una masa. Los resultados se expresan en g/10min, es decir, la cantidad de material que es capaz de fluir a través del agujero en diez minutos.

Todos los ensayos realizados se llevaron a cabo empleando un equipo de la marca CEAST modelo 7026 (Figura 3.14a). De acuerdo a la norma ISO 1133, los experimentos se realizaron por triplicado a 230 °C y con una masa de 2.16 kg.



Figura 3.14. Equipos de MFI (a) y reometría capilar (b) empleados para la caracterización reológica.

Reometría capilar

La reología se define como la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo ejercido sobre un material y la deformación que experimenta al fluir. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se miden mediante reómetros. En este trabajo se ha utilizado un reómetro capilar CEAST Twin Bore 5000 (Figura 3.14b), que permite el control sobre la temperatura y velocidad de cizallamiento. Mediante estos

parámetros se simula el entorno al que son sometidas las polimiadas vírgenes y sus nanocompuestos durante su procesamiento mediante inyección.

Los ensayos se realizaron a la temperatura seleccionada para los procesos de inyección (260 °C). Una vez estabilizada la temperatura se procede a cargar y compactar el material en la cavidad cilíndrica. A continuación se esperan 2 min para asegurar la fusión completa del material y se procede a la colocación del pistón. Una vez que el material extruido sale de forma homogénea se da comienzo al ensayo, en el cual el pistón empuja el material a velocidades de cizalla previamente programadas (50-3000 Hz). El equipo recoge las caídas de presión con cada cambio de velocidad para devolver curvas de viscosidad aparente - velocidad de cizalla.

Viscosidad en disolución

Las disoluciones de polímeros son mezclas líquidas de las cadenas poliméricas con las moléculas de disolvente. La disolución de moléculas de alto peso molecular en un disolvente produce un aumento de la viscosidad. Estos cambios en la viscosidad del sistema pueden ser estudiados y empleados para obtener información acerca del tamaño de las moléculas disueltas.

Los ensayos consistieron en la disolución de las muestras (en ácido fórmico para la PA6 y ácido sulfúrico la BioPA11) a seis niveles de concentración, desde 0.2 g/dl hasta 1 g/dl. A continuación, cada nivel se carga en un viscosímetro Ubbelohde que se introduce en un baño de agua a 25 °C. Una vez estabilizada la temperatura, con ayuda de un pipeteador se carga el bulbo superior y se mide el tiempo necesario para recorrer la distancia entre las marcas inicial y final del viscosímetro. Cada nivel de concentración supone un punto de las rectas de la viscosidad inherente y reducida a partir de las cuales se puede obtener la viscosidad intrínseca (dl/g) de acuerdo a la norma ISO 1628.

Los valores de viscosidad intrínseca (η) se pueden relacionar con el peso molecular viscosimétrico (M_v) mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada¹³. Esta relación se ha empleado en el Capítulo IV para comparar los pesos moleculares de las PA6 obtenidas durante la optimización de las condiciones de polimerización.

3.4.4. Microscopía

La microscopía es un conjunto de técnicas destinadas a hacer visible los objetos de estudio que por su tamaño están fuera del rango de resolución del ojo humano. Los instrumentos utilizados para este fin se conocen como microscopios. Para la realización de esta investigación se ha recurrido a microscopios ópticos de luz polarizada y a microscopios electrónicos, tanto de barrido como de transmisión.

Microscopía óptica de luz polarizada (PLM)

La microscopía de luz polarizada emplea un microscopio óptico, o de campo claro, al que se añaden polarizadores para que la incidencia de la luz sobre la muestra sólo tenga lugar en un plano. El empleo de estos polarizadores permite mejorar la calidad de la imagen y obtener información sobre la estructura de polímeros semicristalinos¹⁴.

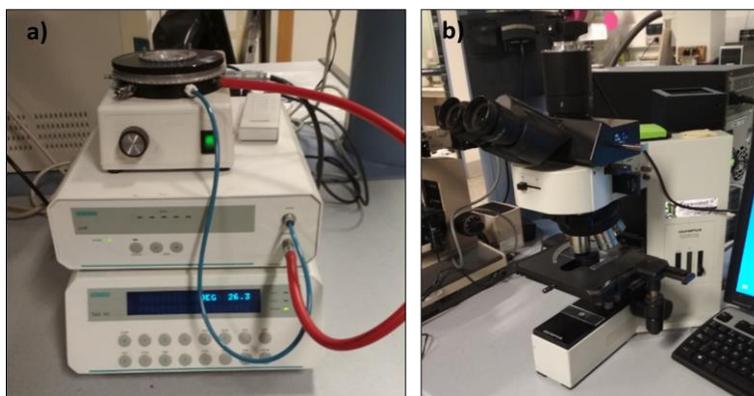


Figura 3.15. Pletina térmica (a) y microscopio (b) empleados para la observación de las esferulitas.

Esta técnica se ha utilizado en el Capítulo V para evaluar la influencia de la sepiolita en las estructuras cristalinas que se forman tras el procesado de la bio-poliamida. Para la realización de las observaciones se cortaron muestras de 10-15 mg de las probetas inyectadas y se colocaron sobre un portamuestras que se calienta a 200 °C por la acción de una pletina térmica LINKAM THMS600 (Figura 3.15a). Una vez alcanzada la temperatura, se coloca otro portamuestras sobre la muestra y se ejerce una ligera presión para obtener una película delgada de polímero fundido. A continuación, las muestras se dejan cristalizar, sometiéndolas a un

programa de enfriamiento de 3 °C/min. Las observaciones de las esferulitas se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un microscopio Olympus BX60 M (Figura 3.15b).

Microscopía electrónica

A diferencia de los microscopios ópticos, los electrónicos utilizan haces de electrones, que al tener menor longitud de onda permiten ampliaciones mucho mayores. Tanto en la microscopía electrónica de barrido (SEM), como en la de transmisión (TEM), una fuente de tungsteno emite electrones que se aceleran mediante unos condensadores magnéticos hasta alcanzar la muestra. En el caso del SEM, la imagen resultante se forma a partir de los electrones secundarios y retrodispersados, proporcionando información sobre la morfología y características de la superficie. En el caso del TEM, la imagen se forma a partir de los electrones transmitidos a través de la muestra, lo que le confiere mayor poder de penetración y mayores magnificaciones (Figura 3.16).

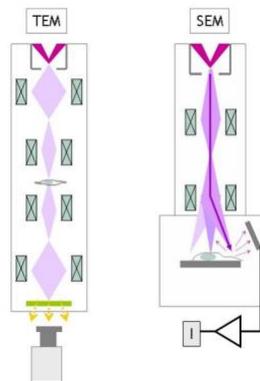


Figura 3.16. Esquemas de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado en los Capítulos IV y V para estudiar la dispersión de las nanopartículas en el seno de la matriz de poliamida. Como paso previo a la observación de las muestras, éstas se cortaron con un micrótopo RMC PowerTome a un espesor de 100 nm. Debido a la elevada T_g de las poliamidas (> 50 °C) no fue necesario realizar los cortes en frío para evitar deformaciones. Todas

las micrografías TEM mostradas en este trabajo se llevaron a cabo en el equipo JEOL JEM-1011HRP con un voltaje de aceleración de 100kV.

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado en esta investigación en los Capítulos V y VI con finalidades diferentes. En el Capítulo V, se muestran las observaciones realizadas sobre probetas inyectadas, fracturadas en frío en la dirección perpendicular al flujo de inyección, para determinar cualitativamente las concentraciones relativas de nanofibra en el plano de inyección y el perpendicular. Estas observaciones se llevaron a cabo en el equipo FESEM Hitachi H-7000. En el Capítulo VI, el SEM fue empleado para determinar la influencia de la orientación de impresión y concentración de sepiolita en las superficies de fractura de las probetas impresas. Para este capítulo, las observaciones se llevaron a cabo utilizando un equipo JEOL-7401.

3.4.5. Métodos espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos agrupan un conjunto de técnicas instrumentales que se basan en el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. En este trabajo de investigación se han utilizado las técnicas de espectroscopía de infrarrojo, y la microtomografía computarizada de rayos X.

Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Esta técnica consiste en irradiar las muestras con frecuencias del infrarrojo para producir vibraciones moleculares. Estas vibraciones son registradas por el equipo para dar lugar a bandas en los espectros de infrarrojo. Mediante esta técnica es posible determinar, de forma cualitativa, los enlaces presentes en la muestra, ya que las bandas asociadas a las vibraciones son características de cada enlace.

En este trabajo de investigación, el FTIR se ha empleado en el Capítulo IV para evaluar la efectividad del proceso de funcionalización propuesto para la sepiolita. Los ensayos se llevaron a cabo en el equipo Bruker Tensor 27 con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos en la región de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.17).



Figura 3.17. Equipo de FTIR empleado para evaluar el proceso de funcionalización de la sepiolita.

Microtomografía computarizada de rayos X (Micro-CT)

La tomografía computarizada de rayos X ha sido ampliamente utilizada en el ámbito médico para estudiar la estructura de huesos y tejidos humanos. Sin embargo, en las últimas décadas se han desarrollado nuevos equipos mucho más pequeños y con resoluciones mucho más altas que han permitido su aplicación en otras disciplinas.

El principio básico de la Micro-CT se basa en la detección de los contrastes de densidad de materiales, como respuesta a la excitación de la muestra con rayos X. El resultado es una imagen de contraste de densidades en dos dimensiones, que permite la visualización de la distribución de objetos de distinta densidad en una sección de la muestra de estudio. También es posible la reconstrucción virtual del objeto en tres dimensiones mediante la toma de una secuencia de imágenes.

En este trabajo de investigación, la Micro-CT se ha empleado para estudiar la porosidad interna de las muestras impresas mediante FFF en el Capítulo VI. Las muestras fueron analizadas con un escáner XCT MicroCT modelo Bruker Skyscan1172 operando a 50 kV / 200 μ A sin el empleo de filtros (Figura 3.18). Las imágenes tridimensionales se importaron directamente desde el software del equipo, mientras que la reconstrucción de las secciones transversales se realizó con el software NRecon.



Figura 3.18.Equipo de Micro-CT Bruker Skyscan1172.

3.4.6. Otras técnicas instrumentales de caracterización

Densidad

Los ensayos de densidad realizados en esta investigación se han llevado a cabo por inmersión en agua, empleando una balanza analítica Mettler Toledo AX205 DR. De acuerdo a la norma ISO 1183-1, la densidad final es el valor medio tras 5 mediciones. La realización de estos ensayos en el Capítulo IV permitió la comparación de las densidades entre los *composites* comerciales reforzados con fibra de vidrio y los nanocompuestos.

Análisis Dimensional

La tecnología de escaneado 3D se ha empleado en el Capítulo VI para la evaluación geométrica de las piezas impresas con respecto al archivo CAD de partida. Todos los ensayos se llevaron a cabo utilizando un escáner 3D modelo ATOS Core 200 (Figura 3.19).

Las muestras impresas fueron tintadas de color blanco con ayuda de un spray para facilitar el escaneado. A continuación, se fijaron sobre la mesa giratoria con ayuda de plastilina y se colocaron 4 puntos de referencia en la mesa y uno en cada cara de las probetas. El escaneado consiste en el giro de la mesa 360° para conseguir fotografías desde todos

los ángulos. Posteriormente el software compila todas las fotografías y devuelve una reconstrucción tridimensional de la pieza impresa.



Figura 3.19. Escáner 3D ATOS Core 200.

El último paso del ensayo consistió en la comparación de las reconstrucciones devueltas por el escáner y los archivos CAD de partida. Para la comparación se utilizó el software GOM Inspect 2017, que permite la superposición de ambos archivos y devuelve las desviaciones entre ambos como un mapeado de colores.

3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K222-D. <https://plasticsfinder.com/en/datasheet/Akulon%C2%AE%20K222-D/8n5WB> (accessed August 2018).
2. KGV4. <https://plasticsfinder.com/en/datasheet/Akulon%C2%AE%20K222-KGV4/V6KM4> (accessed August 2018).
3. BESNO. https://www.extremematerials-arkema.com/en/materials-database/polyamide-material-database/?_ga=2.88132507.1005849142.1534242710-1172749268.1528445093 (accessed August 2018).
4. Siriwong, C.; Sae-Oui, P.; Sirisinha, C., Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber. *Polymer Testing* 2014, 38, 64-72.
5. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2013, 45 (1), 459-465.
6. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Santarén, J.; Pastor, J. M., Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2010, 70 (10), 1429-1436.

7. García-López, D.; Gobernado-Mitre, I.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer* 2005, 46 (8), 2758-2765.
8. Bhushan, B.; Caspers, M., An overview of additive manufacturing (3D printing) for microfabrication. *Microsystem Technologies* 2017, 23 (4), 1117-1124.
9. Parandoush, P.; Lin, D., A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. *Composite Structures* 2017, 182, 36-53.
10. Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* 2018, 143, 172-196.
11. Jia, Y.; He, H.; Peng, X.; Meng, S.; Chen, J.; Geng, Y., Preparation of a new filament based on polyamide-6 for three-dimensional printing. *Polymer Engineering & Science* 2017, 57 (12), 1322-1328.
12. Skoog, D.; Holler, F.; Crouch, S., *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning: 2011.
13. Kohan, M. I., *Nylon plastics handbook*. Hanser: 1995.
14. Li, J.; Li, Y.; Zhou, J.; Yang, J.; Jiang, Z.; Chen, P.; Wang, Y.; Gu, Q.; Wang, Z., Increasing Lamellar Twisting Frequency with Poly(lactic acid) Segments Incorporation in Poly(trimethylene terephthalate) Ring-Banded Spherulites. *Macromolecules* 2011, 44 (8), 2918-2925.

Capítulo IV

Nanocompuestos de PA6/Sepiolita

El objetivo que se plantea en este capítulo es la preparación de nanocompuestos de PA6/Sepiolita capaces de remplazar a *composites* comerciales reforzados con fibra de vidrio. Se realizó un estudio exhaustivo de los efectos de la modificación superficial de la nanoarcilla, el contenido de la misma y la metodología de preparación a partir de las propiedades presentadas por los nanocompuestos finales.

4.1. INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento en 1935 por Carothers, la PA6 ha tenido una enorme aplicación en la industria. Las propiedades mecánicas y térmicas, su resistencia química y a la abrasión, su bajo peso específico y su capacidad para ser inyectado en geometrías complejas, le han asegurado una demanda constante¹⁻². Hoy en día, la PA6 está presente en numerosos sectores industriales: automoción, embalaje, electricidad y electrónica, edificación, artículos deportivos y bienes de consumo³. Con la finalidad de mejorar sus propiedades, asegurar su competencia frente a otros materiales y ampliar sus aplicaciones potenciales, las poliamidas suelen reforzarse. En este sentido, el empleo de fibra de vidrio es el recurso habitual para mejorar sus propiedades termo-mecánicas. Sin embargo, altos contenidos de fibra producen pérdidas importantes en la elongación a la rotura y en la capacidad de absorber energía durante los ensayos de impacto. Con el propósito de mitigar estos efectos adversos, durante las últimas décadas se ha recurrido al empleo de refuerzos de tamaño nanométrico⁴⁻⁵. Estos nanorefuerzos han demostrado ser capaces de mejorar las propiedades de la matriz polimérica incluso en contenidos muy bajos, consiguiendo disminuir las pérdidas de tenacidad en los materiales finales.

Como se mencionó en la introducción, de todo el abanico de nanopartículas, la selección de sepiolita como nanorefuerzo es consecuencia de su abundancia⁶⁻⁷, coste y demostrada capacidad para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de matrices poliméricas⁸⁻¹¹. Además, debido a su estructura, la sepiolita presenta una elevada densidad

de grupos hidroxilo en la superficie¹²⁻¹³. Estos grupos son susceptibles de ser funcionalizados mediante el empleo de organosilanos, capaces de mejorar la compatibilidad entre la nanoarcilla y la matriz polimérica¹⁴⁻¹⁶.

Históricamente, la inserción de nanoarcillas en matrices de poliamida se ha llevado a cabo mediante la técnica de intercalado en fundido¹⁷⁻²¹. Sin embargo, durante la última década, la técnica de polimerización *in situ*, en la que las nanopartículas se adicionan al medio de reacción²²⁻²⁵, ha ganado popularidad por dos motivos: el primero es que la obtención de los nanocompuestos tiene lugar en una sola etapa, sin necesidad de un proceso posterior de extrusión para mezclar el polímero y la nanoarcilla. El segundo es que el grado de dispersión alcanzado por las nanopartículas es significativamente mejor, lo que implica incrementos en las propiedades termo-mecánicas finales de los nanocompuestos²⁶⁻³².

El objetivo de este capítulo es la preparación de nanocompuestos de PA6/sepiolita capaces de competir en precio y propiedades con *composites* comerciales de poliamida reforzados con fibra de vidrio. Las propiedades finales presentadas por los nanocompuestos fueron evaluadas para comprobar la influencia del método de preparación, la modificación superficial de la sepiolita y el contenido de la misma.

4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.2.1. Materiales

La sepiolita (Sep) utilizada para la obtención de los nanocompuestos fue un grado comercial de TOLSA S.A. (Pangel S9) sin ningún tratamiento químico. El 3-aminopropiltriethoxisilano (APTS) utilizado para la modificación superficial de la nanoarcilla fue suministrado por Sigma-Aldrich.

La caprolactama, utilizada como monómero para la polimerización, fue adquirida a Brueggermann Chemicals y el ácido 6-aminocaproico (ACA) a Sigma-Aldrich. Los grados de PA6 comerciales usados en este estudio fueron dos de las poliamidas con mayor volumen de ventas de la empresa DSM: por un lado la poliamida virgen AKULON K222D y por el otro, la poliamida KGV4 con un porcentaje de fibra de vidrio del 20% en peso.

4.2.2. Modificación superficial de la sepiolita

La funcionalización se llevó a cabo mediante la preparación de una suspensión de Sep (100 g) en una solución de etanol-agua (95:5 v/v), a temperatura ambiente. La suspensión se mantuvo en agitación durante una hora y a continuación se añadió el 3-aminopropiltriétoxissilano (15 ml) manteniendo la agitación durante 5 horas. Tras este tiempo se filtró la suspensión, la sepiolita modificada (SepAPTS) se secó a 80 °C durante 16 h y finalmente se pulverizó con un mortero ágata.

4.2.3. Proceso de intercalación en fundido

La PA6 comercial (K222D) y la sepiolita se secaron a vacío durante 24 horas a 80 °C antes de su procesado. Una vez seca, la incorporación de la nanoarcilla (0-10 % en peso) en la matriz de poliamida se llevó a cabo usando la extrusora, empleando como condiciones de extrusión las optimizadas en trabajos anteriores del grupo¹⁹. La muestra de poliamida virgen fue sometida al mismo proceso de extrusión para evitar diferencias en la historia térmica de la matriz.

4.2.4. Proceso de polimerización *in situ*

Como paso previo a la obtención de nanocompuestos vía *in situ*, el proceso de polimerización de la PA6 fue optimizado mediante diseño de experimentos (DOE). En base a la bibliografía, se determinó que los factores con posible influencia en el proceso de polimerización eran las cantidades iniciales de agua, concentración de ACA y la temperatura de polimerización. Para cada factor se eligieron dos niveles y se propuso un diseño factorial completo (tres factores a dos niveles), en el que los *outputs* fueran el índice de viscosidad en fundido y el peso molecular viscosimétrico. En la Tabla 4.1 se muestran la selección de factores y niveles que se utilizó para la optimización de las condiciones de polimerización.

Una vez optimizadas las condiciones de polimerización, la síntesis de los nanocompuestos se realizó en un reactor de vidrio de 2 l con un motor de agitación mecánico y bajo atmósfera de argón. El procedimiento típico consistió en la adición de caprolactama (1000 g), ACA (150 g), agua (50 g) y nanoarcilla (0 - 10% en peso). A continuación se desgasificó el volumen de reacción y se inertizó mediante el empleo de argón. El

proceso de polimerización se llevó a cabo en dos etapas; la primera consistió en la apertura de anillo de la caprolactama, que tuvo lugar a 150 °C con un sistema para el reflujo de agua. La segunda, que es propiamente la polimerización, tuvo lugar al subir la temperatura a 260 °C durante 6 horas, con un sistema de destilación para eliminar el agua proveniente de la condensación entre los grupos amino y ácido del monómero. Transcurrido este tiempo, los nanocompuestos en estado fundido se trasvasaron a un recipiente con agua y se trituraron en un molino para la obtención de granza. Para asegurar una cantidad mínima de oligómeros se realizó una extracción con metanol (8 h) y la granza resultante se sometió a tres procesos de lavado con agua hirviendo.

Tabla 4.1. Factores y niveles seleccionados para la optimización de las condiciones de polimerización.

Factores	Niveles	
	-1	1
H ₂ O (g) ^a	50	150
ACA (g) ^a	60	150
T (°C)	230	260

^aLas cantidades en gramos están referidas a 1000 gramos de caprolactama.

4.2.5. Preparación de probetas

Los nanocompuestos, preparados mediante los procesos de intercalado y polimerización *in situ*, fueron inyectados para obtener probetas de halterio tipo 1A. Las condiciones seleccionadas de inyección fueron las recomendadas por los suministradores de las poliamidas comerciales: 260 °C para la temperatura de husillo y 60 °C para el molde.

4.2.6. Caracterización

Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

El resultado del tratamiento químico sobre la nanoarcilla se estudió mediante FTIR, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 16 escaneos en la región de 500 a 4000 cm⁻¹.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El contenido de APTS en las nanoarcillas modificadas, así como las cantidades finales de nanofibra de todos los nanocompuestos se determinaron mediante TGA. Todos los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de fusión y cristalización de los distintos materiales se obtuvieron mediante calorimetría diferencias de barrido. Los ensayos de DSC se llevaron a cabo en el rango de temperaturas comprendido entre 25 - 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y en atmósfera de nitrógeno. El valor de 190 J g⁻¹ se utilizó como calor de fusión para la PA6 100% cristalina²⁰.

Índice de Fluidéz (MFI)

La viscosidad en fundido, de las poliamidas sintetizadas para la optimización del proceso de polimerización, se evaluó mediante ensayos de MFI de acuerdo la norma ISO 1133 (2.16 kg de carga y 230 °C). Las muestras fueron previamente acondicionadas en una estufa de vacío a 80°C durante 16 horas.

Viscosidad en disolución

Las muestras de poliamidas se disolvieron en ácido fórmico (95%) a seis niveles de concentración diferente (0.2 - 1 g dl⁻¹). Los tiempos de descarga de cada disolución se midieron con un viscosímetro Ubbelohde y los datos se emplearon para calcular la viscosidad intrínseca (η) mediante la norma ASTM D 2857. A partir de estos valores, el peso molecular viscosimétrico (M_v) de las poliamidas se calculó mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K M_v^a$$

En esta ecuación, los valores de “K” y “a” son característicos del polímero, del disolvente empleado y la temperatura de ensayo. Para las condiciones de ensayo empleadas (ácido fórmico y temperatura ambiente), los valores estandarizados son 0.463·10⁻⁴ dl g⁻¹ y 0.97 respectivamente².

Microscopía electrónica

La observación de la dispersión de la nanoarcilla en el seno de la matriz de PA6 se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un voltaje de aceleración de 100 kV. Las muestras de los nanocompuestos (100 nm) se cortaron, a partir de probetas inyectadas, a temperatura ambiente empleando el micrótopo RMC PowerTome.

Densidad

La determinación de la densidad se llevó a cabo por inmersión en agua, de muestras inyectadas, de acuerdo a la norma ISO 1183-1.

Ensayos de tracción

Las propiedades a tracción de los nanocompuestos se evaluaron empleando una máquina universal de ensayos. Las velocidades empleadas fueron 1 mm min^{-1} y 50 mm min^{-1} para los valores de módulo de Young y ensayos de esfuerzo-deformación respectivamente de acuerdo a la norma ISO 527-1.

Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)

La evaluación de la temperatura de servicio de los materiales se realizó mediante ensayos de HDT, de acuerdo a la norma ISO 75 (1.8 MPa de carga).

Impacto Charpy

La energía capaz de ser absorbida por los materiales se evaluó de acuerdo a la norma ISO 179. Para las muestras estudiadas, al menos 10 probetas fueron impactadas, seleccionando el valor medio como resultado final.

Ensayos dinamo-mecánicos (DMA)

El módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos se evaluaron con un equipo de DMA en modo flexión a tres puntos. Las muestras para los ensayos fueron obtenidas de las probetas inyectadas para tracción (50 x 10 x 4 mm) y las mediciones se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en el intervalo desde -20 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Reometría Capilar

Las viscosidades aparentes de las referencias comerciales y los nanocompuestos se determinaron mediante el empleo de un reómetro capilar. Todos los ensayos se realizaron a 260 °C para simular las condiciones de inyección.

4.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.1. Modificación superficial de la sepiolita

Para evaluar la efectividad del proceso de modificación superficial propuesto se realizaron ensayos de FTIR. Los espectros para la Sep y para la SepAPTS se muestran en la Figura 4.1. Ambos espectros muestran bandas de absorción entre 3700 y 3500 cm^{-1} , atribuibles al *stretching* de los grupos O-H y moléculas de agua coordinadas a los centros de magnesio⁶. La banda a 1660 cm^{-1} corresponde con el *bending* de las moléculas de agua físicamente unidas a la nanoarcilla³³, mientras que las bandas entre 800 y 700 cm^{-1} son el resultado de las deformaciones y translaciones de los grupos O-H⁷. Las bandas entre 1250 y 950 cm^{-1} corresponden con las vibraciones de los enlaces Si-O⁷. Aunque ambos espectros son muy similares, el espectro de SepAPTS presentó algunas bandas adicionales atribuibles al *stretching* (2950 – 2850 cm^{-1}) y deformación (1500 cm^{-1}) de los grupos C-H presentes en el APTS. Además, este espectro muestra intensidades más bajas para los picos asociados al enlace O-H (3550 y 1650 cm^{-1}), lo que demuestra mayor carácter hidrofóbico de la SepAPTS.

A pesar de que las diferencias entre los espectros de FTIR muestran indicios de la efectividad de la metodología propuesta para la modificación de la nanoarcilla, los resultados se confirmaron mediante ensayos de TGA. Las curvas obtenidas para las muestras Sep y SepAPTS se presentan en la Figura 4.2, mientras que un resumen de las pérdidas de masa detectadas se muestra en la Tabla 4.2. La primera diferencia observable en las curvas de TGA es que la primera pérdida de masa, en torno a 100 °C, y correspondiente al agua físicamente unida a la sepiolita³⁴, es bastante más acusada para la Sep que para la SepAPTS (Figura 4.2a). Este resultado prueba el aumento del carácter hidrofóbico

de SepAPTS con respecto a Sep, debido al tratamiento con el aminosilano.

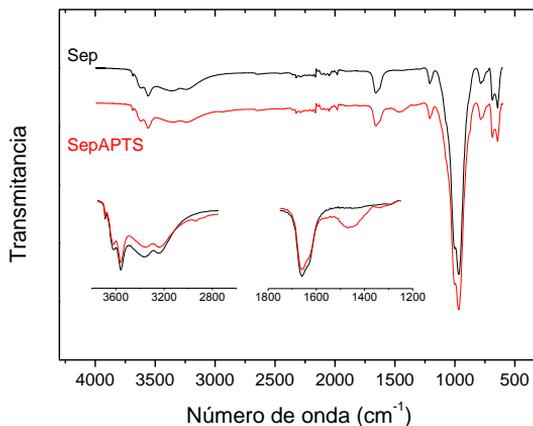


Figura 4.1. Espectros FTIR de Sep y SepAPTS.

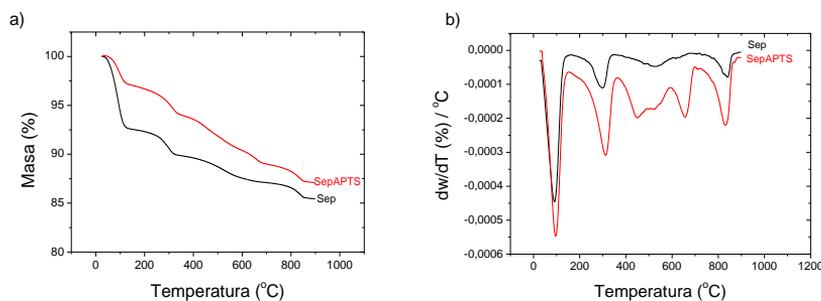


Figura 4.2. Curvas de (a) TGA y (b) DTGA para las nanoarcillas Sep y SepAPTS.

Para las muestras de Sep, la segunda y tercera pérdida de masa se observan entre 170 - 750 °C y corresponden a la pérdida de moléculas de agua de cristalización. Sin embargo, para las muestras SepAPTS se apreciaron tres saltos para el mismo intervalo (Figura 4.2b). Además del agua de cristalización, apareció un nuevo paso entre 600 - 750 °C ($\approx 1.4\%$ en peso), que es consecuencia de la descomposición del APTS directamente unido a la superficie de la sepiolita¹³. Por otra parte, el incremento en la pérdida de masa comprendido entre 170 - 600 °C para las

muestras de SepAPTS es consecuencia del exceso de aminosilano físicamente unido a la sepiolita. La última pérdida de masa, de 750 a 900 °C, se relaciona con la eliminación del agua inherente a la estructura de la sepiolita y esta eliminación produce el colapso de la misma³⁵.

Tabla 4.2. Intervalos de temperatura y valores de las pérdidas de masa para las nanoarcillas Sep y SepAPTS.

Sepiolita	25 - 170 °C		170 - 380 °C		380 - 750 °C		750 - 900 °C	
	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)
Sep	7.52	84	2.62	282	2.73	516	1.67	816
Sep	7.60	86	2.85	283	2.95	516	1.85	815

Sepiolita	25 - 170 °C		170 - 380 °C		380 - 600 °C		600 - 750 °C		750 - 900 °C	
	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)
SepAPTS	3.57	87	3.18	286	3.34	481	1.03	634	1.98	811
SepAPTS	3.05	92	3.11	288	3.34	480	1.69	645	1.77	814

4.3.2. Optimización de las condiciones de polimerización

Tabla 4.3. Matriz de experimentos para la optimización de las condiciones de polimerización y resultados de MFI y M_v.

Muestra	Condiciones Experimentales			Respuestas	
	H ₂ O (g)	ACA (g)	T (°C)	MFI (g/10min)	M _v
PA6_1	1	-1	-1	15.8	24154
PA6_2	-1	-1	1	5.8	33331
PA6_3	1	-1	1	12.2	26467
PA6_4	-1	1	1	10.9	30514
PA6_5	-1	-1	-1	19.4	20946
PA6_6	1	1	-1	15.8	22770
PA6_7	-1	1	-1	14.5	26221
PA6_8	1	1	1	13.9	27059

La selección de las condiciones óptimas de polimerización se realizó mediante un diseño factorial completo de tres factores (cantidad de agua, ACA y el tiempo de polimerización) a dos niveles (nivel alto y bajo). Puesto que la finalidad de esta optimización es la obtención de poliamidas de peso molecular alto, se decidió emplear como parámetros

de salida el MFI y el M_v (calculado a partir de la viscosidad en disolución). La Tabla 4.3 muestra la matriz de experimentos y los resultados obtenidos para cada polimerización propuesta. Cabe señalar que no se realizaron réplicas de cada experimento y por esta razón se eligieron dos respuestas diferentes, ambas relacionadas con el comportamiento reológico, como método de validación de los resultados. En la Figura 4.3 se muestra que la relación entre el MFI y el M_v parece seguir una tendencia lineal, permitiendo el empleo de cualquiera de los dos parámetros como respuesta para el programa estadístico.

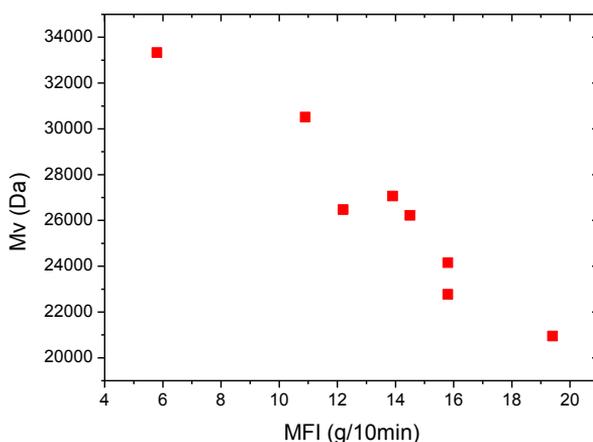


Figura 4.3. Relación entre los valores de MFI y M_v .

El tratamiento de los datos experimentales se realizó con el software estadístico Minitab17. De todo el potencial del software, y debido a la inexistencia de interacciones entre los factores propuestos, se consideró que los gráficos de efectos principales de la Figura 4.4 son la forma más sencilla y representativa de presentar los resultados. En cada gráfica se cuantifica la influencia de un factor sobre la respuesta (M_v) mediante la pendiente de una recta que une los dos niveles propuestos. Como puede apreciarse, la temperatura y la cantidad inicial de agua tienen una fuerte influencia sobre el peso molecular de las poliamidas. De forma global, el empleo de 260 °C durante la polimerización permite sintetizar poliamidas con un peso molecular un 20% más alto que usando 230 °C. En el caso del agua, las diferencias son menores (10%) pero igualmente significativas. Sin embargo, la cantidad inicial de ACA apenas produce

cambios en el peso molecular. De acuerdo a estos resultados, las condiciones óptimas de polimerización implican usar los niveles altos para los factores de temperatura (260 °C) y ACA (150 g) y el nivel bajo para la cantidad inicial de agua (50 g).

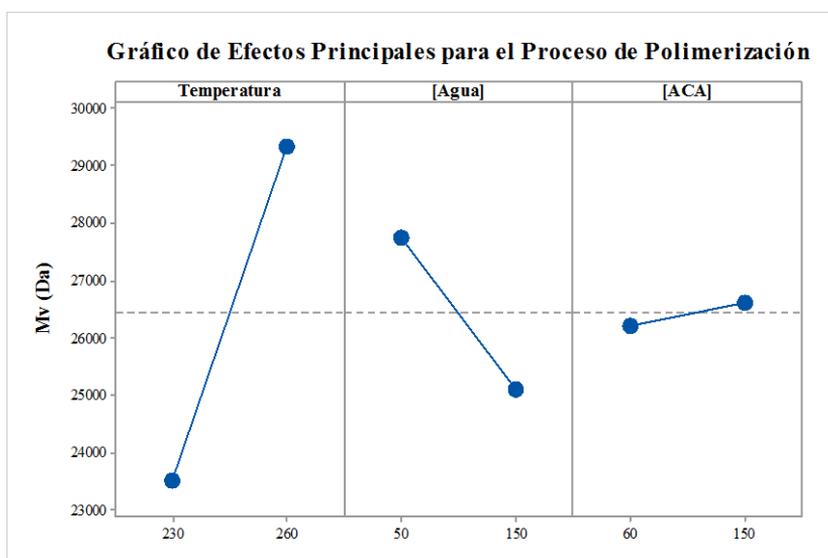


Figura 4.4. Gráfico de efectos principales para los factores de polimerización estudiados (Minitab17).

4.3.3. Nanocompuestos de PA6/Sepiolita

Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los nanocompuestos preparados por extrusión (MI) y polimerización *in situ* (IS), con Sep y SepAPTS, se evaluaron mediante DSC. La temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad (X_c) se muestran en la Tabla 4.4, junto con la cantidad final de sepiolita evaluada mediante TGA. La primera observación importante es que la inserción de las nanopartículas apenas tiene influencia en las temperaturas de cristalización y fusión. Independientemente de la metodología empleada, las diferencias en la T_c y T_m de los nanocompuestos y sus matrices vírgenes (MI_0Sep e IS_0Sep) no presentaron diferencias superiores a 2 °C³⁶.

Tabla 4.4. Propiedades térmicas de los nanocompuestos PA6/Sepiolita.

	Muestra	Sep (%)	T _c ± 0.5 (°C)	X _c ± 1 (%)	T _m ± 0.5 (°C)
AKULON	^a K222D	0.0	185.6	27.1	220.1
	KGV4	21.1 (GF)	188.8	19.6	220.7
<i>Intercalado en fundido</i>	MI_1Sep	1.2	186.7	30.4	220.1
	MI_3Sep	3.6	186.3	29.3	220.1
	MI_5Sep	5.2	186.3	28.7	220.7
	MI_7.5Sep	6.1	186.0	28.4	220.1
	MI_10Sep	7.9	185.1	26.5	220.9
<i>In situ Sep</i>	^b IS_0Sep	0.0	180.0	26.6	221.3
	IS_1Sep	1.3	179.8	29.4	221.3
	IS_3Sep	3.2	180.9	28.5	220.2
	IS_5Sep	5.2	180.4	27.6	221.3
	IS_7.5Sep	6.9	181.4	25.9	219.9
	IS_10Sep	9.0	180.8	24.7	220.0
<i>In situ Sep</i> APTS	^b IS_0SepAPTS	0.0	180.0	26.6	221.3
	IS_0SepAPTS	1.0	179.1	28.2	219.8
	IS_0SepAPTS	2.9	179.3	27.5	219.9
	IS_5SepAPTS	5.1	179.9	27.1	220.0
	IS_7.5SepAPTS	6.1	178.8	26.7	220.6
	IS_10SepAPTS	9.5	178.9	24.7	220.0

^aCorresponde con MI_0SepPA6.^bAmbas referencias son la misma muestra (PA6_2) del DOE.

La segunda observación sobre estos datos es la tendencia mostrada por el grado de cristalinidad de los nanocompuestos. Independientemente de la metodología de obtención de los nanocompuestos, la adición de pequeñas cantidades de sepiolita en la matriz polimérica produjo un aumento en la cristalinidad con respecto a las poliamidas vírgenes. La habilidad de las nanoarcillas para actuar como agentes nucleantes de algunas matrices termoplásticas ha sido reportado con anterioridad^{8, 10, 20}. Una vez superado un determinado valor (1% en peso), se produjo una disminución progresiva de la cristalinidad de los nanocompuestos. Este fenómeno se debe a que elevados porcentajes de nanorefuerzo no sólo no actúan como agentes nucleantes, si no que se

convierten en un defecto del sistema cristalino que disminuye la movilidad de las cadenas y dificulta el crecimiento cristalino.

Propiedades mecánicas

El incremento en la rigidez de los nanocompuestos y la disminución en los valores de deformación a rotura, con el aumento del contenido de nanoarcillas, han sido ampliamente reportados con anterioridad³⁶⁻³⁷. Las mejoras en los valores del módulo de Young con el aumento del contenido de nanoarcilla se muestran en la Figura 4.5. Los valores para contenidos bajos de nanoarcilla resultaron ser muy similares independientemente de la metodología y tipo de arcilla empleada. Sin embargo, contenidos más altos enfatizaron las diferencias. Los nanocompuestos obtenidos mediante polimerización *in situ* con Sep (IS_Sep) presentaron valores de módulo de Young más altos que los nanocompuestos obtenidos por intercalación en fundido (MI_Sep).

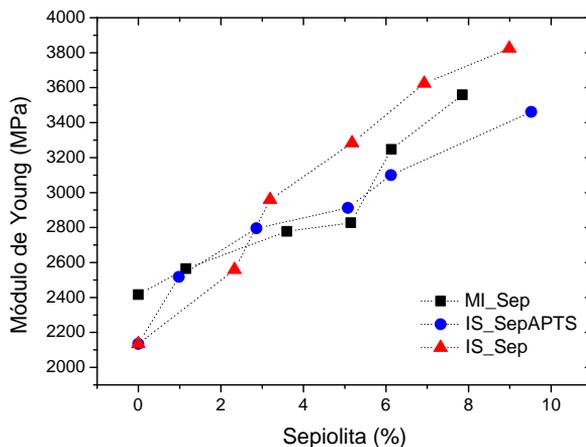


Figura 4.5. Módulo de Young de los nanocompuestos PA6/sepiolita.

La explicación a este fenómeno es el método de obtención de los nanocompuestos, en concreto, la manera de dispersar el nanorefuerzo en el seno de la matriz polimérica. En las imágenes de TEM de la Figura 4.6 se observa que, independientemente del método de obtención, la nanoarcilla (agujas negras) se dispersó de forma homogénea en la matriz de poliamida (áreas grises). Sin embargo, los nanocompuestos obtenidos

mediante polimerización *in situ* presentan una mayor individualización de las nanopartículas en comparación con los nanocompuestos obtenidos mediante intercalación, donde las fibras están más aglomeradas (Figura 4.6.a y d). Para los nanocompuestos vía *in situ*, la dispersión tiene lugar cuando las cadenas poliméricas están creciendo y la viscosidad del fundido es baja, mientras que en la extrusora tiene lugar con las cadenas a su máxima extensión donde la viscosidad es significativamente más alta.

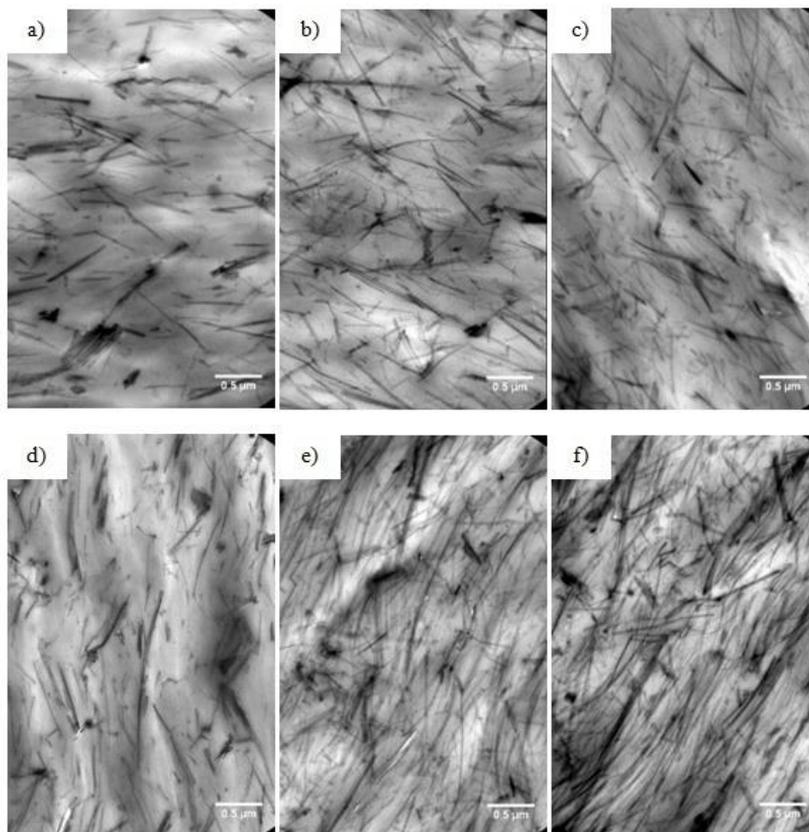


Figura 4.6. Imágenes de TEM: a) MI_5Sep, (b) IS_5Sep, (c) IS_5SepAPTS, (d) MI_10Sep, (e) IS_10Sep and (f) IS_10SepAPTS.

Por otro lado, la marcada caída de los valores del módulo de Young para la serie de nanocompuestos IS_SepAPTS es debida a la funcionalización de la sepiolita. El tratamiento con el aminosilano produce un aumento del número de grupos amino durante la polimerización, rompiendo el equilibrio estadístico entre grupos amino y ácido del monómero. La presencia de estos grupos externos durante la

polimerización produce una competencia entre las reacciones de propagación, o crecimiento polimérico³⁸⁻³⁹, y las de fijación a la superficie de la nanoarcilla (Figura 4.7). Por el contrario, para la serie IS_Sep sólo tienen lugar reacciones de propagación y en consecuencia las cadenas poliméricas son más largas. De acuerdo a esta teoría, para bajas concentraciones de SepAPTS (1-3% en peso), las series IS_Sep e IS_SepAPTS presentaron valores muy similares de módulo (Figura 4.5). Sin embargo, el aumento de la cantidad de SepAPTS produce un incremento en el número de grupos amino en el medio de polimerización, y consecuentemente, provoca que las diferencias entre las series se acentúen.

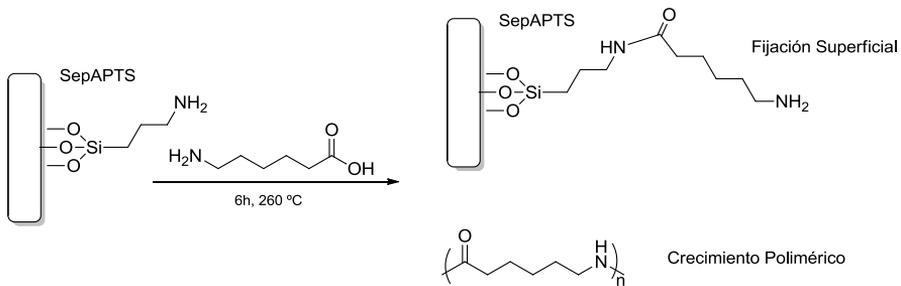


Figura 4.7. Reacciones implicadas en la polimerización de los nanocompuestos IS_SepAPTS.

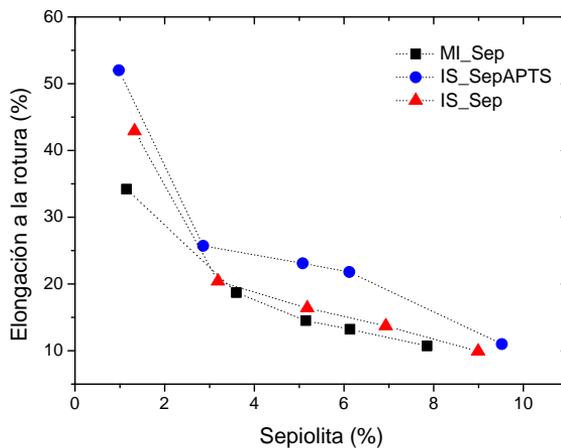


Figura 4.8. Elongación a la rotura de los nanocompuestos PA6/sepiolita.

Los resultados de los valores de elongación a rotura para los ensayos de tracción se muestran en la Figura 4.8. Puede apreciarse que los nanocompuestos obtenidos vía *in situ* presentaron valores de deformación más altos que los de intercalado en fundido como consecuencia de la mejor dispersión de la nanoarcilla en el seno de la matriz de poliamida. De acuerdo a lo esperado, la serie IS_SepAPTS presentó valores de deformación más altos que los IS_Sep. Este fenómeno se debe a la modificación superficial de la sepiolita, que mejora la transferencia de esfuerzos entre la matriz y la nanofibra⁴⁰.

La mejora de la transferencia de esfuerzos debida a la modificación superficial, también se pone de manifiesto en las curvas de esfuerzo-deformación de la Figura 4.9. En estas gráficas no se aprecian diferencias significativas en los valores de los esfuerzos a tracción máximos (< 5%). Sin embargo, a pesar de tener contenidos de carga casi idénticos, los nanocompuestos obtenidos vía *in-situ* presentaron valores de elongación significativamente más altos que los nanocompuestos obtenidos mediante intercalado. En particular, la muestra reforzada con un 5% de SepAPTS mostró un incremento en los valores de deformación del 30% y del 50% con respecto a IS_5Sep y MI_5Sep respectivamente.

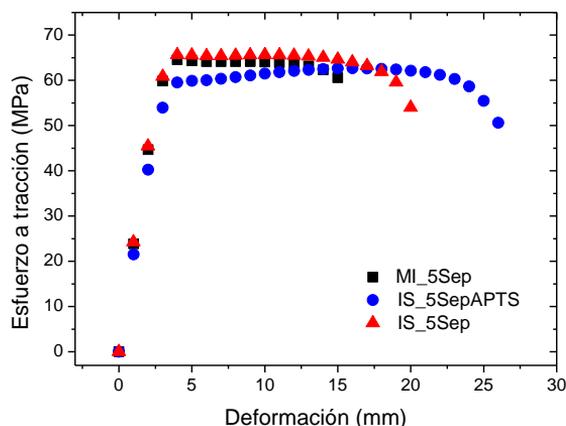


Figura 4.9. Curvas de esfuerzo-deformación para los nanocompuestos reforzados con 5% de nanoarcilla.

4.3.4. Comparación de los nanocompuestos de PA6/Sepiolita con *composites* comerciales de poliamida reforzados con fibra de vidrio

La finalidad de este estudio es la aplicación práctica de los nanocompuestos en diferentes sectores industriales. En este sentido, los nanocompuestos se han comparado con una poliamida comercial reforzada con un 20% en peso de fibra de vidrio. El grado comercial seleccionado es la poliamida KGV4 con aplicaciones testadas en la automoción, electricidad y electrónica y bienes de consumo⁴¹. El estudio ha consistido en la comparación de las propiedades termo-mecánicas de la poliamida comercial con los nanocompuestos reforzados con 10% de sepiolita obtenidos mediante las diferentes técnicas. Un resumen de todas las propiedades ensayadas se presenta en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla y el grado comercial reforzado con 20% de fibra de vidrio.

Muestra	Sep (%)	ρ (g/cm ³)	Módulo (Mpa cm ³ /g)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)	Charpy (kJ/m ²)	HDT (° C)
KGV4	21 ^a	1.324	3164 ± 45	65 ± 1	3 ± 1	3.3 ± 0.2	159 ± 3
MI_10Sep	7.9	1.188	2995 ± 53	68 ± 1	10 ± 1	3.6 ± 0.2	112 ± 1
IS_10Sep	9	1.185	3225 ± 62	72 ± 1	10 ± 1	4.7 ± 0.4	144 ± 2
IS_10SepAPTS	9.5	1.185	2934 ± 55	69 ± 1	12 ± 1	6.3 ± 0.6	111 ± 2

^aContenido en peso de fibra de vidrio para la muestra KGV4.

Ensayos de tracción

Las diferencias en los módulos de Young específicos de todos los materiales fueron inferiores al 10% y en todos los casos muy similares al grado comercial de poliamida reforzada con 20% de fibra de vidrio. Sin embargo, es remarcable que los nanocompuestos de sepiolita alcanzaron estos valores utilizando un porcentaje de refuerzo mucho menor.

En la Figura 4.10 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para la muestra KGV4 y los nanocompuestos reforzados con un 10% en peso de nanoarcilla. Estas curvas mostraron que los esfuerzos a tracción para los nanocompuestos fueron ligeramente superiores al *composite* comercial. Además, los nanocompuestos presentaron valores, al menos, tres veces superiores para la elongación a la rotura que la muestra KGV4. Nuevamente, los nanocompuestos vía *in situ* presentaron mejores valores de deformación que los obtenidos vía intercalado en fundido debido a la

mayor eficiencia para dispersar la sepiolita. También es interesante que el nanocompuesto IS_10SepAPTS, a pesar de tener el mayor contenido final de sepiolita, mostró mayor capacidad de deformación como consecuencia de la modificación superficial de la sepiolita.

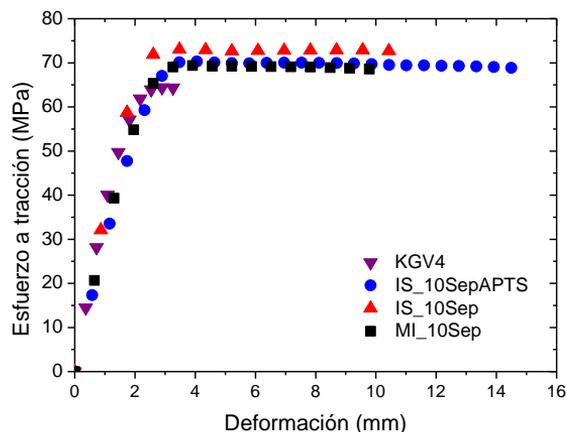


Figura 4.10. Curvas de esfuerzo-deformación para los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla y para la poliamida comercial KGV4.

Impacto Charpy

La capacidad para absorber energía por parte de los materiales se evaluó mediante ensayos de impacto Charpy. Como se muestra en la Tabla 4.5 los nanocompuestos obtenidos por polimerización fueron los que presentaron valores de absorción más altos. En concreto, el nanocompuesto IS_10SepAPTS mostró un incremento del 92% frente a la referencia comercial KGV4. Este valor pone de manifiesto que la modificación superficial de la sepiolita mejora de forma sustancial la interfase entre la nanoarcilla y las cadenas poliméricas de la poliamida.

Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)

Los valores tradicionales de HDT para poliamidas vírgenes oscilan entre 60 y 70 °C dependiendo del grado seleccionado³. Sin embargo, es conocido que estos valores pueden mejorarse mediante la inserción de (nano)fibra en el seno del polímero⁴². En nuestro caso, la inserción de nanoarcilla produjo importantes mejoras para todos los

nanocompuestos, pero en todos los casos los valores fueron inferiores a los presentados por la referencia KGV4 (Tabla 4.5). Este fenómeno se debe a dos factores; el primero es la cantidad de fibra, mientras que para los nanocompuestos se empleó un 10% de nanoarcilla, el *composite* comercial presentó valores del 21% en peso de fibra de vidrio. El segundo es la longitud de las fibras de vidrio en comparación con las nanofibras, puesto que es bien conocido que fibras de mayor tamaño proporcionan valores de HDT superiores⁴³. El valor más alto para el nanocompuesto IS_10Sep con respecto al MI_10Sep se debe por un lado al mayor porcentaje de nanoarcilla y por el otro a la mejor dispersión de la misma en el seno de la matriz. A pesar de tener el mayor contenido de arcilla, el valor más bajo se obtuvo para el nanocompuesto IS_10SepAPTS. Este fenómeno se debe a la modificación superficial de la nanoarcilla, que da lugar a cadenas poliméricas más cortas, con mayor movilidad y consecuentemente valores de HDT más bajos.

Ensayos dinamo-mecánicos

La influencia de la nanoarcilla y la fibra de vidrio sobre la movilidad de las cadenas poliméricas de la matriz de poliamida fueron evaluadas mediante ensayos de DMA⁴⁴. Las curvas obtenidas de los módulos de almacenamiento se muestran en la Figura 4.11a. Teniendo en cuenta que los valores del módulo se relacionan con la rigidez de material, los resultados reflejan que la incorporación de nanoarcilla (o fibras de vidrio) produjo un aumento significativo respecto a la poliamida virgen (K222D). Independientemente de la metodología empleada, a temperaturas inferiores a la transición vítrea, los nanocompuestos presentaron valores similares al *composite* comercial (KGV4). Comportamiento que concuerda con los datos obtenidos para los ensayos del Módulo de Young. Sin embargo, por encima de la temperatura de transición vítrea, los nanocompuestos mostraron pérdidas de rigidez muy distintas. La muestra IS_10Sep presentó la mejor rigidez a alta temperatura, mientras que los valores más bajos se observan para el nanocompuesto IS_10SepAPTS. Este comportamiento concuerda con la teoría de que las cadenas poliméricas del material IS_10SepAPTS son más cortas y presentan mayor movilidad. Teniendo en cuenta que el módulo de almacenamiento para temperaturas superiores a la de transición vítrea puede relacionarse con los valores de HDT⁴⁵, las tendencias

observadas en ambos ensayos concuerdan ($IS_{10Sep} > MI_{10Sep} > IS_{10SepAPTS}$).

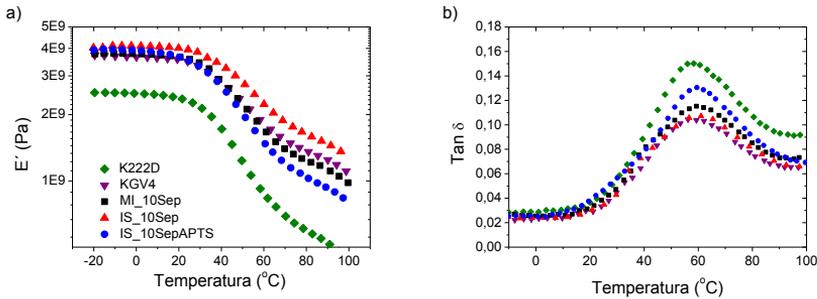


Figura 4.11. Curvas del módulo de almacenamiento (a) y $Tan \delta$ (b) para las poliamidas comerciales y los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla.

En la Figura 4.11b se muestran las curvas de $Tan \delta$ para las poliamidas comerciales y para los nanocompuestos. Se observa que todos los máximos aparecen en torno a 58 °C y las diferencias en las T_g de las muestras fueron inferiores a 2 °C. Sin embargo, sí que es apreciable la disminución en la altura de pico como consecuencia de la presencia de refuerzos. Este fenómeno se debe a que tanto las nanopartículas de sepiolita como la fibra de vidrio producen una restricción en la movilidad de las cadenas poliméricas que se encuentran a su alrededor^{26, 46}. De acuerdo a esta teoría, se puede comprobar nuevamente que la modificación de la nanoarcilla favorece la formación de cadenas más cortas durante la polimerización.

Reometría capilar

Para estudiar la procesabilidad de los nanocompuestos y compararla con la poliamida comercial reforzada con fibra de vidrio se realizaron ensayos de reometría capilar. Los ensayos se llevaron a cabo a la temperatura de inyección, 260 °C, y las curvas obtenidas se presentan en la Figura 4.12. La primera observación es que el empleo de fibra de vidrio (KGV4) produce un importante aumento de la viscosidad en fundido con respecto a la poliamida virgen (K222D). Aunque el empleo de nanoarcillas también supuso un aumento de la viscosidad en fundido, independientemente del método empleado, todos los nanocompuestos presentaron viscosidades más bajas que el *composite* comercial reforzado con fibra de vidrio. La tendencia seguida por los nanocompuestos se debe

a la cantidad final de nanoarcilla en el seno de la poliamida (Tabla 3.5), que en todos los casos es significativamente inferior al porcentaje de fibra de vidrio en el material KGV4.

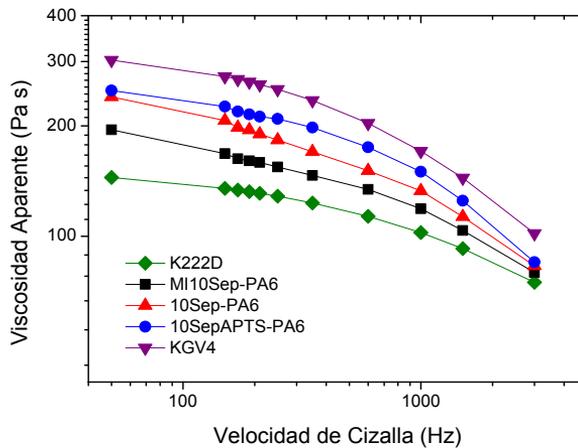


Figura 4.12. Viscosidad en fundido de las poliamidas comerciales y los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla a distintas velocidades de cizalla.

La menor viscosidad en fundido de los nanocompuestos, con respecto al *composite* comercial, resulta una ventaja importante desde el punto de vista de la procesabilidad de estos materiales, especialmente en inyección. La menor viscosidad permite el empleo de temperaturas y/o presiones de procesamiento más bajas y la posibilidad de disminuir los espesores de pieza final. Además, facilita enormemente el diseño de moldes al disminuir el número necesario de puntos de inyección.

4.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado dos metodologías diferentes para la obtención de nanocompuestos de PA6/Sepiolita. Independientemente de la técnica empleada, la presencia de la nanocarga produce mejoras en los valores del módulo de Young, esfuerzos a tracción y HDT. Sin embargo, la presencia de las nanofibras también produce pérdidas en los valores de elongación a la rotura e impacto Charpy.

Cualquiera de las dos metodologías permite obtener nanocompuestos capaces de competir en precio y propiedades con poliamidas reforzadas con altos contenidos de fibra de vidrio. Especialmente interesantes fueron los resultados mostrados por los nanocompuestos obtenidos mediante el proceso de polimerización *in situ*, que presentaron importantes mejoras en los valores de elongación a la rotura y ensayos de impacto. Para estas propiedades, los nanocompuestos con sepiolita modificada mostraron valores de deformación tres veces más altos durante los ensayos de tracción y dos veces para los ensayos de impacto que los *composites* comerciales de fibra de vidrio. Este comportamiento es consecuencia de la modificación superficial de la nanoarcilla con el aminosilano, que una vez dispersada, mejora la transferencia de esfuerzo entre la matriz polimérica y el nanorefuerzo durante los ensayos.

Estos resultados permiten concluir que los nanocompuestos descritos en este capítulo son capaces de sustituir a los *composites* comerciales reforzados con fibra de vidrio. Aunque esta competencia podría extenderse a numerosas aplicaciones, especialmente interesante puede ser el empleo en la industria de la automoción por diversos motivos: sus elevadas propiedades mecánicas, elevada resistencia térmica y química, la sencillez de procesado y la disminución de la densidad en pieza final.

4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aharoni, S. M., N-Nylons, their synthesis, structure, and properties. J. Wiley & Sons: 1997.
2. Kohan, M. I., Nylon plastics handbook. Hanser: 1995.
3. DSM Products. http://www.dsm.com/products/akulon/en_US/product-info.html (accessed August 2018).
4. Fernandez-Barranco, C.; Koziol, A. E.; Skrzypiec, K.; Rawski, M.; Drewniak, M.; Yebra-Rodriguez, A., Study of spatial distribution of sepiolite in sepiolite/polyamide6,6 nanocomposites. Applied Clay Science 2016, 127-128, 129-133.
5. Nikolic, M. S.; Petrovic, R.; Veljovic, D.; Cosovic, V.; Stankovic, N.; Djonlagic, J., Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites. European Polymer Journal 2017, 97, 198-209.

6. Di Credico, B.; Cobani, E.; Callone, E.; Conzatti, L.; Cristofori, D.; D'Arienzo, M.; Dirè, S.; Giannini, L.; Hanel, T.; Scotti, R.; Stagnaro, P.; Tadiello, L.; Morazzoni, F., Size-controlled self-assembly of anisotropic sepiolite fibers in rubber nanocomposites. *Applied Clay Science* 2018, 152, 51-64.
7. Raji, M.; Mekhzoum, M. E. M.; Rodrigue, D.; Qaiss, A. e. k.; Bouhfid, R., Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2018, 146, 106-115.
8. Bilotti, E.; Fischer, H. R.; Peijs, T., Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 107 (2), 1116-1123.
9. Bilotti, E.; Zhang, R.; Deng, H.; Quero, F.; Fischer, H. R.; Peijs, T., Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology* 2009, 69 (15), 2587-2595.
10. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay nanocomposites obtained by in situ polymerization with metallocene catalysts. *European Polymer Journal* 2016, 75, 125-141.
11. Xie, S.; Zhang, S.; Wang, F.; Yang, M.; Séguéla, R.; Lefebvre, J.-M., Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite. *Composites Science and Technology* 2007, 67 (11), 2334-2341.
12. Grim, R. E., *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill: 1962.
13. Tartaglione, G.; Tabuani, D.; Camino, G., Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 107 (1), 161-168.
14. Plueddemann, E. P., *Silane coupling agents*. Plenum Press: 1982.
15. Siriwong, C.; Sae-Oui, P.; Sirisinha, C., Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber. *Polymer Testing* 2014, 38, 64-72.
16. Xie, Y.; Hill, C. A. S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C., Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010, 41 (7), 806-819.
17. Fornes, T. D.; Hunter, D. L.; Paul, D. R., Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer* 2004, 45 (7), 2321-2331.
18. Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Hunter, D. L.; Keskkula, H.; Paul, D. R., Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer* 2002, 43 (22), 5915-5933.

19. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2013, 45 (1), 459-465.
20. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Santarén, J.; Pastor, J. M., Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2010, 70 (10), 1429-1436.
21. García-López, D.; Gobernado-Mitre, I.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer* 2005, 46 (8), 2758-2765.
22. Mittal, V., *In-situ synthesis of polymer nanocomposites*. Wiley-VCH: 2012.
23. Fujiwara, S.; Sakamoto, T. *Method for manufacturing a clay/polyamide composite*. 1976.
24. Kojima, Y.; Fukumori, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T., Gas permeabilities in rubber-clay hybrid. *Journal of Materials Science Letters* 1993, 12 (12), 889-890.
25. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1993, 31 (10), 2493-2498.
26. Chiu, F.-C.; Huang, I. N., Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites. *Polymer Testing* 2012, 31 (7), 953-962.
27. Jia, Z.; Wang, Z.; Xu, C.; Liang, J.; Wei, B.; Wu, D.; Zhu, S., Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering: A* 1999, 271 (1), 395-400.
28. Martínez-Gallegos, S.; Herrero, M.; Barriga, C.; Labajos, F. M.; Rives, V., Dispersion of layered double hydroxides in poly(ethylene terephthalate) by in situ polymerization and mechanical grinding. *Applied Clay Science* 2009, 45 (1), 44-49.
29. O'Neill, A.; Bakirtzis, D.; Dixon, D., Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *European Polymer Journal* 2014, 59, 353-362.
30. Peng, H.; Tjiu, W. C.; Shen, L.; Huang, S.; He, C.; Liu, T., Preparation and mechanical properties of exfoliated CoAl layered double hydroxide (LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. *Composites Science and Technology* 2009, 69 (7), 991-996.
31. Ryu, J.; Han, M., Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 2014, 102, 169-175.

32. Song, N.; Yang, J.; Ding, P.; Tang, S.; Shi, L., Effect of polymer modifier chain length on thermal conductive property of polyamide 6/graphene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2015, 73, 232-241.
33. Zhang, J.; Yan, Z.; Ouyang, J.; Yang, H.; Chen, D., Highly dispersed sepiolite-based organic modified nanofibers for enhanced adsorption of Congo red. *Applied Clay Science* 2018, 157, 76-85.
34. Emmanuel, D.; Sébastien, M.; Michaël, A.; Philippe, D., How can Nanohybrids Enhance Polyester/Sepiolite Nanocomposite Properties? *Macromolecular Chemistry and Physics* 2007, 208 (23), 2542-2550.
35. Alvarez, A., Sepiolite: Properties and Uses. In *Developments in Sedimentology*, Singer, A.; Galan, E., Eds. Elsevier: 1984; Vol. 37, pp 253-287.
36. Bilotti, E.; Duquesne, E.; Deng, H.; Zhang, R.; Quero, F.; Georgiades, S. N.; Fischer, H. R.; Dubois, P.; Peijs, T., In situ polymerised polyamide 6/sepiolite nanocomposites: Effect of different interphases. *European Polymer Journal* 2014, 56, 131-139.
37. Alexandre, M.; Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2000, 28 (1), 1-63.
38. Martino, L.; Basilissi, L.; Farina, H.; Ortenzi, M. A.; Zini, E.; Di Silvestro, G.; Scandola, M., Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. *European Polymer Journal* 2014, 59, 69-77.
39. Yuan, C. M.; Di Silvestro, G.; Speroni, F.; Guaita, C.; Zhang, H., Control of Macromolecular Architecture of Polyamides by Poly- Functional Agents, 1. Theoretic and Experimental Approaches to Star- Branched Polyamides. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2001, 202 (10), 2086-2092.
40. Alvi, M. U.; Zulfiqar, S.; Yavuz, C. T.; Kweon, H.-S.; Sarwar, M. I., Influence of Aminosilane Coupling Agent on Aromatic Polyamide/Intercalated Clay Nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52 (21), 6908-6915.
41. DSM Markets. http://www.dsm.com/products/akulon/en_US/markets.html (accessed August 2018).
42. Liu, L.; Qi, Z.; Zhu, X., Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt- intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science* 1999, 71 (7), 1133-1138.
43. Thomason, J. L.; Groenewoud, W. M., The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 2. Thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1996, 27 (7), 555-565.

44. Touchaleaume, F.; Soulestin, J.; Slavons, M.; Devaux, J.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., One-step water-assisted melt-compounding of polyamide 6/pristine clay nanocomposites: An efficient way to prevent matrix degradation. *Polymer Degradation and Stability* 2011, 96 (10), 1890-1900.
45. Battezzore, D.; Salvetti, O.; Frache, A.; Peduto, N.; De Sio, A.; Marino, F., Thermo-mechanical properties enhancement of biopolyamides (PA10.10 and PA6.10) by using rice husk ash and nanoclay. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, 81, 193-201.
46. Prashantha, K.; Schmitt, H.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2011, 71 (16), 1859-1866.

Capítulo V

Nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita

El empleo de bio-polímeros como matrices poliméricas para la obtención de *composites* técnicos es uno de los principales retos fijados por las industrias para la próxima década. En este sentido, el objetivo de este capítulo es la obtención de nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita que aporten soluciones al desafío de usar materiales sostenibles en aplicaciones con altos requerimientos técnicos.

5.1. INTRODUCCIÓN

La preocupación sobre el medio ambiente, el cambio climático y la limitación de los recursos fósiles ha propiciado un interés creciente en el uso de matrices poliméricas de origen biológico¹⁻⁴. Prueba del interés suscitado por los bio-plásticos es su elevada producción anual (4,16 millones de toneladas en el año 2017) y su amplio campo de aplicación (embalaje, bienes de consumo, transporte, edificación y construcción, etc)⁵.

Como se mencionó en la introducción, para la obtención de *composites* técnicos, las bio-poliámidas resultan una de las opciones más atractivas debido a sus buenas propiedades mecánicas así como su alto nivel de resistencia térmica y química⁶⁻¹¹. Sin embargo, para que estas bio-poliámidas tengan una relevancia industrial real, y sean capaces de competir con las provenientes de recursos fósiles, también necesitan ser reforzadas para mejorar su rigidez y temperatura de servicio. La tendencia actual para reforzar bio-poliámidas consiste en el empleo de fibras de origen natural: celulósicas¹²⁻¹³, yute¹⁴, lino¹⁵, ceniza de cascara de arroz¹⁶, madera triturada¹⁷⁻¹⁸, fibras de haya¹⁹⁻²⁰, etc. El uso de estas fibras como refuerzo para poliámidas presenta dos problemas: por un lado, la degradación térmica de las fibras a las temperaturas de procesamiento típicas de las poliámidas²¹, y el segundo, es una pérdida muy importante en la tenacidad de los *bio-composites* finales debido a las elevadas cantidades de fibra necesarias. El empleo de sepiolita como refuerzo de tamaño nanométrico solventa estos problemas: por un lado, al tratarse de un filosilicato, no sufre ningún tipo de degradación a las temperaturas de

procesado de las poliamidas²²⁻²⁴. Por el otro, su capacidad para mejorar la rigidez y temperatura de servicio, incluso en cantidades muy bajas, ha sido demostrada en multitud de estudios²⁵⁻²⁶.

El objetivo de este capítulo es la preparación de nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita, con propiedades termo-mecánicas mejoradas, mediante las metodologías de obtención presentadas en el capítulo anterior.

5.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.2.1. Materiales

La sepiolita (Sep) utilizada para la obtención de los nanocompuestos es un grado comercial de TOLSA S.A (Pangel S9), en forma de polvo y sin ningún tipo de tratamiento químico superficial. Tanto el monómero (ácido 11-aminoundecanoico) para los procesos de polimerización *in situ*, como el polímero comercial (Rilsan Besno) para los procesos de extrusión, fueron suministrados por Arkema.

5.2.2. Proceso de intercalación en fundido

La BioPA11 comercial y la sepiolita se secaron a 80 °C durante 24 horas antes de su procesado. Una vez secos, los nanocompuestos (0 – 15% en peso) se obtuvieron usando la extrusora. El perfil de temperaturas seleccionado fue de 235 en la zona de alimentación a 250 °C en la boquilla y la velocidad de husillos se fijó en 150 rpm. La muestra de poliamida comercial también fue sometida al proceso de extrusión para evitar posibles diferencias en la historia térmica de la matriz.

5.2.3. Proceso de polimerización *in situ*

En este capítulo, el proceso de polimerización *in situ* para nanocompuestos de BioPA11 no fue optimizado. A diferencia del capítulo anterior, el monómero es un aminoácido lineal y no una lactama, por lo que la polimerización no requiere de la etapa previa de apertura de anillo. La preparación de los nanocompuestos se llevó a cabo en un reactor de 2 l equipado con un motor de agitación mecánico y un sistema de destilación para eliminar el agua de condensación. El reactor se cargó con 800 g de

ácido 11-aminoundecanoico y distintas cantidades de sepiolita (0 – 15% en peso). Una vez desgasificado el volumen de reacción, se inertizó con argón, se elevó la temperatura a 260 °C y se mantuvo la agitación durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo, las masas de reacción se trasvasaron a un recipiente con agua y se trituraron para la obtención de granza. Posteriormente, esta granza se sometió a tres procesos de lavado con agua hirviendo para eliminar los posibles restos de monómero y oligómeros de bajo peso molecular.

5.2.4. Preparación de probetas

La inyección de los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita, preparados mediante los procesos de intercalado y polimerización *in situ*, se llevó a cabo a 250 °C en un molde calefactado a 60 °C.

5.2.5. Caracterización

Comportamiento reológico

Las viscosidades en fundido y disolución fueron estudiadas mediante MFI y viscosidad en disolución. Los ensayos de MFI se llevaron a cabo a una temperatura de 230 °C y empleando una masa de 2.16 Kg de acuerdo a la norma ISO 1133. Los ensayos de viscosidad en disolución se realizaron disolviendo las poliamidas a seis niveles distintos de concentración, entre 0.2 – 1 g dl⁻¹, en ácido sulfúrico al 98% y midiendo los tiempos de descarga con un viscosímetro Ubbelohde. Los tiempos de descarga de cada disolución se emplearon para calcular los valores de viscosidad intrínseca de las bio-poliamidas vírgenes mediante la norma ISO 1628.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El contenido final de sepiolita en todos los nanocompuestos se determinó mediante TGA. Los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para la obtención de los datos térmicos, a partir de las curvas de fusión y cristalización, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Los ensayos se llevaron a cabo en el rango de temperatura

comprendido entre 25 – 300 °C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno. Todas las muestras fueron previamente sometidas a un barrido de calentamiento hasta 250 °C para eliminar su historia térmica. Se utilizó el valor de 189 Jg⁻¹ como valor referencia para la entalpía de fusión de la BioPA11 100% cristalina²⁷⁻²⁹.

Microscopía óptica de luz polarizada (PLM)

La morfología cristalina de las muestras se observó mediante microscopía óptica de luz polarizada a temperatura ambiente. Como paso previo, las muestras se calentaron por encima de su punto de fusión y se dejaron cristalizar a 3 °C min⁻¹.

Microscopía electrónica

Como en el capítulo anterior, la observación de la dispersión de la nanoarcilla en el seno de la matriz se realizó mediante TEM. Además, en este capítulo se empleó el SEM, sobre probetas fracturadas en frío, para determinar cualitativamente las concentraciones relativas de nanofibra en el plano de inyección y el perpendicular.

Ensayos de tracción

Como en el capítulo anterior, las propiedades mecánicas a tracción se realizaron empleando una máquina universal de ensayos de acuerdo a la ISO 527-1.

Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)

Los ensayos de HDT se llevaron a cabo de acuerdo a la ISO 75 (1.8MPa de carga).

Ensayos dinamo-mecánicos (DMA)

El módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos se evaluaron con un equipo de DMA en modo flexión a tres puntos. Las condiciones empleadas, para la realización de todos los ensayos, fueron las mismas que en el capítulo anterior.

5.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.3.1. Viscosidad en fundido y en disolución

Tanto las propiedades mecánicas como el procesado de los polímeros dependen en gran medida de su peso molecular. Con el objetivo de comparar el comportamiento reológico de las poliamidas vírgenes, tras los procesos de extrusión (Ex0) y polimerización (IS0), se realizaron ensayos de MFI y viscosidad intrínseca. Los resultados obtenidos para estas caracterizaciones se presentan en la Tabla 5.1 y ponen de manifiesto el alto grado de similitud existente entre la referencia comercial y la polimerizada en el laboratorio. Para ambas propiedades los valores obtenidos fueron prácticamente iguales, lo que sugiere que el proceso de polimerización propuesto permite obtener una BioPA11 con un peso molecular muy similar al grado comercial.

Tabla 5.1. Valores de MFI y η para las bio-poliamidas vírgenes.

Muestra	Sep (%)	MFI (g / 10 min)	$[\eta]$ (dl / g)
Ex0	0	4.6 ± 0.2	0.94 ± 0.03
IS0	0	4.4 ± 0.3	0.96 ± 0.03

5.3.2. Propiedades térmicas de los nanocompuestos

La evaluación de las temperaturas de fusión y cristalización, así como el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita se realizaron mediante ensayos de DSC y los datos obtenidos se muestran en la Tabla 5.2. La primera observación importante es que las propiedades térmicas de ambas poliamidas vírgenes (Ex0 e IS0) resultaron ser casi idénticas. Este hecho pone de manifiesto nuevamente el alto grado de similitud entre la poliamida comercial y la polimerizada en el laboratorio.

Independientemente de la metodología de obtención, las bio-poliamidas vírgenes y los nanocompuestos presentaron curvas muy similares con los picos de fusión y cristalización en las mismas posiciones. Al igual que en el capítulo anterior, no existe ninguna tendencia clara y en todos los casos las diferencias entre las temperaturas de fusión y cristalización no superaron los $3\text{ }^{\circ}\text{C}^{22, 30}$. Sin embargo, a

diferencia de lo ocurrido para la PA6, en esta matriz, la sepiolita no ejerce como agente nucleante y se observa un descenso continuo en el grado de cristalinidad al aumentar la cantidad de nanofibra.

Tabla 5.2. Propiedades térmicas de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

	Muestra	Sep (%)	$T_c \pm 0.5$ °C	$X_c \pm 1\%$	$T_m \pm 0.5$ °C
Intercalado en fundido	Ex0	0.0	159.6	30.9	189.7
	Ex1	0.9	159.9	30.5	188.6
	Ex2.5	1.8	160.5	29.1	189.3
	Ex5	4.0	160.8	28.5	189.3
	Ex7.5	5.1	162.0	27.1	188.6
	Ex10	6.8	161.2	25.9	189.0
	Ex15	10.3	161.8	25.3	189.2
Polimerización <i>in situ</i>	IS0	0.0	159.5	31.0	190.5
	IS1	1.2	160.2	29.3	188.7
	IS2.5	2.5	161.2	26.7	189.3
	IS5	5.0	160.6	26.0	189.9
	IS7.5	7.4	161.0	25.6	189.8
	IS10	10.3	159.6	24.3	189.7
	IS15	14.2	161.5	23.3	189.2

Este comportamiento se ha reportado previamente en nanocompuestos de poliamida66/Sepiolita, en el que los autores proponen que el descenso en la cristalización se debe a la preferencia de las nanofibras para posicionarse en dirección perpendicular a las lamelas que forman las cadenas lineales de poliamida³¹. Con la idea de comprobar este supuesto se realizó un estudio de las esferulitas de las muestras vírgenes y las reforzadas con 1% en peso de sepiolita. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 5.1 y permiten observar las esferulitas de aproximadamente 50 μm de diámetro para las poliamidas vírgenes. Sin embargo, una vez agregada la sepiolita, las esferulitas dejan de ser observables y solo pequeños cristales pueden apreciarse. Estos resultados demuestran que la sepiolita actúa como un defecto del sistema cristalino.

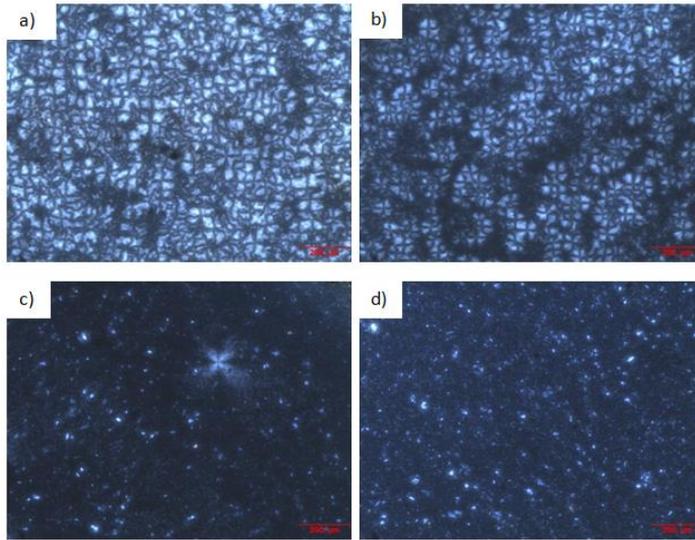


Figura 5.1. Imágenes de PLM para las muestras: a) Ex0, b) IS0, c) Ex1 and d) IS1.

5.3.3. Propiedades morfológicas

Para comprobar la dispersión de la sepiolita en el seno de la biopoliamida se tomaron imágenes de TEM a diferentes magnificaciones. Las muestras seleccionadas fueron los nanocompuestos reforzados con 5 y 10% en peso final de nanoarcilla obtenidos mediante las dos técnicas propuestas. Las imágenes de la Figura 5.2 muestran una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz. Sin embargo, una observación más profunda demuestra que los nanocompuestos obtenidos vía *in situ* presentan un mayor grado de individualización de las nanopartículas que los obtenidos mediante el proceso de extrusión. Este fenómeno se hace más visible al aumentar la cantidad final de Sep en los nanocompuestos. Al comparar los nanocompuestos reforzados con un 10% de nanoarcilla (Ex15 e IS10) puede observarse que la muestra obtenida por extrusión presentó aglomerados de Sep (Figura 5.2c) que no se apreciaron en la muestra obtenida mediante polimerización (Figura 5.2d). En el caso de los nanocompuestos reforzados con 5% de sepiolita, no se apreciaron aglomerados para ninguna de las metodologías. Sin embargo, el mayor grado de individualización si es observable al comparar los nanocompuestos IS5 y Ex7.5.

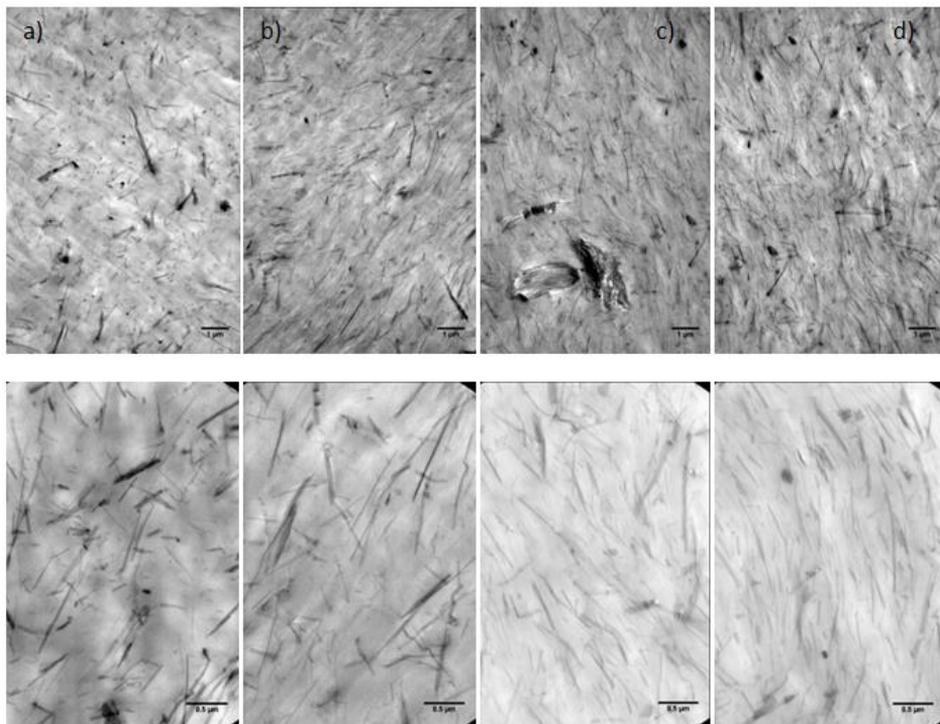


Figura 5.2. Imágenes de TEM para las muestras a) Ex7.5, b) IS5, c) Ex15 y d) IS10, a magnificaciones de 15.000 (fila superior) y 50.000 (fila inferior).

Puesto que se están comparando nanocompuestos con la misma cantidad final de sepiolita, una posible explicación para las diferencias en la dispersión de las nanofibras es el método de preparación. Como fue descrito en el capítulo anterior, durante la polimerización la dispersión de la nanoarcilla tiene lugar cuando las cadenas poliméricas están en crecimiento y la viscosidad del fundido es baja. Mientras que en el caso del intercalado en fundido, las cadenas poliméricas ya han alcanzado su longitud máxima, en consecuencia, la viscosidad de la matriz fundida es significativamente más alta y se dificulta la dispersión de la nanoarcilla³².

5.3.4. Propiedades termo-mecánicas

Las propiedades a tracción y los valores de HDT para los nanocompuestos obtenidos mediante las dos técnicas propuestas se muestran en la Tabla 5.3. Al igual que ocurría con las pruebas reológicas y térmicas, las poliamidas sin reforzar (Ex0 e IS0) presentaron valores muy similares para todas las propiedades estudiadas, lo que finalmente corrobora el supuesto de que el proceso de polimerización propuesto

permite obtener una bio-poliamida muy similar al grado distribuido comercialmente.

Tabla 5.3. Propiedades termo-mecánicas de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

	Muestra	Sep (%)	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)	HDT (°C)
Intercalado en fundido	Ex0	0.0	1280 ± 9	42 ± 1	266 ± 24	43 ± 1
	Ex1	0.9	1321 ± 11	42 ± 1	242 ± 13	43 ± 1
	Ex2.5	1.8	1393 ± 19	43 ± 1	225 ± 17	44 ± 1
	Ex5	4.0	1511 ± 21	44 ± 1	166 ± 28	45 ± 1
	Ex7.5	5.1	1661 ± 32	46 ± 1	52 ± 8	46 ± 2
	Ex10	6.8	1783 ± 35	47 ± 1	43 ± 10	48 ± 1
	Ex15	10.3	2210 ± 39	51 ± 1	17 ± 1	52 ± 2
Polimerización <i>in situ</i>	IS0	0.0	1266 ± 31	40 ± 1	230 ± 19	44 ± 1
	IS1	1.2	1484 ± 26	43 ± 1	171 ± 27	47 ± 2
	IS2.5	2.5	1676 ± 47	44 ± 1	135 ± 5	51 ± 1
	IS5	5.0	1977 ± 22	47 ± 1	65 ± 9	65 ± 1
	IS7.5	7.4	2091 ± 46	51 ± 1	27 ± 3	88 ± 1
	IS10	10.3	2443 ± 23	55 ± 1	18 ± 2	93 ± 2
	IS15	14.2	3118 ± 9	63 ± 1	12 ± 2	96 ± 2

Tanto en la Tabla 5.3 como en la Figura 5.3 puede apreciarse que la inserción de la sepiolita tiene un efecto rigidizante sobre la matriz de bio-poliamida. La comparación entre ambas metodologías muestra que, para cantidades de Sep similares, el empleo de la polimerización *in situ* permite obtener valores de módulo más altos que los obtenidos mediante el proceso de intercalado. En este sentido, las poliamidas reforzadas con un 10% de contenido final de sepiolita (Ex15 e IS10) mostraron aumentos del 73% y 93% para los valores de módulo con respecto a sus homólogas sin carga.

El efecto rigidizante y la pérdida de tenacidad asociada a la adición de la Sep se muestran en las curvas de esfuerzo-deformación de la Figura 5.4. En estas curvas se puede apreciar que la adición de la sepiolita mediante la técnica de polimerización *in situ* permite obtener

nanocompuestos con valores de esfuerzo de fluencia (σ_y) más altos, aunque con valores de elongación a la rotura (ε_b) ligeramente inferiores.

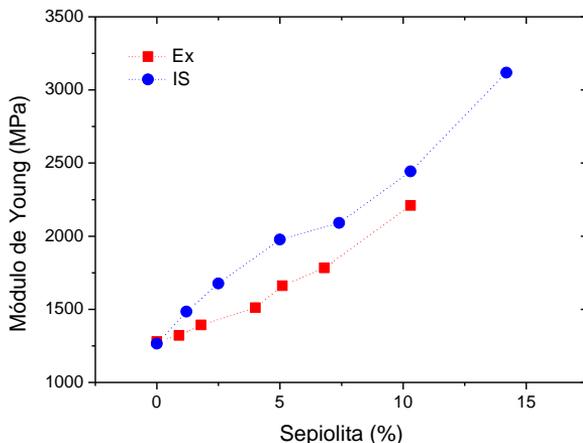


Figura 5.3. Módulo de Young de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

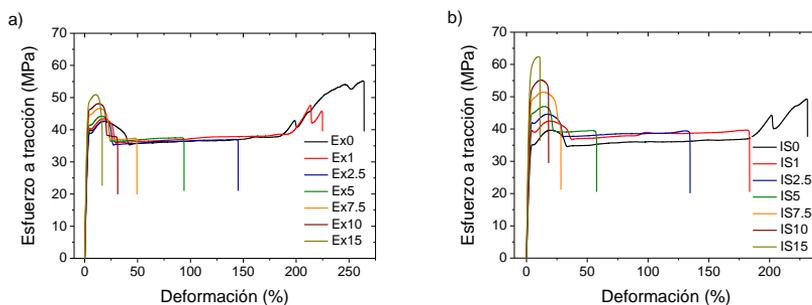


Figura 5.4. Curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita obtenidos mediante intercalado en fundido (a) y polimerización *in situ* (b).

Una comparación más visual de los efectos de la inserción de Sep en los valores de esfuerzo a tracción y elongación a rotura se presenta en la Figura 5.5. En esta imagen se puede apreciar que para concentraciones de Sep relativamente bajas ($< 2.5\%$) los valores de esfuerzo para ambas metodologías están muy próximos (Figura 5.5a), mientras que el aumento de la concentración de Sep produce una disparidad de los resultados que

es consecuencia de las diferencias entre ambas metodologías para dispersar eficientemente la nanoarcilla.

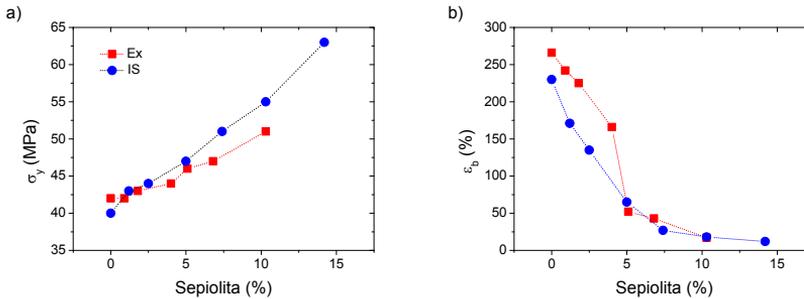


Figura 5.5. Valores de esfuerzo a tracción (a) y elongación a rotura (b) de los nanocompuestos BioPA11/Sep.

La correlación negativa entre la elongación a la rotura y la cantidad final de Sep se muestra en la Figura 5.5b. Para esta propiedad, los nanocompuestos obtenidos mediante intercalado en fundido presentaron mejores valores de deformación debido a la mayor elongación a rotura de la bio-poliamida comercial (Ex0) que la sintetizada en el laboratorio (IS0). Sin embargo, al aumentar la cantidad de carga ($\approx 5\%$), el efecto de la dispersión cobra importancia y las diferencias entre los valores mostrados por ambas metodologías disminuyen.

Es importante remarcar que la muestra IS15, reforzada con un 14% en peso de Sep, presenta valores de módulo y esfuerzos a tracción superiores a otros *composites* de bio-poliamida reforzados con altos contenidos (40%) de fibras naturales^{18, 20}. Además, otra ventaja frente a esos estudios es la menor pérdida de tenacidad, manteniendo niveles de deformación superiores al 10% durante los ensayos de tracción, como consecuencia del empleo de contenidos de refuerzo más bajos.

Otra propiedad especialmente importante para la aplicación de estos nanocompuestos, en distintos sectores industriales, es su comportamiento frente a la temperatura. En este sentido, se realizaron ensayos de HDT para todos los nanocompuestos y los valores obtenidos se muestran en la Figura 5.6. Independientemente del método de obtención empleado, la Sep produjo un aumento en las temperaturas de servicio de los materiales. En el mejor de los casos, para la muestra IS15,

se alcanzaron valores de 96 °C, lo que supone doblar el valor de la biopoliamida virgen que se encuentra en torno a los 45 °C (Tabla 5.3).

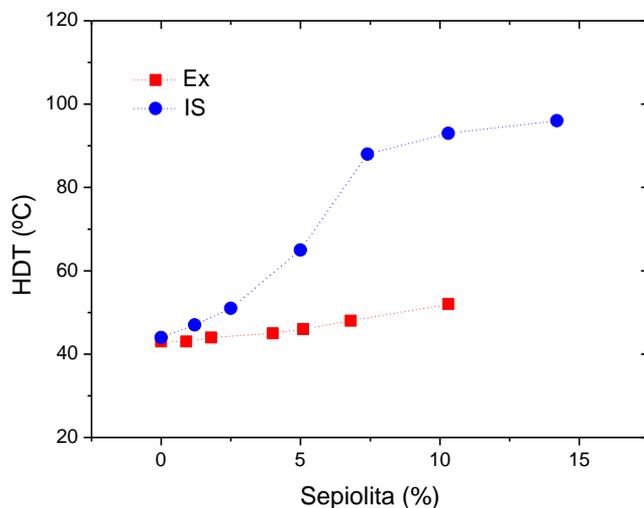


Figura 5.6. Valores HDT de los nanocompuestos BioPA11/Sep.

La dependencia de los valores de HDT con la cantidad de fibra, la geometría y la longitud de las fibras es bien conocida³³. Puesto que en el presente estudio la única diferencia entre los nanocompuestos es el método de obtención, resultaron sorprendentes las mejoras alcanzadas en los valores de HDT para las muestras obtenidas mediante polimerización *in situ*. Por un lado, el aumento de Sep en la matriz de bio-poliamida da lugar a grandes agregados de carga cuando se emplea el método de intercalado en fundido. En estos casos, un importante número de nanofibras se concentran en un área específica de la matriz (Figura 5.2c), reduciendo su efectividad para transmitir el estrés durante el ensayo. Por otro lado, el mayor grado de individualización de las nanoarcillas, en los nanocompuestos obtenidos mediante polimerización, favorece la alineación de las nanofibras durante el moldeo por inyección.

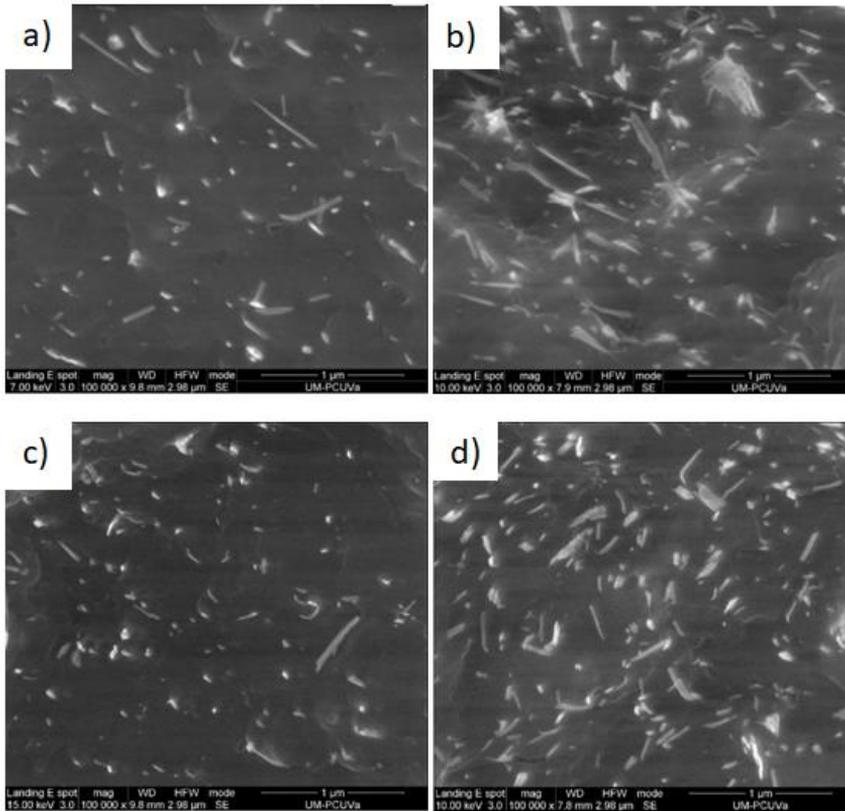


Figura 5.7. Imágenes de SEM para las muestras a) Ex7.5, b) Ex15, c) IS5 y d) IS10.

Este fenómeno puede observarse en las micrografías de SEM de la Figura 5.7, donde las fibras de Sep en la dirección del flujo de inyección aparecen representadas como puntos y las fibras de Sep en dirección perpendicular con forma agujas. A pesar de que en las imágenes se representan nanocompuestos con similares cantidades de carga finales (5% y 10% en peso), dos importantes diferencias fueron observadas; la primera es la ya mencionada mejor individualización de las nanopartículas en los nanocompuestos obtenidos vía *in situ* (Figura 5.7c y d). La segunda, es que los nanocompuestos obtenidos mediante procesos de extrusión (Figura 5.7a y b) presentaron un mayor número de partículas de Sep en el plano de fractura (agujas), que los obtenidos mediante polimerización. Esta observación implica que las nanofibras de Sep se alinean peor durante la inyección de los nanocompuestos obtenidos por

extrusión, y consecuentemente, no contribuyen a mantener la rigidez durante los ensayos.

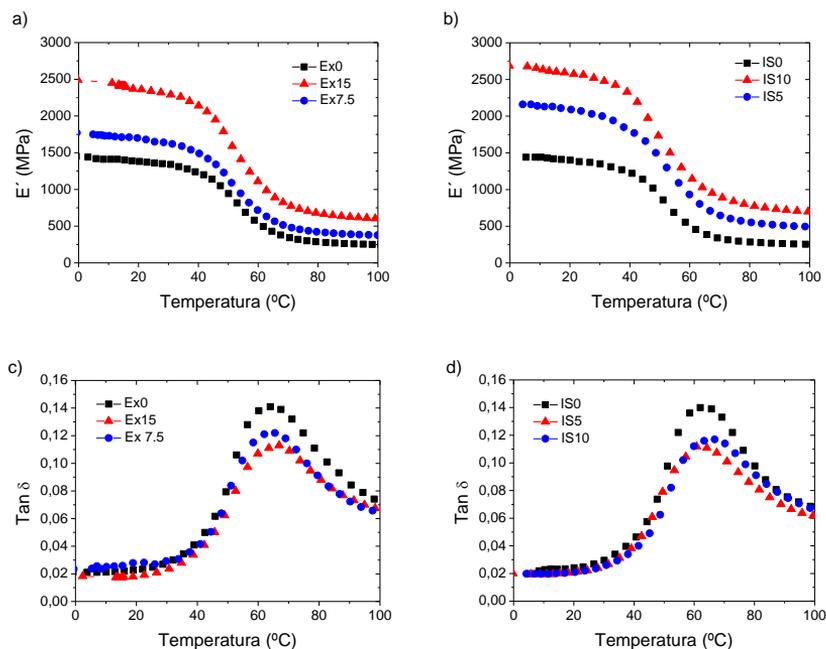


Figura 5.8. Curvas del módulo de almacenamiento (a, b) y $\tan \delta$ (c, d) para los nanocompuestos obtenidos mediante intercalado en fundido (columna izquierda) y polimerización *in situ* (columna derecha).

Con la intención de confirmar los resultados observados en los ensayos termo-mecánicos de los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita, se decidió ampliar la experimentación con ensayos de DMA. Las curvas para el módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ se presentan en la Figura 5.8. Independientemente del método de obtención, las curvas del módulo de almacenamiento muestran el comportamiento típico con tres regiones bien diferenciadas: la cristalina, la transición vítrea y la región “cauchosa”. Tal como se ha señalado en los resultados de los ensayos de tracción, el incremento en el contenido de Sep produjo un aumento en la rigidez de los nanocompuestos (Figura 5.8a y b). Comparando entre ambas metodologías, se observó que el aumento de la rigidez es mayor en los nanocompuestos vía *in situ*. Además, esta mejora es extensible a temperaturas por encima de la T_g , lo que manifiesta que estos nanocompuestos presentan mayor capacidad para mantener la rigidez a

temperaturas más altas^{16, 34}, probando los mejores valores de los nanocompuestos *in situ* para los ensayos de HDT.

El factor de pérdidas ($\tan \delta$) es indicativo de la relación entre la fase elástica y viscosa del material^{14, 35}. Las curvas de la Figura 5.8c y d muestran que tanto la metodología de obtención como la inserción de la sepiolita no tienen influencia en la T_g del material, que se mantiene en torno a 63 °C. Al igual que en el capítulo anterior, se apreció que el aumento del contenido de refuerzo produjo una disminución de la altura de pico, fenómeno que se relaciona con restricciones de movilidad de las cadenas poliméricas³⁶⁻³⁷.

5.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se han empleado las técnicas de intercalado en fundido y polimerización *in situ* para la obtención de nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita. La inserción de la nanoarcilla en el seno del biopolímero produjo importantes mejoras en la rigidez y temperatura de servicio de los materiales finales. Sin embargo, debido a las mejores dispersiones logradas durante el proceso de polimerización *in situ*, estos nanocompuestos presentaron valores sensiblemente más altos para todas las propiedades mecánicas estudiadas.

Independientemente de la metodología empleada, la selección de la sepiolita como refuerzo permitió obtener nanocompuestos con valores de módulo y de esfuerzos a tracción similares, o incluso mejores, que otros *composites* de bio-poliamida reforzados con altos contenidos de fibras naturales ($\geq 30\%$). Una ventaja adicional de los nanocompuestos de este capítulo, son los bajos contenidos de sepiolita empleados, que permiten conservar cierto grado de deformabilidad frente a los *bio-composites* encontrados en la bibliografía.

Como conclusión final puede señalarse que los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita que se han descrito en este capítulo presentan un gran balance entre rigidez y tenacidad, además de la elevada resistencia térmica y química aportada por la matriz. En base a todas las propiedades estudiadas, se considera que los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita pueden suponer soluciones especialmente interesantes en los siguientes

sectores: automoción (conducciones de fluidos), instalaciones petrolíferas (tuberías flexibles), electricidad (recubrimiento de cables subterráneos), e impresión 3D (*composites* técnicos en procesos de FDM).

5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bodros, E.; Pillin, I.; Montrelay, N.; Baley, C., Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology* 2007, 67 (3), 462-470.
2. Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S. K., A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2015, 77, 1-25.
3. Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T., Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment* 2002, 10 (1), 19-26.
4. Shen, L.; Haufe, J.; Patel, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics; University of Utrecht: 2009.
5. European Bioplastics. <http://www.european-bioplastics.org> (accessed August 2018).
6. Aharoni, S. M., N-Nylons, their synthesis, structure, and properties. J. Wiley & Sons: 1997.
7. Kohan, M. I., Nylon plastics handbook. Hanser: 1995.
8. Rajesh, J. J.; Bijwe, J.; Tewari, U. S.; Venkataraman, B., Erosive wear behavior of various polyamides. *Wear* 2001, 249 (8), 702-714.
9. Rajesh, J. J.; Bijwe, J.; Tewari, U. S., Abrasive wear performance of various polyamides. *Wear* 2002, 252 (9), 769-776.
10. Jacques, B.; Werth, M.; Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J., Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer* 2002, 43 (24), 6439-6447.
11. Pagacz, J.; Leszczyńska, A.; Modesti, M.; Boaretti, C.; Roso, M.; Malka, I.; Pielichowski, K., Thermal decomposition studies of bio-resourced polyamides by thermogravimetry and evolved gas analysis. *Thermochimica Acta* 2015, 612, 40-48.
12. Feldmann, M.; Bledzki, A. K., Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres – Processing and properties. *Composites Science and Technology* 2014, 100, 113-120.
13. Feldmann, M.; Heim, H. P.; Zarges, J. C., Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites

using a twin-screw extruder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, 83, 113-119.

14. Jawaid, M.; Abdul Khalil, H. P. S.; Alattas, O. S., Woven hybrid biocomposites: Dynamic mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2012, 43 (2), 288-293.

15. Le Duigou, A.; Bourmaud, A.; Gourier, C.; Baley, C., Multi-scale shear properties of flax fibre reinforced polyamide 11 biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, 85, 123-129.

16. Battezzore, D.; Salvetti, O.; Frache, A.; Peduto, N.; De Sio, A.; Marino, F., Thermo-mechanical properties enhancement of bio-polyamides (PA10.10 and PA6.10) by using rice husk ash and nanoclay. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, 81, 193-201.

17. Oliver-Ortega, H.; Granda, L. A.; Espinach, F. X.; Delgado-Aguilar, M.; Duran, J.; Mutjé, P., Stiffness of bio-based polyamide 11 reinforced with softwood stone ground-wood fibres as an alternative to polypropylene-glass fibre composites. *European Polymer Journal* 2016, 84, 481-489.

18. Oliver-Ortega, H.; Granda, L. A.; Espinach, F. X.; Mendez, J. A.; Julian, F.; Mutjé, P., Tensile properties and micromechanical analysis of stone groundwood from softwood reinforced bio-based polyamide11 composites. *Composites Science and Technology* 2016, 132, 123-130.

19. Zierdt, P.; Mitzner, E.; Gomoll, A.; Theumer, T.; Lieske, A., Synthesis of polyamide 6/11 copolymers and their use as matrix polymer in wood-plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2016, 133 (46).

20. Zierdt, P.; Theumer, T.; Kulkarni, G.; Däumlich, V.; Klehm, J.; Hirsch, U.; Weber, A., Sustainable wood-plastic composites from bio-based polyamide 11 and chemically modified beech fibers. *Sustainable Materials and Technologies* 2015, 6, 6-14.

21. de Arcaya, P. A.; Retegi, A.; Arbelaz, A.; Kenny, J. M.; Mondragon, I., Mechanical properties of natural fibers/polyamides composites. *Polymer Composites* 2009, 30 (3), 257-264.

22. Bilotti, E.; Duquesne, E.; Deng, H.; Zhang, R.; Quero, F.; Georgiades, S. N.; Fischer, H. R.; Dubois, P.; Peijs, T., In situ polymerised polyamide 6/sepiolite nanocomposites: Effect of different interphases. *European Polymer Journal* 2014, 56, 131-139.

23. Bilotti, E.; Fischer, H. R.; Peijs, T., Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 107 (2), 1116-1123.

24. Bilotti, E.; Zhang, R.; Deng, H.; Quero, F.; Fischer, H. R.; Peijs, T., Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to

layered silicates? *Composites Science and Technology* 2009, 69 (15), 2587-2595.

25. García-López, D.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Santarén, J.; Pastor, J. M., Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2010, 70 (10), 1429-1436.

26. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay nanocomposites obtained by in situ polymerization with metallocene catalysts. *European Polymer Journal* 2016, 75, 125-141.

27. Zhang, Q.; Mo, Z.; Liu, S.; Zhang, H., Influence of Annealing on Structure of Nylon 11. *Macromolecules* 2000, 33 (16), 5999-6005.

28. Salazar, A.; Rico, A.; Rodríguez, J.; Segurado Escudero, J.; Seltzer, R.; Martín de la Escalera Cutillas, F., Monotonic loading and fatigue response of a bio-based polyamide PA11 and a petrol-based polyamide PA12 manufactured by selective laser sintering. *European Polymer Journal* 2014, 59, 36-45.

29. Jariyavidyanont, K.; Focke, W.; Androsch, R., Crystallization kinetics of polyamide 11 in the presence of sepiolite and montmorillonite nanofillers. *Colloid and Polymer Science* 2016, 294 (7), 1143-1151.

30. Wu, Z.; Zhou, C.; Zhu, N., The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of nylon 1212/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Testing* 2002, 21 (4), 479-483.

31. Fernández-Barranco, C.; Yebra-Rodríguez, A.; La Rubia-García, M. D.; Navas-Martos, F. J.; Álvarez-Lloret, P., Mechanical and crystallographic properties of injection-molded polyamide 66/sepiolite nanocomposites with different clay loading. *Polymer Composites* 2015, 36 (12), 2326-2333.

32. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites for injection moulding applications. *Applied Clay Science* 2018, 162, 129-137.

33. Thomason, J. L.; Groenewoud, W. M., The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 2. Thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1996, 27 (7), 555-565.

34. Takemori, M. T., Towards an understanding of the heat distortion temperature of thermoplastics. *Polymer Engineering & Science* 1979, 19 (15), 1104-1109.

35. Hameed, N.; Sreekumar, P. A.; Francis, B.; Yang, W.; Thomas, S., Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007, 38 (12), 2422-2432.

36. Chiu, F.-C.; Huang, I. N., Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites. *Polymer Testing* 2012, 31 (7), 953-962.
37. Prashantha, K.; Schmitt, H.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2011, 71 (16), 1859-1866.

Capítulo VI

Impresión 3D de BioPA11/Sepiolita

En este capítulo se estudia la viabilidad de emplear los nanocompuestos de bio-poliamida en procesos de fabricación aditiva. Esta evaluación se ha realizado en base a dos parámetros fundamentales: las propiedades mecánicas y la precisión dimensional de las piezas impresas.

6.1. INTRODUCCIÓN

La impresión 3D es un conjunto de tecnologías de fabricación aditiva donde un objeto tridimensional es creado mediante la superposición sucesiva de capas de material. De entre todas las tecnologías, posiblemente el modelado por deposición fundida (FFF) sea la más madura¹. Históricamente, esta tecnología se ha empleado para la personalización de piezas y para el prototipado rápido²⁻³, pero en la actualidad se está implantando a nivel industrial para la fabricación de piezas plásticas debido a la disminución del consumo de energía durante moldeo y mayor eficiencia en el empleo de materias primas⁴⁻⁶.

Los dos polímeros más comúnmente empleados en FFF son el poliláctico (PLA) y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)⁷⁻⁸. Sin embargo, sus propiedades mecánicas y su temperatura de funcionamiento no permiten su utilización en aplicaciones con altas demandas técnicas⁹. Estas deficiencias han llevado a los investigadores a centrarse en plásticos técnicos derivados del petróleo como el policarbonato (PC)¹⁰, polieteretercetona (PEEK)¹¹, polieterimida (PEI)¹², etc. Durante los últimos años, además de la utilización de plásticos técnicos, se han destinado numerosos esfuerzos a mejorar las propiedades de los tradicionales mediante su refuerzo con distintas cargas y nanocargas¹³⁻¹⁵. Este enfoque es muy interesante, ya que además de ampliar la funcionalidad de la matriz, permite manipular las propiedades de la pieza impresa desde su composición.

El objetivo que persigue este capítulo no es el desarrollo de materiales altamente funcionales, sino comprobar que los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita presentan una combinación de módulo, temperatura

de servicio y precio que los permiten ocupar el espacio comercial existente entre los materiales convencionales (PLA y ABS) y los técnicos (PEEK y PEI).

6.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.2.1. Materiales

Tanto la sepiolita como la bio-poliámida comercial fueron los mismos productos que los empleados en el capítulo anterior.

6.2.2. Obtención de nanocompuestos mediante intercalado en fundido

Los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita empleados en este capítulo se obtuvieron de forma análoga a los producidos mediante intercalado en fundido explicado en el capítulo anterior. El contenido final de Sep y su influencia en el comportamiento térmico de los nanocompuestos se evaluó mediante las técnicas de TGA y DSC (Tabla 6.1). Los ensayos de TGA se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. La obtención de los datos térmicos correspondientes a la fusión y cristalización se llevaron a cabo en el rango de temperatura comprendido entre $25 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de nitrógeno. Todas las muestras fueron previamente sometidas a un barrido de calentamiento hasta 250°C para eliminar su historia térmica. Se utilizó el valor de 189 Jg^{-1} como valor referencia para la entalpía de fusión de la BioPA11 100% cristalina¹⁶⁻¹⁸.

Tabla 6.1. Propiedades térmicas de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

Muestra	Sep (%)	$T_c \pm 1$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_m \pm 1$ ($^{\circ}\text{C}$)	$X \pm 0.5$ (%)
Ex0	0	158.6	193.1	24.9
Ex1	1.2	160.8	194.8	24.2
Ex3	2.9	162.4	192.3	23.4
Ex7	7.3	162.5	193.9	22.5

6.2.3. Hilado

Los pellets obtenidos mediante el proceso de extrusión se secaron durante 16 horas a 80 °C en un horno de vacío como paso previo al procesado. Los filamentos de la bio-poliamida virgen y sus nanocompuestos se fabricaron usando un reómetro capilar Rosand RH7 a una temperatura de 200 °C, con un diámetro de boquilla de 3 mm y una relación longitud/diámetro de 10. La velocidad de extrusión fue de 16 mm min⁻¹ y los filamentos se recogieron en un tubo de 86 mm de diámetro girando a una velocidad angular constante de 4 rpm. El diámetro promedio se determinó mediante mediciones múltiples a lo largo de todo el filamento utilizando un calibre. El diámetro de los filamentos obtenidos (D) y su desviación (σ) se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Diámetro de los filamentos de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

Muestra	Sep (%)	D (mm)	σ (mm)
Ex0	0	1.65	0.08
Ex1	1.2	1.66	0.07
Ex3	2.9	1.70	0.05
Ex7	7.3	1.71	0.05

6.2.4. Impresión 3D

Como paso previo a la impresión de los nanocompuestos, el proceso de impresión de la bio-poliamida fue optimizado mediante diseño de experimentos (DOE). A pesar de existir numerosos parámetros de procesado para los procesos FFF, en este estudio nos centramos exclusivamente en dos: temperatura de extrusión (T_{ext}) y temperatura de lecho (T_{bed}). En base a la bibliografía, estos dos parámetros son los más importantes cuando se trata de imprimir polímeros semicristalinos mediante FFF¹⁹⁻²¹, debido a las contracciones que sufren durante la solidificación. Para el resto de parámetros de impresión se emplearon condiciones optimizadas en estudios previos del grupo donde se realizó el trabajo²²⁻²³.

La BioPA11 empleada en este estudio es un grado de inyección con una temperatura de procesado de 240 a 280 °C. Sin embargo, durante

las pruebas iniciales fue imposible la impresión de probetas con calidad suficiente a temperaturas inferiores a 250 °C. Debido a esto, se seleccionaron dos niveles de temperatura (250 °C y 280 °C) para el factor T_{ext} . En el caso de la T_{bed} , se seleccionaron tres niveles: el primero fue una temperatura próxima a la temperatura de transición vítrea ($T_g = 65$ °C), el segundo próximo a la temperatura de cristalización ($T_c = 160$ °C) y el tercero un punto intermedio. La lista completa de los parámetros fijados y variables empleados para la optimización se presenta en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Lista de parámetros fijos y variables para la optimización de las condiciones de impresión.

Parámetros fijos			
Estilo de impresión	Sólido		
Plano de impresión	XY		
Espesor de capa (mm)	0.21		
Ángulo de trama	0°/90°		
Espesor de trama (mm)	0.420		
Contorno (mm)	0.420		
Densidad (%)	100		
Velocidad de impresión (mm/s)	10		
Parámetros variables			
	Niveles		
	1	2	3
Temperatura de extrusión (°C)	250	280	
Temperatura de lecho (°C)	90	120	150

De acuerdo al diseño de factores y niveles propuesto, el DOE resultante consistió en un diseño factorial completo de 6 experimentos, donde se realizaron tres réplicas. Las salidas evaluadas fueron la precisión dimensional y las propiedades mecánicas a tracción de las probetas impresas.

Una vez optimizadas las condiciones de impresión, fueron empleadas para imprimir probetas (ASTM 638 tipo 5, con tres milímetros de espesor) de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita. Tal y como se muestra en la Figura 6.1, las probetas fueron impresas en las tres posibles orientaciones espaciales: *flat* (XY), *edge-on* (XZ) y *end-on* (YZ). Para

imprimir las probetas en los planos XZ e YZ fueron necesarias estructuras de soporte. En el caso de las probetas XZ el material de soporte fue impreso en la zona del cuello de forma automática por la máquina, empleando un espaciado de 1 mm entre filamentos adyacentes para facilitar su posterior eliminación. En el caso de las probetas impresas en YZ se incluyó una base de 2 mm de espesor en la parte inferior para minimizar las vibraciones durante la impresión (Figura 6.1c). Los soportes se eliminaron manualmente (XZ) y con ayuda de un cúter (YZ) antes de realizar cualquier caracterización.

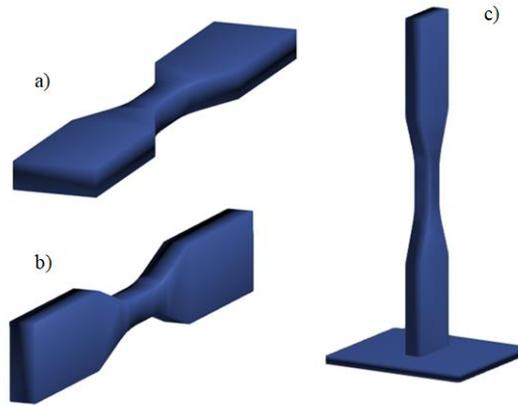


Figura 6.1. Diseños digitales de las probetas de tracción impresas en las tres orientaciones espaciales: XY (a), XZ (b) y YZ (c).

En una etapa posterior, para evaluar visualmente las deformaciones de cada nanocompuesto, se imprimieron prismas triangulares sobre una de las aristas tal y como muestra la Figura 6.2. Esta geometría se ha utilizado previamente para realizar estudios de tensión residual en objetos impresos mediante FFF²².

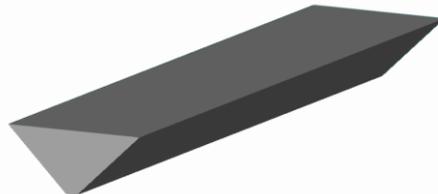


Figura 6.2. Diseño digital de las muestras empleadas para la evaluación de tensiones térmicas residuales.

6.2.5. Caracterización

Precisión dimensional

La forma final de las muestras impresas se evaluó mediante el empleo de un escáner 3D. Tras el escaneo, la forma final se reconstruyó usando el software ATOM Hotfix 6 y posteriormente se comparó con el diseño digital mediante el software GOM Inspect 2017. Este software permite obtener un mapa de color de la desviación existente entre el archivo digital y la forma final de la pieza.

Microtomografía computarizada de rayos X (Micro-CT)

Para conocer la estructura interna de las partes impresas en 3D se utilizó Micro-CT, operando a 50 kV / 200 μ A sin emplear filtro. Para la reconstrucción de las imágenes transversales se empleó el software NRecon, mientras que las imágenes completas en 3D se importaron a Skyscan CT Analyzer que permite el cálculo de la porosidad interna de las muestras.

Ensayos de tracción

A diferencia de los Capítulos IV y V, las propiedades a tracción de las probetas impresas se evaluaron de acuerdo a la norma ASTM 638 (10 mm min⁻¹). Para cada condición de impresión y composición fueron ensayadas al menos tres probetas, reportándose los valores medios.

Microscopía electrónica

Las superficies de fractura de los nanocompuestos, tras los ensayos de tracción, fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras observadas fueron recubiertas con plata para proporcionar conductividad eléctrica y evitar su degradación durante la obtención de las imágenes.

6.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.3.1. Optimización de los parámetros de impresión para la BioPA11

Las condiciones de impresión tienen una gran importancia en la calidad y las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas mediante procesos de FFF. Los parámetros más críticos en el caso de materiales semicristalinos, como es el caso de la bio-poliamida, son las T_{ext} y T_{bed} pues están íntimamente relacionados con el proceso posterior de solidificación del material. Para optimizar los valores óptimos de ambas temperaturas, se propuso un diseño factorial completo de dos niveles para la T_{ext} (A = 250 °C y B = 280 °C) y tres niveles para la T_{bed} (1 = 90 °C, 2 = 120 °C y 3 = 150 °C).

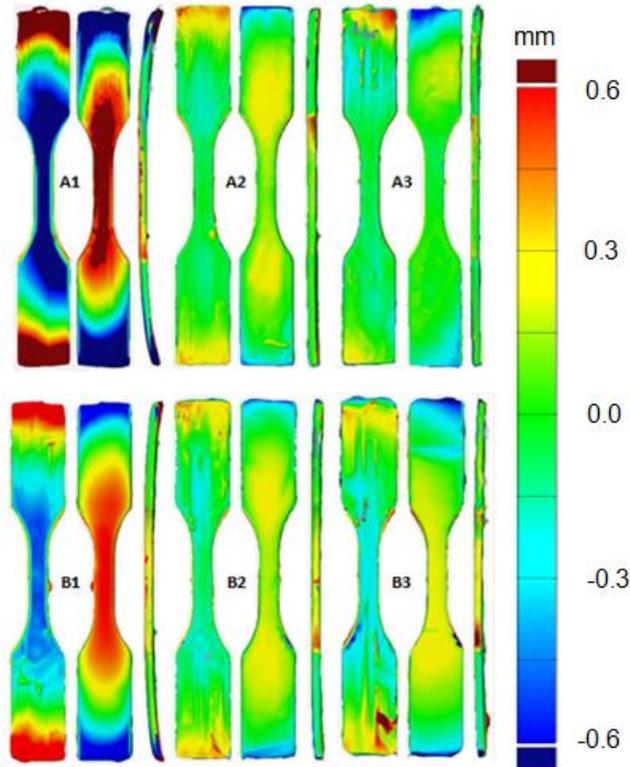
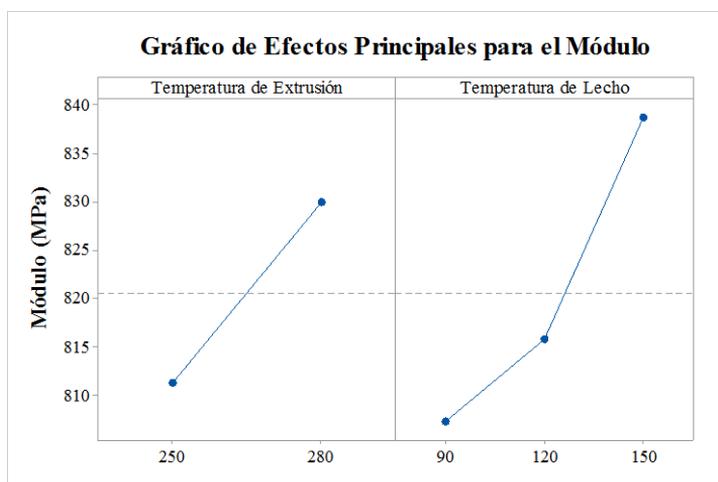


Figura 6.3. Imágenes 3D de las probetas de tracción impresas a diferentes T_{ext} y T_{bed} . Cada conjunto de tres imágenes corresponde a las vistas superior, inferior y lateral respectivamente.

En la Figura 6.3 se muestran los resultados obtenidos al comparar las probetas impresas en el plano XY para las diferentes T_{ext} y T_{bed} propuestas. Los mapas de color representan la desviación dimensional entre las probetas impresas y los diseños digitales, donde el color verde representa buena precisión dimensional. Se puede observar que cuando la temperatura de lecho es 90 °C (muestras A1 y B1) las probetas presentaron desviaciones importantes debido a la rápida cristalización de la bio-poliamida tras su extrusión. Sin embargo, a temperaturas de lecho más altas la precisión dimensional mejora sustancialmente y todas las muestras impresas presentaron tonalidades verdes. Estos resultados demuestran que una temperatura de, al menos, 120 °C de lecho es necesaria para imprimir probetas con una buena precisión dimensional.

Además de la precisión dimensional, las propiedades mecánicas a tracción se emplearon como *outputs* del DOE. De acuerdo al diseño, la experimentación se limita a 6 experimentos, pero se multiplica por tres debido a la necesidad de realizar los ensayos de tracción por triplicado. Al igual que en el Capítulo IV, el tratamiento de los datos experimentales se realizó con el software estadístico Minitab17. Los resultados obtenidos se presentan en los gráficos de efectos principales de la Figura 6.4, donde la pendiente de las rectas muestra la influencia de cada factor en las respuestas (módulo y esfuerzo a tracción). Al igual que ocurre con la precisión dimensional, el aumento de T_{ext} y T_{bed} produce mejoras en la rigidez final de las probetas impresas. En concreto, las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron cuando $T_{\text{ext}} = 280$ °C y $T_{\text{bed}} = 150$ °C.



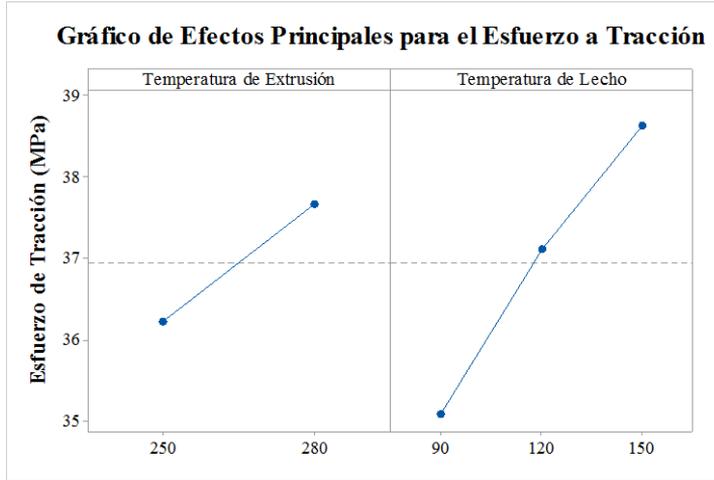


Figura 6.4. Gráficos de efectos principales para el módulo (a) y esfuerzo a tracción (b) en función de las temperaturas de extrusión y lecho.

Para entender mejor la causa de las diferencias en las propiedades mecánicas de las probetas impresas, se decidió examinar la estructura interna de las mismas utilizando la técnica de Micro-CT^{22, 24}. En la Figura 6.5 se presentan los resultados obtenidos para las muestras A1 ($T_{\text{ext}} = 250$ °C y $T_{\text{bed}} = 90$ °C) y B3 ($T_{\text{ext}} = 280$ °C y $T_{\text{bed}} = 150$ °C). Para la muestra A1 se aprecian claramente los huecos entre filamentos adyacentes de la capa superior, que permiten ver los filamentos impresos perpendicularmente en la capa previa (Figura 6.5a). Cuando las temperaturas aumentan (Figura 6.5b), las distancias entre filamentos adyacentes disminuyen, se obtiene una superficie más plana y consecuentemente se dificulta la observación de la capa inferior.

Mucho más reveladoras resultaron las imágenes de las secciones transversales de las probetas. Cuando se emplearon los niveles bajos para las temperaturas de extrusión y lecho (Figura 6.5c) se observaron numerosos huecos en el interior de la muestra. Estos volúmenes vacíos son los responsables de las peores propiedades mecánicas de la muestra A1. Por un lado, estos huecos disminuyen la rigidez del material y por otro actúan como defectos que contribuyen a la propagación de grietas y fallos frágiles. En el caso de la muestra B3 (Figura 6.5d) no se observan huecos internos y por esta razón las propiedades mecánicas fueron superiores.

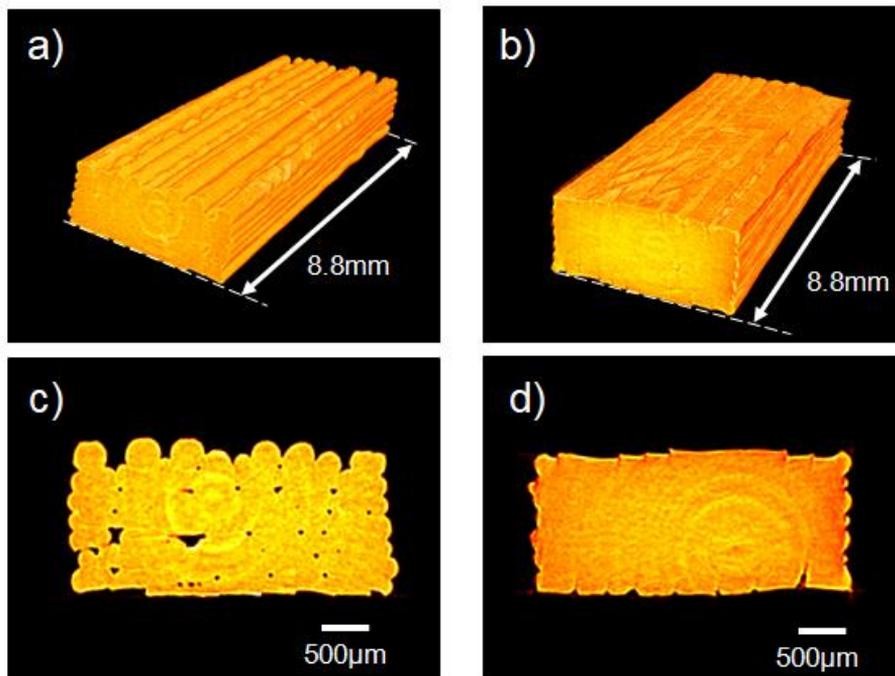


Figura 6.5. Imágenes tridimensionales de Micro-CT (a y b) e imágenes de la sección transversal (c y d) para las muestras A1 (izquierda) y B3 (derecha).

Debido a la combinación de precisión dimensional y propiedades mecánicas presentadas por la muestra B3, se decidió emplear $T_{\text{ext}} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{bed}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para la impresión de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

6.3.2. Impresión de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita

Precisión dimensional

El siguiente paso del estudio fue evaluar la influencia de la concentración de sepiolita en la precisión dimensional y en las propiedades mecánicas de las piezas impresas. Para la realización de este estudio se imprimieron probetas de tracción, en tres orientaciones espaciales distintas (Figura 6.1), empleando los filamentos de los nanocompuestos obtenidos en el reómetro capilar (Tabla 6.2). Una vez impresos, se realizó el estudio dimensional de las probetas y los resultados se muestran en la Figura 6.6.

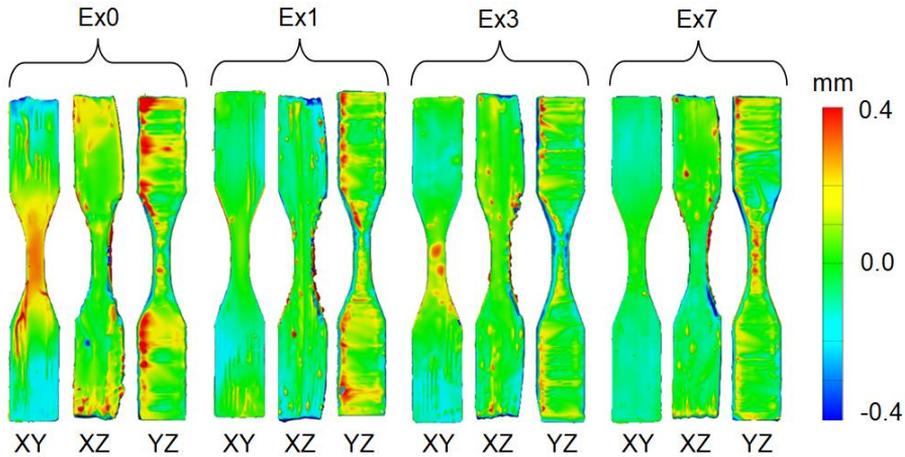


Figura 6.6. Imágenes 3D de las probetas para los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.

La primera observación importante es que la precisión dimensional de las probetas de tracción mejora con la adición de Sep. Independientemente del plano de impresión, el aumento en el contenido de nanoarcilla disminuye las diferencias dimensionales entre la probeta impresa y el diseño digital. Este hecho queda demostrado con el cambio progresivo de los colores rojo y naranja, para las probetas de Ex0, a tonalidades amarillas y verdes para las muestras con mayores contenidos de nanoarcilla.

La segunda observación es que las probetas impresas en XY e YZ reproducen fielmente el diseño digital, mientras que las impresas en el plano XZ muestran una “falta de material” en los extremos de las cabezas en contacto con la mesa de impresión. Esta “falta de material” es en realidad una contracción localizada debida a la acumulación de tensión térmica residual durante el proceso de impresión. Como ya se ha explicado, el proceso FFF se basa en un proceso de extrusión en fundido, en el que el filamento de material se orienta a lo largo de la dirección de deposición y la pieza final se forma capa por capa. A medida que el filamento extruido se enfría y cristaliza, experimenta una disminución de volumen y se contrae. Sin embargo, estas contracciones suelen estar contenidas por las capas inferiores²⁵ en contacto con la mesa de impresión y a mayor temperatura. La inhibición de la contracción produce un estrés térmico que se acumula y se hace visible cuando la tensión térmica excede la adhesión a la cama. Las muestras impresas en XZ (también las XY) se

construyen mediante un gran número de filamentos depositados a lo largo del eje longitudinal de la muestra, por lo que son más susceptibles a la deformación por tensión residual en comparación con las impresas en YZ. A pesar de que las probetas XY se construyen de forma muy similar a las XZ, las primeras no mostraron estas deformaciones. Esto se debe a que todas las capas que conforman la pieza final están muy próximas a la mesa de impresión, que se encuentra calefactada a 150 °C. En esta orientación la altura alcanzada en el eje Z es pequeña (3 mm), por lo que el gradiente térmico entre la capa en contacto con la mesa y las capas superiores se minimiza.

Con el objetivo de evaluar de la forma más sistemática posible la influencia de la cantidad de Sep en las deformaciones, se imprimieron prismas triangulares sobre una de las aristas tal y como se muestra en la Figura 6.2. Esta geometría se utiliza específicamente para estudiar los alabeos en las muestras impresas mediante FFF, ya que son especialmente susceptible a la deformación, debido a la pequeña superficie de contacto con la cama de impresión²².

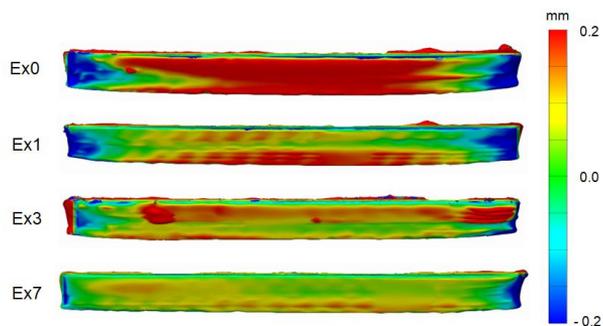


Figura 6.7. Imágenes 3D de las piezas impresas para el estudio de alabeos.

Como puede apreciarse en la Figura 6.7, el aumento en la cantidad de Sep conduce a piezas con menor deformación. Se observa un cambio progresivo de tonos rojos a verdes en las zonas centrales de las piezas, pero también una disminución importante de la coloración azul en los extremos. Las menores deformaciones con el aumento de la cantidad de nanoarcilla se deben principalmente a dos factores: la disminución de la cristalinidad y la menor movilidad molecular de las cadenas poliméricas. Por un lado, de acuerdo a la Tabla 6.1, la adición de un 7% en peso de Sep produce un descenso del 2.5% en la cristalinidad de la

matriz polimérica. A pesar de no ser una disminución drástica, desde el punto de vista de la estabilidad dimensional, se traduce en menores contracciones durante la solidificación del material depositado y consecuentemente menores deformaciones. Por otro lado, como se estudió en el capítulo anterior, la Sep produce un aumento de la rigidez y una disminución de la movilidad molecular de las cadenas poliméricas. Esto se debe a que las nanofibras se orientan durante la deposición del material proporcionando una rigidez añadida en la dirección de impresión, lo que dificulta la deformación²⁶⁻²⁷.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas mostradas por los nanocompuestos tras su impresión fueron evaluadas mediante ensayos de tracción. Las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas se muestran en la Figura 6.8. Al igual que para las probetas obtenidas mediante moldeo por inyección, el aumento de Sep en la matriz de bio-poliamida se tradujo en un incremento de la rigidez y la disminución de la elongación a la rotura.

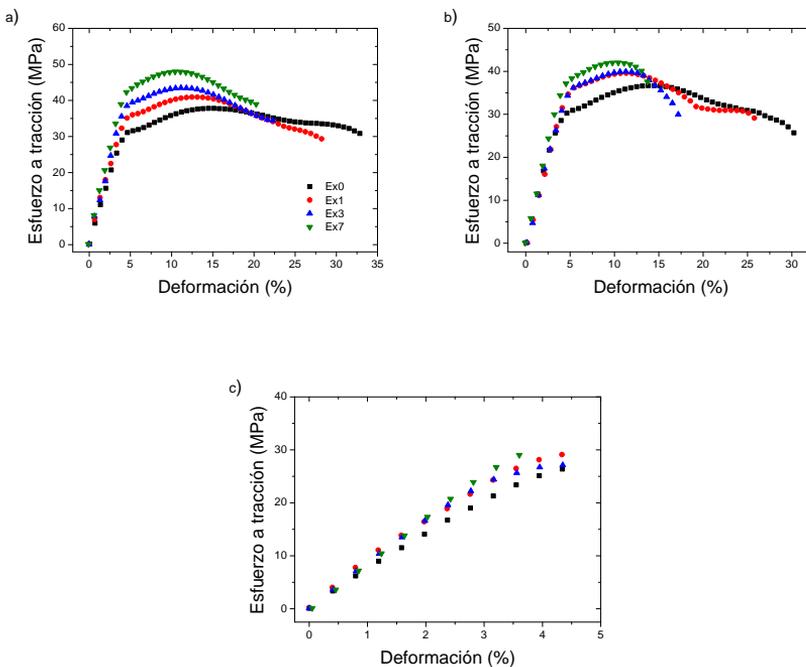


Figura 6.8. Curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita impresos en las orientaciones XY (a), XZ (b) y YZ (c).

El aumento de los esfuerzos a tracción y la disminución en los valores de elongación a la rotura es observable para las probetas de nanocompuestos impresas en las direcciones XY (Figura 6.8a) y XZ (Figura 6.8b). En ambos casos, las probetas mostraron deformaciones que permitían alcanzar los máximos a fluencia de los nanocompuestos antes de la rotura. Sin embargo, la gráfica de las muestras impresas en el plano YZ (Figura 6.8c) muestra que, independientemente de la concentración de sepiolita, todas rompen a deformaciones inferiores a 5%, por lo que los valores de esfuerzo alcanzados son significativamente más bajos que para las orientaciones XY y XZ. Este comportamiento es típico en los procesos de FFF y se debe a la baja adhesión entre capas sucesivas²⁸.

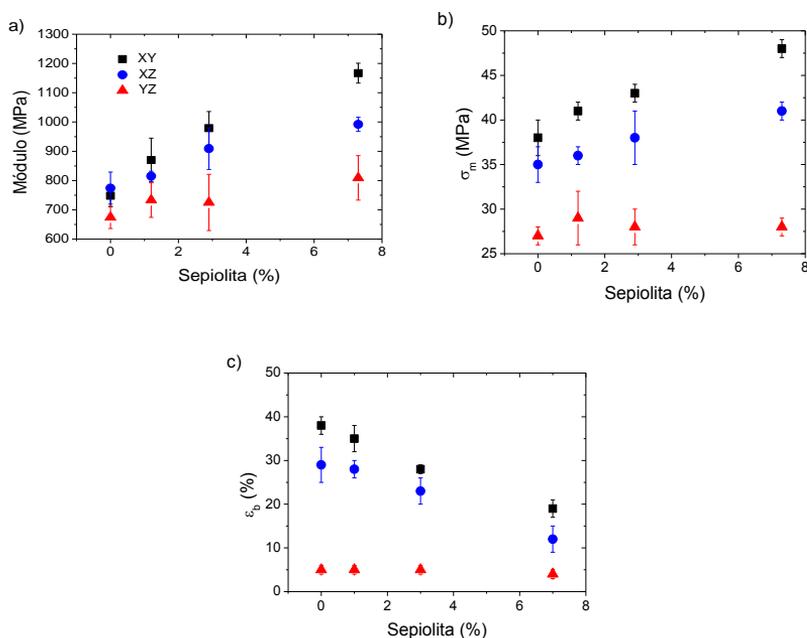


Figura 6.9. Influencia del contenido de sepiolita en el módulo (a), esfuerzo a tracción (b) y elongación a rotura (c) para los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita impresos en las orientaciones XY, XZ e YZ.

En la Figura 6.9 se presentan los valores de las propiedades mecánicas a tracción en función de la concentración de Sep para las distintas orientaciones ensayadas. En la Figura 6.9a se observa el ya mencionado incremento del módulo con el aumento del porcentaje final de nanoarcilla. En concreto, la muestra Ex7 presentó valores de módulo un 56% más alto para la orientación XY, 28% para la orientación XZ y un

20% para la orientación YZ respecto a los valores de la muestra Ex0. Estos resultados prueban la eficacia de la Sep como nanoreforzador para incrementar la rigidez, pero también que la eficiencia depende de la orientación de impresión. Estas variaciones se pueden atribuir a la alineación de la Sep durante el proceso de impresión²⁶. De acuerdo a esto, para las muestras YZ, la nanoarcilla se deposita en posición perpendicular a la fuerza aplicada durante los ensayos de tracción, por lo que la transferencia de esfuerzos entre nanocarga y matriz no es tan eficiente como en las orientaciones XY y XZ. Llegados a este punto, es importante remarcar que los valores de módulo para los nanocompuestos impresos en XY son, de forma general, un 30 - 40% más bajos que los mostrados por estos mismos nanocompuestos en procesos de inyección (Tabla 5.3). La disminución de los valores de módulo en piezas impresas frente a inyectadas ha sido reportada con anterioridad y se atribuye a las menores compactaciones alcanzadas en las piezas finales^{14, 29}.

Una tendencia muy similar se observó para los esfuerzos a tracción de los nanocompuestos (Figura 6.9b). En este caso, la muestra Ex7 presentó valores un 26% superiores para la orientación XY y un 17% para la orientación XZ en comparación con la bio-poliamida virgen (Ex0). En el caso de los nanocompuestos impresos en la orientación YZ no se observaron mejoras al aumentar la concentración de Sep debido a las bajas deformaciones alcanzadas (< 5%). En el caso del esfuerzo a tracción, los valores obtenidos por las probetas impresas (XY) fueron solamente un 5% más bajos que los mostrados por los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita moldeados mediante inyección (Tabla 5.3).

A diferencia del comportamiento observado para el módulo y la resistencia a tracción, la elongación a rotura presentó una correlación negativa con la cantidad de sepiolita para las orientaciones de impresión XY y XZ (Figura 6.9c). Nuevamente, en el caso de la orientación YZ no se observaron cambios significativos de la elongación debido a la baja adhesión entre capas sucesivas. Aunque las propiedades mecánicas mostradas por los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita obtenidos mediante FFF son peores que las observadas en procesos de inyección, las probetas impresas en este estudio mostraron mejores propiedades mecánicas que otras matrices poliméricas estudiadas previamente^{14, 29}.

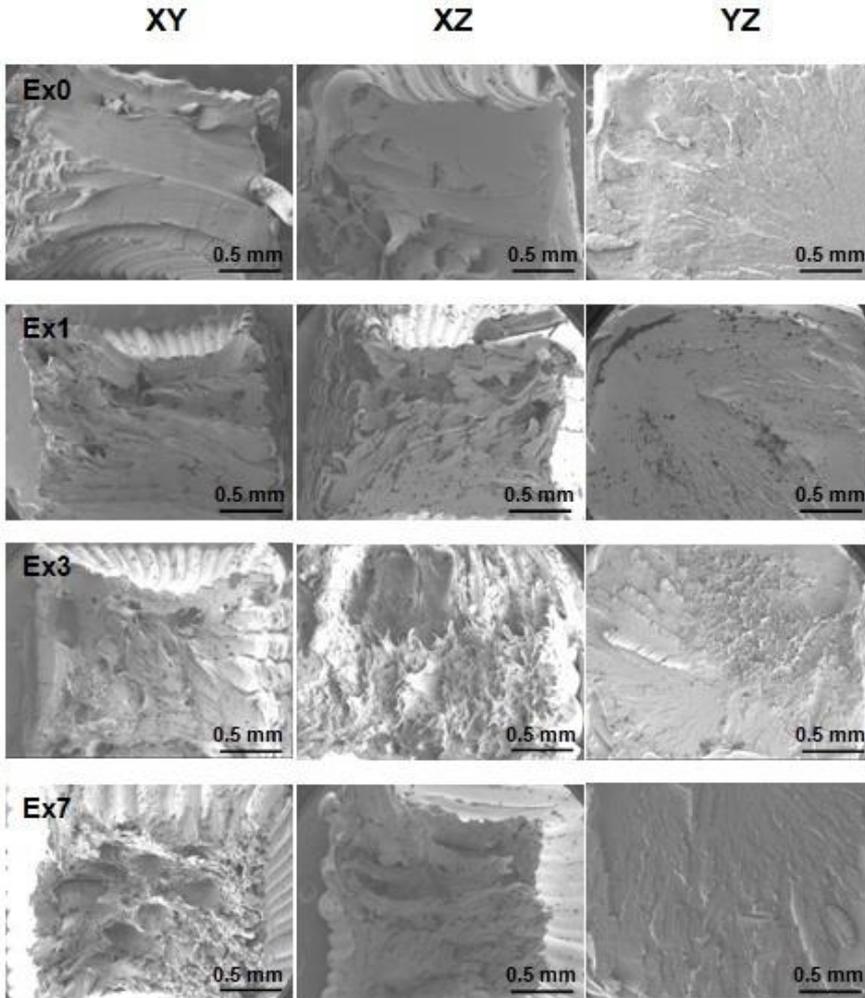


Figura 6.10. Imágenes de SEM de las superficies de fractura de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita impresos en las orientaciones XY, XZ e YZ.

Con el objetivo de profundizar en el comportamiento a tracción de los nanocompuestos se decidió analizar las superficies de fractura mediante SEM. Las imágenes obtenidas de los nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita, impresos en las distintas orientaciones, se muestran en la Figura 6.10. Como era esperado, las imágenes de SEM para las probetas impresas en las orientaciones XY (columna izquierda) y XZ (columna central) presentaron superficies de fractura similares, independientemente de la concentración de Sep. Para estas orientaciones es posible ver la deformación sufrida en la dirección de la carga aplicada durante el ensayo de tracción. En el caso de la muestra Ex0 se observó

una fractura lisa, tal como se espera de un material homogéneo²⁸⁻³⁰. Sin embargo, la inclusión de la sepiolita conduce a una fibrilación plástica de la matriz de bio-poliamida tal y como se puede apreciar para las muestras Ex1, Ex3 y Ex7 impresas en las orientaciones XY y XZ. Este comportamiento es típico de nanocompuestos en los que la nanoarcilla ha sido dispersada en la matriz polimérica de forma eficiente³¹. En estos casos, las nanofibras de Sep actúan como “concentradores de esfuerzos” proporcionando una rigidez mejorada, pero al mismo tiempo facilitando la formación de micro-huecos debido a las delaminaciones en la interfase BioPA11-sepiolita³⁰.

En contraste con las fracturas dúctiles observadas en las orientaciones de impresión XY y XZ, todas las probetas impresas en YZ mostraron superficies de fractura relativamente planas (columna derecha). La rotura frágil en estas muestras se debe a que la propagación de la fractura ocurre entre capas sucesivas, como consecuencia de la baja adherencia entre ellas³².

5.4. CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se ha estudiado la viabilidad de emplear la BioPA11 como materia prima para la fabricación aditiva. Puesto que no se conocían estudios previos que empleasen esta matriz como sustrato en procesos de FFF, el primer paso fue realizar un estudio de los parámetros de procesado óptimos. En base a la bibliografía se concluyó que, al tratarse de un polímero semicristalino, los factores más importantes eran las temperaturas de extrusión y de lecho. Mediante la realización de un DOE se comprobó que la precisión dimensional de las piezas finales, así como las propiedades mecánicas, mejoraban con temperaturas de procesado altas.

En una segunda etapa se imprimieron los nanocompuestos de BioPA11/Sep, empleando las condiciones optimizadas previamente, con el objetivo de evaluar la influencia del contenido de nanoarcilla y la orientación de impresión en la precisión dimensional y las propiedades mecánicas. Tal y como ocurría en los procesos de inyección de los capítulos previos, la Sep contribuye a mejorar los valores de módulo y esfuerzo a tracción, pero también provoca una disminución de los valores

de elongación a la rotura. Como ventaja adicional, el empleo de nanoarcilla disminuye la cristalinidad de la matriz y rigidiza las cadenas poliméricas, lo que se traduce en una disminución de las contracciones y una mayor precisión dimensional de las piezas impresas.

Las elevadas propiedades mecánicas mostradas por las probetas impresas, así como la alta resistencia térmica y química de la biopoliamida virgen, convierten a este material en una alternativa técnica real a los polímeros tradicionales empleados en FFF.

5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Turner, B. N.; Strong, R.; A., G. S., A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal* 2014, 20 (3), 192-204.
2. Konstantinos, A. T., Path planning in the Proteus rapid prototyping system. *Rapid Prototyping Journal* 2001, 7 (5), 241-252.
3. Wohlers, T. Additive Manufacturing and 3D printing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report; Fort Collins, 2015.
4. Anitha, R.; Arunachalam, S.; Radhakrishnan, P., Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modelling. *Journal of Materials Processing Technology* 2001, 118 (1), 385-388.
5. Choudhuri, A.; Wicker, R., Energy engineering with frontier additive manufacturing. *Aerospace America* 2015, 53 (11), 59-59.
6. Gao, W.; Zhang, Y.; Ramanujan, D.; Ramani, K.; Chen, Y.; Williams, C. B.; Wang, C. C. L.; Shin, Y. C.; Zhang, S.; Zavattieri, P. D., The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design* 2015, 69, 65-89.
7. Shaffer, S.; Yang, K.; Vargas, J.; Di Prima, M. A.; Voit, W., On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation. *Polymer* 2014, 55 (23), 5969-5979.
8. Lee, B. H.; Abdullah, J.; Khan, Z. A., Optimization of rapid prototyping parameters for production of flexible ABS object. *Journal of Materials Processing Technology* 2005, 169 (1), 54-61.
9. Sood, A. K.; Ohdar, R. K.; Mahapatra, S. S., Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Materials & Design* 2010, 31 (1), 287-295.
10. Domingo-Espin, M.; Puigoriol-Forcada, J. M.; Garcia-Granada, A.-A.; Llumà, J.; Borros, S.; Reyes, G., Mechanical property characterization and simulation of fused deposition modeling Polycarbonate parts. *Materials & Design* 2015, 83, 670-677.

11. Wu, W.; Geng, P.; Li, G.; Zhao, D.; Zhang, H.; Zhao, J., Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS. *Materials* 2015, 8 (9), 5834-5846.
12. Cicala, G.; Ognibene, G.; Portuesi, S.; Blanco, I.; Rapisarda, M.; Pergolizzi, E.; Recca, G., Comparison of Ultem 9085 Used in Fused Deposition Modelling (FDM) with Polyetherimide Blends. *Materials* 2018, 11 (2), 285.
13. Gkartzou, E.; Koumoulos, E. P.; Charitidis, C. A., Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufacturing Rev.* 2017, 4, 1.
14. Filgueira, D.; Holmen, S.; Melbø, J. K.; Moldes, D.; Echtermeyer, A. T.; Chinga-Carrasco, G., Enzymatic-Assisted Modification of Thermomechanical Pulp Fibers To Improve the Interfacial Adhesion with Poly(lactic acid) for 3D Printing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017, 5 (10), 9338-9346.
15. Gilberto, S.; Dimitri, K.; Rafael, L.; K., H. M.; Sydney, G. A.; Antonia, N.; Philippe, T.; Tanja, Z.; A., L. J.; R., S. A., Cellulose Nanocrystal Inks for 3D Printing of Textured Cellular Architectures. *Advanced Functional Materials* 2017, 27 (12), 1604619.
16. Jariyavidyanont, K.; Focke, W.; Androsch, R., Crystallization kinetics of polyamide 11 in the presence of sepiolite and montmorillonite nanofillers. *Colloid and Polymer Science* 2016, 294 (7), 1143-1151.
17. Salazar, A.; Rico, A.; Rodríguez, J.; Segurado Escudero, J.; Seltzer, R.; Martin de la Escalera Cutillas, F., Monotonic loading and fatigue response of a bio-based polyamide PA11 and a petrol-based polyamide PA12 manufactured by selective laser sintering. *European Polymer Journal* 2014, 59, 36-45.
18. Zhang, Q.; Mo, Z.; Liu, S.; Zhang, H., Influence of Annealing on Structure of Nylon 11. *Macromolecules* 2000, 33 (16), 5999-6005.
19. Jonathan, T.; Matthew, C.; Allen, O.; Zachary, D.; P., G. A., An approach for mechanical property optimization of fused deposition modeling with polylactic acid via design of experiments. *Rapid Prototyping Journal* 2016, 22 (2), 387-404.
20. Hao, L.; Shuai, Z.; Zhiran, Y.; Jie, L.; Aihua, S.; Jianjun, G.; Gaojie, X., Bonding quality and fracture analysis of polyamide 12 parts fabricated by fused deposition modeling. *Rapid Prototyping Journal* 2017, 23 (6), 973-982.
21. Mohamed, O. A.; Masood, S. H.; Bhowmik, J. L., Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing* 2015, 3 (1), 42-53.
22. Peng, F.; Zhao, Z.; Xia, X.; Cakmak, M.; Vogt, B. D., Enhanced Impact Resistance of Three-Dimensional-Printed Parts with Structured

- Filaments. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, 10 (18), 16087-16094.
23. Zhao, Z.; Peng, F.; Cavicchi, K. A.; Cakmak, M.; Weiss, R. A.; Vogt, B. D., Three-Dimensional Printed Shape Memory Objects Based on an Olefin Ionomer of Zinc-Neutralized Poly(ethylene-co-methacrylic acid). *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (32), 27239-27249.
24. Markl, D.; Zeitler, J. A.; Rasch, C.; Michaelsen, M. H.; Müllertz, A.; Rantanen, J.; Rades, T.; Bøtker, J., Analysis of 3D Prints by X-ray Computed Microtomography and Terahertz Pulsed Imaging. *Pharmaceutical Research* 2017, 34 (5), 1037-1052.
25. Wang, T.-M.; Xi, J.-T.; Jin, Y., A model research for prototype warp deformation in the FDM process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2007, 33 (11), 1097-1097.
26. Tekinalp, H. L.; Kunc, V.; Velez-Garcia, G. M.; Duty, C. E.; Love, L. J.; Naskar, A. K.; Blue, C. A.; Ozcan, S., Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing. *Composites Science and Technology* 2014, 105, 144-150.
27. Zahra, T. Y.; Shahram, M. A., Poly(ether-imide) and related sepiolite nanocomposites: investigation of physical, thermal, and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies* 2015, 26 (4), 308-314.
28. Torrado Perez, A. R.; Roberson, D. A.; Wicker, R. B., Fracture Surface Analysis of 3D-Printed Tensile Specimens of Novel ABS-Based Materials. *Journal of Failure Analysis and Prevention* 2014, 14 (3), 343-353.
29. Dawoud, M.; Taha, I.; Ebeid, S. J., Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques. *Journal of Manufacturing Processes* 2016, 21, 39-45.
30. Hong-Nga, V.; Alexandre, V.; Catherine, G.; Karine, M. V.; Jean-Yves, C., Microstructure and fracture behavior of semicrystalline polymer-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2008, 46 (17), 1820-1836.
31. Shaobo, X.; Shimin, Z.; Bin, Z.; Huaili, Q.; Fosong, W.; Mingshu, Y., Tensile fracture morphologies of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. *Polymer International* 2005, 54 (12), 1673-1680.
32. Ismail, D.; Rukiye, E., Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost. *Rapid Prototyping Journal* 2014, 20 (3), 228-235.

Capítulo VII

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes que derivan de este trabajo de investigación.

7.1. CONCLUSIONES

La principal conclusión de esta investigación es que se han fabricado nanocompuestos de poliamida/sepiolita capaces de competir en precio y propiedades con *composites* comerciales reforzados con fibra de vidrio. Para la realización del estudio se seleccionaron dos matrices de poliamida diferentes: la PA6, la de mayor volumen mundial de ventas, y la BioPA11, debido a las demandas actuales de las industrias por implementar materiales de origen biológico.

Independientemente de la poliamida utilizada, se han obtenido nanocompuestos de sepiolita empleando las dos técnicas con mayor viabilidad industrial: el intercalado en fundido y la polimerización *in situ*. Posteriormente, se ha caracterizado el comportamiento termo-mecánico de los nanocompuestos para evaluar sus propiedades finales.

En los siguientes párrafos se presentan de las conclusiones más interesantes de este trabajo de investigación para los nanocompuestos de PA6/Sepiolita y los BioPA11/Sepiolita.

7.1.1. Nanocompuestos PA6/Sepiolita

Independientemente de la metodología de obtención, se alcanzaron buenas dispersiones de la sepiolita en el seno de la matriz de PA6. Sin embargo, de acuerdo a las micrografías de TEM, las nanopartículas presentaron mayores grados de individualización en los nanocompuestos vía *in situ* que los obtenidos vía extrusión. Esta diferencia se debe a que durante la polimerización las cadenas poliméricas están creciendo y la viscosidad del fundido es muy baja, mientras que en la extrusora las cadenas están en su máxima extensión, siendo la viscosidad significativamente más alta a pesar de la cizalla.

Como consecuencia de las diferencias en la dispersión de la sepiolita, los nanocompuestos vía *in situ* presentaron propiedades termomecánicas superiores a los obtenidos vía extrusión. Sin embargo, en ambos casos las propiedades mostradas por los nanocompuestos, con porcentajes de sepiolita del 10% en peso, fueron similares (módulo y esfuerzos a tracción) o superiores (elongación a la rotura y ensayos de impacto) a las mostradas por un *composite* comercial reforzado con un 20% en peso de fibra de vidrio. Además, el empleo de sepiolita como nanorefuerzo tiene dos ventajas adicionales sobre la fibra de vidrio: una mayor facilidad de procesamiento debido a su menor viscosidad en fundido y una disminución de más del 10% en el peso final de los componentes inyectados.

Por último, es importante destacar que el empleo de sepiolita modificada, durante los procesos de polimerización *in situ*, produce un aumento de los grupos amino durante la polimerización, rompiendo el equilibrio estadístico entre grupos ácido y amino del monómero. Como consecuencia, las cadenas poliméricas son más cortas y los valores de los ensayos de módulo, tracción y HDT son inferiores a los nanocompuestos con sepiolita sin modificar. Sin embargo, la interfase formada por modificación de la sepiolita permitió obtener nanocompuestos con valores cuatro veces más altos de deformación, y dos veces más altos para los valores de impacto, que los mostrados por el *composite* comercial.

Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites for injection moulding applications. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *Applied Clay Science* 2018, 162, 129-137. doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.006

7.1.2. Nanocompuestos BioPA11/Sepiolita

La primera observación importante es que las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas de las bio-poliámidas vírgenes (comercial y polimerizada) son prácticamente idénticas. Independientemente de la metodología de obtención, la adición de contenidos crecientes de sepiolita produce mejoras en la rigidez y temperatura de servicio de los materiales finales. Sin embargo, de nuevo, los nanocompuestos obtenidos vía *in situ* presentaron valores más altos para todas las propiedades estudiadas. En concreto, la adición de 14% en peso de sepiolita durante la polimerización del ácido 11-aminocaproico

permitió obtener un nanocompuesto que mostró aumentos de un 240% en el módulo, un 160% en el esfuerzo a tracción y un 220% en el HDT con respecto a la poliamida virgen.

También es reseñable que los nanocompuestos obtenidos en esta investigación presentan propiedades mecánicas superiores a los obtenidos anteriormente, donde la matriz de bio-poliamida se reforzaba con altos contenidos de fibras naturales (30% en peso). Además, una ventaja adicional frente a esos estudios es que el empleo de contenidos de refuerzo mucho menores permite conservar un mayor grado de deformabilidad.

Morphological, Thermal, and Mechanical Behavior of Polyamide11 /Sepiolite Bio-Nanocomposites Prepared by Melt Compounding and In Situ Polymerization. Herrero, M.; Asensio, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *Polymer Composites* 2018. doi:10.1002/pc.24962

7.1.3. Impresión 3D de nanocompuestos BioPA11/Sepiolita

Mediante un diseño de experimentos se ha validado el empleo de la BioPA11 en procesos de fabricación aditiva, en concreto para procesos de modelado por deposición fundida. Los resultados del diseño propuesto muestran que la precisión dimensional de las piezas, así como las propiedades mecánicas, mejoran con altas temperaturas de lecho y extrusión. El empleo de una temperatura de extrusión alta disminuye los huecos entre filamentos adyacentes mejorando las propiedades mecánicas. Además, una temperatura de lecho elevada favorece cristalizaciones más lentas de los filamentos tras su extrusión, lo que disminuye las deformaciones.

Los nanocompuestos de BioPA11 impresos siguen las mismas tendencias que los inyectados; contenidos crecientes de sepiolita mejoran los valores de módulo y esfuerzo de tracción, pero también provocan una disminución de los valores de elongación a la rotura. Sin embargo, la conclusión más interesante es que la sepiolita disminuye la cristalinidad de la matriz y reduce la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que se traduce en una disminución importante de las contracciones y mayor precisión dimensional de las piezas impresas.

Como era esperado, las propiedades mecánicas de las piezas dependen fuertemente de la orientación en la que se imprimen. Las piezas impresas en las orientaciones XY y XZ presentan propiedades muy superiores a las impresas en la orientación YZ. Este fenómeno se debe a que en las orientaciones XY y XZ gran parte de los filamentos que confieren la pieza se depositan en la dirección de los ensayos de tracción. Sin embargo, para la orientación YZ, todos los filamentos se depositan en la dirección perpendicular a la fuerza aplicada durante el ensayo. En consecuencia, durante los ensayos, las probetas rompen entre capas sucesivas sin apenas deformación.

Renewable Nanocomposites for Additive Manufacturing Using Fused Filament Fabrication. Herrero, M.; Peng, F.; Núñez Carrero, K. C.; Merino, J. C.; Vogt, B. D., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, 6 (9), 12393-12402. 10.1021/acssuschemeng.8b02919

Apéndices

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I: Introducción y Objetivos

Figura 1.1. Principales sectores de aplicación de los materiales plásticos.....	2
----------------------------------------------------------------------------------------	---

Capítulo II: Nanocompuestos de Poliamida

Figura 2.1. Unidades repetitivas de la PA6 (a) y PA66 (b).....	15
Figura 2.2. Estructuras químicas del <i>Kevlar</i> (a) y <i>Nomex</i> (b).....	18
Figura 2.3. Consumo de bio-polímeros por sectores industriales.....	18
Figura 2.4. ω -Aminoácidos y ácidos dicarboxílicos obtenidos a partir del aceite de ricino.....	19
Figura 2.5. Clasificación de nanopartículas: esféricas (a), nanotubos o nanofibras (b) y laminares o en capas (c).....	21
Figura 2.6. Número de publicaciones sobre <i>composites</i> y nanocompuestos de poliamida hasta diciembre de 2017.....	23
Figura 2.7. Ciclo de sobre-expectación de Gartner.....	24
Figura 2.8. Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).....	24
Figura 2.9. Representación estructural de la montmorillonita.....	25
Figura 2.10. Representación esquemática de nanocompuestos poliméricos de montmorillonita: fases separadas (a), intercalado (b) y exfoliado (c).....	26
Figura 2.11. Representación estructural de la sepiolita.....	26
Figura 2.12. Imágenes TEM de nanocompuestos de PA6/CNT: sin modificación superficial (a) y con modificación superficial (b).....	29
Figura 2.13. Estructura “tipo caja” de los silsesquioxanos.	30

Capítulo III: Materiales y Técnicas Experimentales

Figura 3.1. Extrusora corrotante de doble husillo empleada para la obtención de nanocompuestos.....	46
Figura 3.2. Configuración del husillo empleado para la obtención de nanocompuestos.....	47
Figura 3.3. Reactor de polimerización empleado para la obtención de nanocompuestos.....	48
Figura 3.4. Reacciones implicadas en la polimerización de la PA6 y la BioPA11.....	48
Figura 3.5. Máquina de inyección empleada para la obtención de probetas....	50
Figura 3.6. Granja de impresoras <i>Ultimaker</i>	51
Figura 3.7. Esquemas de las técnicas de fabricación aditiva: FFF (a) y SLS (b).....	52
Figura 3.8. Dimensiones de las probetas obtenidas mediante FFF.....	54
Figura 3.9. Impresora 3D empleada para la obtención de probetas.....	54
Figura 3.10. Equipos de TGA (a) y DSC (b) empleados para la caracterización térmica de los nanocompuestos.....	56
Figura 3.11. Equipo empleado para los ensayos de HDT.	58
Figura 3.12. Péndulo empleado para los ensayos de impacto Charpy con entalla.....	59
Figura 3.13. DMA Mettler Toledo861/E.....	60
Figura 3.14. Equipos de MFI (a) y reometría capilar (b) empleados para la caracterización reológica.....	61
Figura 3.15. Pletina térmica (a) y microscopio (b) empleados para la observación de las esferulitas.....	63
Figura 3.16. Esquemas de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).....	64
Figura 3.17. Equipo de FTIR empleado para evaluar el proceso de funcionalización de la sepiolita.....	66

Figura 3.18. Equipo de Micro-CT Bruker Skyscan1172..... 67

Figura 3.19. Escáner 3D ATOS Core 200..... 68

Capítulo IV: Nanocompuestos de PA6/Sepiolita

Figura 4.1. Espectros FTIR de Sep y SepAPTS..... 78

Figura 4.2. Curvas de (a) TGA y (b) DTGA para las nanoarcillas Sep y SepAPTS..... 78

Figura 4.3. Relación entre los valores de MFI y M_v 80

Figura 4.4. Gráfico de efectos principales para los factores de polimerización estudiados (Minitab17)..... 81

Figura 4.5. Módulo de Young de los nanocompuestos PA6/sepiolita. 83

Figura 4.6. Imágenes de TEM: a) MI_5Sep, (b) IS_5Sep, (c) IS_5SepAPTS, (d) MI_10Sep, (e) IS_10Sep and (f) IS_10SepAPTS..... 84

Figura 4.7. Reacciones implicadas en la polimerización de los nanocompuestos IS_SepAPTS..... 85

Figura 4.8. Elongación a la rotura de los nanocompuestos PA6/sepiolita..... 85

Figura 4.9. Curvas de esfuerzo-deformación para los nanocompuestos reforzados con 5% de nanoarcilla..... 86

Figura 4.10. Curvas de esfuerzo-deformación para los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla y para la poliamida comercial KGV4..... 88

Figura 4.11. Curvas del módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) para las poliamidas comerciales y los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla..... 90

Figura 4.12. Viscosidad en fundido de las poliamidas comerciales y los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla a distintas velocidades de cizalla..... 91

Capítulo V: Nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita

Figura 5.1. Imágenes de PLM para las muestras: a) Ex0, b) IS0, c) Ex1 and d) IS1..... 103

Figura 5.2. Imágenes de TEM para las muestras a) Ex7.5, b) IS5, c) Ex15 y d) IS10, a magnificaciones de 15.000 (fila superior) y 50.000 (fila inferior)...	104
Figura 5.3. Módulo de Young de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	106
Figura 5.4. Curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita obtenidos mediante intercalado en fundido (a) y polimerización <i>in situ</i> (b).....	106
Figura 5.5. Valores de esfuerzo a tracción (a) y elongación a rotura (b) de los nanocompuestos BioPA11/Sep.....	107
Figura 5.6. Valores HDT de los nanocompuestos BioPA11/Sep.....	108
Figura 5.7. Imágenes de SEM para las muestras a) Ex7.5, b) Ex15, c) IS5 y d) IS10.....	109
Figura 5.8. Curvas del módulo de almacenamiento (a, b) y $\tan \delta$ (c, d) para los nanocompuestos obtenidos mediante intercalado en fundido (columna izquierda) y polimerización <i>in situ</i> (columna derecha).....	110
Capítulo VI: Impresión 3D de BioPA11/Sepiolita	
Figura 6.1. Diseños digitales de las probetas de tracción impresas en las tres orientaciones espaciales: XY (a), XZ (b) y YZ (c).....	121
Figura 6.2. Diseño digital de las muestras empleadas para la evaluación de tensiones térmicas residuales.....	121
Figura 6.3. Imágenes 3D de las probetas de tracción impresas a diferentes T_{ext} y T_{bed} . Cada conjunto de tres imágenes corresponde a las vistas superior, inferior y lateral respectivamente.....	123
Figura 6.4. Gráficos de efectos principales para el módulo (a) y esfuerzo a tracción (b) en función de las temperaturas de extrusión y lecho.....	124
Figura 6.5. Imágenes tridimensionales de Micro-CT (a y b) e imágenes de la sección transversal (c y d) para las muestras A1 (izquierda) y B3 (derecha)....	126
Figura 6.6. Imágenes 3D de las probetas para los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	127
Figura 6.7. Imágenes 3D de las piezas impresas para el estudio de alabeos....	128
Figura 6.8. Curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita impresos en las orientaciones XY (a), XZ (b) y YZ (c).....	129

- Figura 6.9.** Influencia del contenido de sepiolita en el módulo (a), esfuerzo a tracción (b) y elongación a rotura (c) para los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita impresos en las orientaciones XY, XZ e YZ..... 130
- Figura 6.10.** Imágenes de SEM de las superficies de fractura de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita impresos en las orientaciones XY, XZ e YZ..... 132

LISTA DE TABLAS

Capítulo I: Introducción y Objetivos

Tabla 1.1. Polímeros empleados en automoción.....	4
Tabla 1.2. Aditivos y modificantes tradicionales en matrices poliméricas.....	5
Tabla 1.3. Comparación de <i>composites</i> reforzados con fibra de vidrio y nanocompuestos reforzados con sepiolita.....	8

Capítulo II: Nanocompuestos de Poliamida

Tabla 2.1. Principales poliamidas comerciales y productores mundiales.....	16
-----------------------------------------------------------------------------------	----

Capítulo III: Materiales y Técnicas Experimentales

Tabla 3.1. Propiedades extraídas de las fichas técnicas de las poliamidas K222-D y KGV4.....	43
Tabla 3.2. Propiedades extraídas de la ficha técnica de la bio-poliamida BESNO.....	44

Capítulo IV: Nanocompuestos de PA6/Sepiolita

Tabla 4.1. Factores y niveles seleccionados para la optimización de las condiciones de polimerización.....	74
Tabla 4.2. Intervalos de temperatura y valores de las pérdidas de masa para las nanoarcillas Sep y SepAPTS.....	79
Tabla 4.3. Matriz de experimentos para la optimización de las condiciones de polimerización y resultados de MFI y M_v	79
Tabla 4.4. Propiedades térmicas de los nanocompuestos PA6/Sepiolita.....	82
Tabla 4.5. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos reforzados con 10% de nanoarcilla y el grado comercial reforzado con 20% de fibra de vidrio.....	87

Capítulo V: Nanocompuestos de BioPA11/Sepiolita

Tabla 5.1. Valores de MFI y η para las bio-poliamidas vírgenes.....	101
Tabla 5.2. Propiedades térmicas de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita...	102

Tabla 5.3. Propiedades termo-mecánicas de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	105
--------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Capítulo VI: Impresión 3D de BioPA11/Sepiolita

Tabla 6.1. Propiedades térmicas de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita...	118
-----------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 6.2. Diámetro de los filamentos de los nanocompuestos BioPA11/Sepiolita.....	119
-------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 6.3. Lista de parámetros fijos y variables para la optimización de las condiciones de impresión.....	120
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS**Comunicaciones orales**

Influence of length branches in PE copolymer nanocomposites by in-situ polymerization. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *1st French-Spanish Joint Congress for Young Researchers in Polymers*, 2015. 14-18 de septiembre, San Sebastián.

Sepiolita como sustituto de la fibra de vidrio en composites de poliamida. Herrero, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *XIV Congreso Nacional de Materiales*, 2016. 8-10 de junio, Gijón.

Modificación superficial de nanoarcillas para mejorar las propiedades de elongación e impacto en nanocompuestos de poliamida. Herrero, M.; Asensio, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, *XIV Reunión del Grupo Especializado de Polímeros (GEP)*, 2016. 5-8 de septiembre, Burgos.

Influencia del proceso de obtención en las propiedades de nanocompuestos de biopoliamida. Herrero, M.; Asensio, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, *XII Congreso de Materiales Compuestos*, 2017. 21-23 de junio, San Sebastián.

Star-branched polyamide by reactive extrusion: flow and mechanical properties. Herrero, M.; Asensio, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, *25th Annual International Conference on Composites and Nano Engineering (ICCE-25)*, 2017. 16-22 de julio, Roma.

Poliamidas con ramificaciones tipo estrella. Herrero, M.; Alonso, L.; Asensio, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, *XV Congreso Nacional de Materiales*, 2018. 4-6 de junio, Salamanca.

LISTADO DE PUBLICACIONES**Publicaciones de la tesis doctoral**

Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites for injection moulding applications. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *Applied Clay Science* 2018, 162, 129-137. doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.006

Morphological, Thermal, and Mechanical Behavior of Polyamide11/Sepiolite Bio-Nanocomposites Prepared by Melt Compounding and In Situ Polymerization. Herrero, M.; Asensio, M.; Núñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *Polymer Composites* 2018. doi:10.1002/pc.24962

Renewable Nanocomposites for Additive Manufacturing Using Fused Filament Fabrication. Herrero, M.; Peng, F.; Núñez Carrero, K. C.; Merino, J. C.; Vogt, B. D., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, 6 (9), 12393-12402. 10.1021/acssuschemeng.8b02919

Publicaciones relacionadas con la temática de la tesis doctoral

Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay nanocomposites obtained by in situ polymerization with metallocene catalysts. Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *European Polymer Journal* 2016, 75, 125-141. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.005

In situ polymerization of isotactic polypropylene sepiolite nanocomposites and its copolymers by metallocene catalysis. Asensio, M.; Herrero, M.; Núñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., *European Polymer Journal* 2018, 100, 278-289. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.034

Otras publicaciones

From Silylated Trishomoallylic Alcohols to Dioxaspiroundecanes or Oxocanes: Catalyst and Substitution Influence. Barbero, A.; Diez-Varga, A.; Herrero, M.; Pulido, F. J., *The Journal of Organic Chemistry* 2016, 81 (7), 2704-2712. 10.1021/acs.joc.5b02260



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research paper

Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites for injection moulding applications

Manuel Herrero^{a,*}, Karina Núñez^b, Raúl Gallego^b, Juan Carlos Merino^{a,b}, José María Pastor^{a,b}^a Department of Condensed Matter Physics, Escuela de Ingenierías Industriales, University of Valladolid, Paseo del Cauce, 59, 47011 Valladolid, Spain^b Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, 47051 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Sepiolite
Silane functionalization
Polyamide nanocomposites
Melt compounding
in-situ polymerization

ABSTRACT

Sepiolite polyamide 6 nanocomposites were prepared *via* melt compounding and *in situ* polymerization. The effects of the preparation approach, the amount of the clay and the surface clay modification were evaluated in order to check their influence on morphology, thermal, mechanical and flow behaviour of the final nanocomposites.

Regardless of the preparation method, all nanocomposites showed good dispersion of the sepiolite in the matrix and significant improvements in Young's modulus, tensile strength and heat-distortion temperature were achieved. However, the nanocomposites obtained in one-step by *in situ* polymerization presented slightly better mechanical properties, than the obtained by melt compounding, due to the greater dispersion of the nanoclay within polyamide matrix. Especially interesting were the materials reinforced with modified sepiolite, where the grafting of an aminosilane onto the sepiolite surface produced important increases in the elongation at break and impact values as consequence of the improved stress transfer between the sepiolite and polymer matrix.

Furthermore, nanocomposites with 10 wt% of sepiolite have been compared with higher loaded glass fibre polyamide. The nanocomposites presented similar or even better performances than commercial composites offering an important weight reduction for final applications.

1. Introduction

Ever since polyamide was discovered it has had great influence in the industry. The low cost, the good mechanical performance, its thermal properties, the low specific weight and the ability to be used in complex parts by injection moulding promotes high demand of this material (Kohan, 1995; Aharoni, 1997). Nowadays polyamide is used in several industrial sectors, such as automotive, aerospace, packaging, electrical and electronic and home equipment (DSM Markets, 2017).

To improve the properties and ensure competition with other materials, polyamides should be reinforced in many applications. In order to achieve increases in thermo-mechanical properties high amounts of glass fibre are used as reinforcement. Despite the improvements in some mechanical properties, the glass fibre produces a large loss in toughness, which means an important decrease of the deformation and impact test values. With the purpose of mitigating the adverse effects related to high loading, the newest road is the use of nanometric scale reinforcements, which can improve the polymeric matrix properties with low amounts (< 5 wt%) (Fernandez-Barranco et al., 2016; Nikolic et al., 2017).

Polyamide nanocomposites are usually obtained by melt compounding (Fornes et al., 2002; Fornes et al., 2004; García-López et al., 2005, 2010, 2013; Lin et al., 2016). In this approach at least two steps are needed: the first is the monomer polymerization, and the second, is the melt processing to mix the matrix and the nanoparticles. Another way to obtain polyamide nanocomposites is the *in situ* polymerization. This approach only needs one step because the nanoparticles are present in medium during the polymerization (Mittal, 2012). Ever since Fujiwara and Sakamoto (Fujiwara and Sakamoto, 1976), and then the Toyota researchers began to develop the *in situ* technique in the early nineties (Yanno et al., 1993; Kojima et al., 1993), their uses have been spreading for nanocomposites with different matrix and nanoparticles (nanoclays (Kornmann et al., 1998; Herrero et al., 2016), carbon nanotubes (Jia et al., 1999; Ryu and Han, 2014), layered double hydroxides (Peng et al., 2009; Martínez-Gallegos et al., 2009), graphene and graphene oxide (Chiu and Huang, 2012; O'Neill et al., 2014; Song et al., 2015), etc.).

Among the different fillers mentioned above, nanoclays have attracted most of the interest, due to their cost and their abundance as raw material. (Di Credico et al., 2018; Raji et al., 2018). Although

* Corresponding author.

E-mail address: manher@cidaut.es (M. Herrero).<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.006>

Received 9 January 2018; Received in revised form 6 June 2018; Accepted 8 June 2018

Available online 13 June 2018

0169-1317/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

historically the montmorillonite has been the most used, the needle-like shape clays have showed better performance in final properties of the nanocomposites (Xie et al., 2007; Bilotti et al., 2008, 2009; Herrero et al., 2016). In particular, sepiolite is a natural fibrous mineral clay with a molecular formula of $\text{Si}_{12}\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, structurally is composed by blocks of two tetrahedral silica sheets sandwiching an octahedral sheet of magnesium oxide hydroxide. The blocks are not sheets but ribbons, which are linked forming an open channel, allowing the penetration of small molecules. Due to the structure, a significant number of silanol groups (Si–OH) are present at the surface of the sepiolite (Grim, 1962; Tartaglione et al., 2008). These groups can be used to graft silanes with different functionalities affecting the compatibility and the dispersion of the sepiolite in the polymer matrix (Plueddemann, 1982; Xie et al., 2010; Siriwong et al., 2014).

The aim of this paper is to prepare sepiolite polyamide6 nanocomposites, capable of competing in properties but also in price with commercial glass fibre reinforced polyamides. The nanocomposites obtained in this study can spread the application field of these materials in different industrial sectors due to their great mechanical performance and good flow behaviour.

2. Experimental section

2.1. Materials

The nanoclays used for the preparation of the polyamide nanocomposites were a commercial sepiolite (Sep), fine powders without any surface modification, supplied by TOLSA S.A.. The fillers were dried under vacuum at 80 °C for 24 h before any treatment. The 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) used for surface modification was purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

For polymerization reaction, the monomer (caprolactam) was purchased from Brüggermann Chemicals and the 6-aminohexanoic acid from Sigma-Aldrich, both were used as received. The commercial grades of polyamide6 (PA6) used in the study were two of the most widespread polyamides from DSM: the neat polyamide AKULON K222D and the reinforced with 20 wt% of glass fibre KGV4.

2.2. Surface modification of the sepiolite

The functionalization was performed with 100 g of Sep in a solution of ethanol-H₂O (95:5 v/v) and 25 ml of APTS. The suspended Sep in the solution was mechanically stirred for 1 h under dry nitrogen. Then, the APTS was added and stirred for 5 h, filtered and washed with methanol and water. The functionalized sepiolite (SepAPTS) was dried before use.

2.3. Melt compounding process

Polyamide K222D and Sep were dried under vacuum at 80 °C at least 24 h before processing. Once the materials were dried, nanocomposites were obtained using a co-rotating twin-screw extruder, model Leistritz 27 GL (L/D = 36), and different contents of Sep (ranging from 0 to 10 wt%). The extrusion temperature was selected at 260 °C and the materials were extruded at 150 rpm. The neat K222D was submitted same processing to secure the same thermal history. After that, the nanocomposites (MISep-PA6) were pelletized and dried before injection.

2.4. In situ polymerization process

In situ polymerization was carried out in a 21 reactor vessel equipped with a mechanical stirrer under argon atmosphere. Typical procedure involved 1000 g of caprolactam, 60 g of 6-aminohexanoic acid and 50 g of water. The polymerization process needs two steps; the first is the ring opening, which consisted in a water reflux for two hours at 150 °C. The second is the polymerization, which carried out at 260 °C

for 6 h, removing the condensation water by distilling. The *in situ* nanocomposites (Sep-PA6 and SepAPTS-PA6) were obtained using the same methodology but adding different amounts of Sep and SepAPTS during reactor loading (ranging from 0 to 10 wt%). After the 6 h, the melted nanocomposites were quenched in water and pelletized in a plastic crusher machine. The removal of unreacted monomer and oligomers was carried out by Soxhlet extraction using methanol (8 h), and washed three times with boiling water. Prior to the injection process all nanocomposites were dried for 24 h.

2.5. Injection moulding

The pelletized samples were injected using a Krauss Maffei KM 200 injection moulding machine to obtain the test specimens for each characterization. The temperature of the cylinders was 250 °C and the mould temperature was 60 °C.

2.6. Characterization

2.6.1. Fourier transform infrared (FTIR)

The chemical surface modification of the nanoclay was studied by attenuated total reflection FTIR. The spectra were recorded in a Bruker Tensor 27 using 2 cm⁻¹ as resolution spectra (16 scans) in the region from 500 to 4000 cm⁻¹.

2.6.2. Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA was used to determine the Sep (and SepAPTS) content in the nanocomposites and glass fibre in KGV4. TGA was also used to determine the amount of APTS in SepAPTS. In both cases, thermogravimetric curves were obtained in nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C min⁻¹ using a Mettler Toledo TGA851.

2.6.3. Differential scanning calorimetry (DSC)

The melt and crystallization temperatures, as well as the degree of crystallinity for each material were measured by DSC, with Mettler Toledo DSC 851e, in the temperature range from 25 to 300 °C at a heating rate of 20 °C min⁻¹ under nitrogen flow. For all specimens, the previous thermal story was removed by heating them to above their melting point. The heat of crystallization for 100% crystalline PA6 was as taken 190 J/g (García-López et al., 2010).

2.6.4. Electron microscopy

Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements were carried out using a JEOL JEM-1011HRP Electron Microscope working at 100 kV of accelerating voltage. The nanocomposites samples (100 nm) were cut at room temperature with RMC PowerTome ultramicrotome, using a MicroSTAR Diamond knife.

2.6.5. Tensile tests

The Young's modulus and tensile strength were measured with an Instron Model 5500R60025 at a speed of 1 mm min⁻¹ and 50 mm min⁻¹ respectively, according to ISO 527-1. For each material, seven specimens were tested and mean values of the mechanical parameters were calculated.

2.6.6. Heat-distortion temperature (HDT)

Heat deflection temperature (HDT) was measured in a CEAST HDT-3-VICAT P/N 6911/000, using 1.8 MPa load, according to ISO 75. For each nanocomposite, three specimens were tested and mean values were calculated.

2.6.7. Charpy impact

The notched Charpy test values were measured in a Resil 6957 impact pendulum at room temperature according to ISO 179. For each nanocomposite, eight specimens were tested and mean values were calculated.

2.6.8. Density

The density (ρ) was determined by means of liquid immersion under the standard ISO 1183–1.

2.6.9. Dynamic mechanical analysis (DMA)

Storage modulus and glass-transition temperature were carried out in three-point bending mode at a frequency of 1 Hz using a Mettler Toledo DMA 86/E dynamic mechanical analyzer. The measurements were performed at a heating rate of 3°C min^{-1} in the interval from -20 to 100°C . Test specimens were rectangles of dimension $50 \times 10 \times 4$ mm cut from injected moulded test specimens for tensile tests.

2.6.10. Capillary Rheometry

Capillary rheometry experiments were carried out at 260°C with a CEAST Twin Bore 5000 equipped with a long capillary round die having a diameter of 1 mm and a length of 30 mm.

3. Results and discussion

3.1. Surface modification of the sepiolite

The successful organic modification of the sepiolite can be confirmed by FTIR. The FTIR spectra of the Sep and SepAPTS are shown in Fig. 1. Both spectra evidence adsorption bands at $3700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, attributable to the stretching vibrations of O–H groups and water molecules bounded to octahedral magnesium centres (Di Credico et al., 2018). The band presented at 1660 cm^{-1} corresponds with the bending of physically bonded water (Zhang et al., 2018). The Si–O coordination bands at $1250\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ are assigned to Si–O vibrations, while the bands around 800 and 700 cm^{-1} are resulting of the O–H deformations and translations (Raji et al., 2018). However, the spectra for SepAPTS presented some additional weak signals attributable to the stretching ($2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$) and deformation (around 1500 cm^{-1}) of C–H groups present in the silane. Additionally, the SepAPTS spectra showed lower intensity of the peaks associated to adsorbed water (3550 cm^{-1} and 1650 cm^{-1}), which confirm the successful grafting.

In order to demonstrate the effectiveness of the process, TGA for Sep and SepAPTS were performed in duplicate. The different mass losses detected are summarized in Table 1 and the thermogravimetric and derivative curves for Sep and SepAPTS, are shown in Fig. 2.

The first mass loss, near 90°C , was ascribed to water physically bonded to Sep and SepAPTS on the channels and the surface (Dusquesne et al., 2007). A decrease of bonded water was observed in

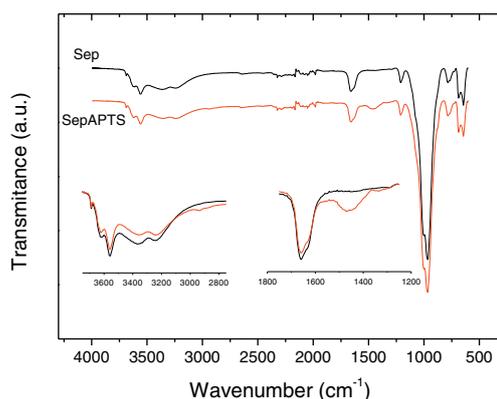


Fig. 1. FTIR spectra of Sep and SepAPTS.

SepAPTS, this fact manifests more hydrophobic behaviour. In Sep, the second and third mass losses were observed between 170 and 750°C and they were related to the loss of crystallization water molecules. In the case of the SepAPTS, in the range from 170 to 750°C three mass losses were detected. Besides the crystallization water, the emergence of a new mass loss ($\approx 1.4\text{ wt}\%$) in the range of 600 to 750°C was observed as a consequence of the decomposition of the aminosilane bonded directly to the sepiolite surface (Tartaglione et al., 2008). Moreover, the increase of the total mass loss in the range of $170\text{--}600^\circ\text{C}$, with respect Sep, was due to the excess of aminosilane adsorbed onto the surface of the clay. The last range ($750\text{--}900^\circ\text{C}$) relates to the removal of constitutional water, causing the collapse of the sepiolite structure (Alvarez, 1984).

3.2. Nanocomposites: thermal properties

From DSC curves, crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m), and crystallinity (X_c) were extracted and they are presented in Table 2. According to previous results there were slight variations in thermal properties of the nanocomposites. The differences between melting and crystallization temperatures of K222D (and PA6) and their nanocomposites were $< 2^\circ\text{C}$ (Bilotti et al., 2014).

Independently of the preparation approach, a clear trend for crystallinity degree was observed. During cooling scans the X_c increased for nanocomposites with low amounts of clay ($1\text{--}6\text{ wt}\%$) indicating that the Sep and SepAPTS acted as nucleating agents (García-López et al., 2010). Similar phenomenons were observed before in sepiolite polyethylene (Herrero et al., 2016) and polypropylene nanocomposites (Bilotti et al., 2008). However, once the amount of final nanoclay in the nanocomposite reached a critical value, the nucleation effect stopped and the crystallization began to decrease due to the nanoclay produced a decrease in the mobility of the molecular chains, hindering the crystal growth (Herrero et al., 2018).

3.3. Nanocomposites: mechanical properties

As it was expected and reported in nanocomposites literature, the nanoclay enhanced the stiffness and reduced the elongation at break of the polymers (Alexandre and Dubois, 2000; Bilotti et al., 2014). The increase of Young's modulus and the decrease of elongation at break values with the rise of load in final materials are shown in the Fig. 3.

Nanocomposites obtained by *in situ* polymerization with Sep showed the highest values of Young's modulus. This result was consequence of the clay presence during polymerization process. At first stage of the polymerization process, the melted caprolactam has very low viscosity allowing greater dispersion of the nanoclay in polymer matrix. This fact can be observed in the TEM images for nanocomposites with 5 and 10 wt% of nanoclay (see Fig. 4). Independently of the preparation method, the nanofibre (dark needle) had been homogeneously dispersed within polymer matrix (grey areas). However, it is clear that the nanocomposites obtained by *in situ* polymerization presented a higher degree of nanofibre disaggregation in comparison with melt compounding nanocomposites, where Sep presented bigger agglomerates (see Fig. 3a, d).

The lower Young's modulus values for nanocomposites with SepAPTS, comparing with nanocomposites reinforced with Sep, are associated with the increase of amine groups during polymerization (Yuan et al., 2001; Martino et al., 2014). The functionalization onto the clay surface produced the statistical break between the amine and acid groups of caprolactam. In this case, a competence between propagation reactions and surface bonding was produced and consequently the lengths of the polymer chains were reduced (see Fig. 5). On the contrary, for Sep-PA6 nanocomposites only propagation reactions took place and consequently the polymer chains are longer. In this way, the Young's modulus values obtained for lower amounts of SepAPTS in final nanocomposite ($1\text{--}3\text{ wt}\%$) were similar to those for nanocomposites

Table 1
Thermogravimetric analysis values of pristine sepiolite (Sep) and modified sepiolite (SepAPTS).

Clay type		25–170 °C		170–380 °C		380–750 °C		750–900 °C	
		M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)
Sep	Run 1	7.52	84	2.62	282	2.73	516	1.67	816
Sep	Run 2	7.60	86	2.85	283	2.95	516	1.85	815

Clay type		25–170 °C		170–380 °C		380–600 °C		600–750 °C		750–900 °C	
		M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)
SepAPTS	Run 3	3.57	87	3.18	286	3.34	481	1.03	634	1.98	811
SepAPTS	Run 4	3.05	92	3.11	288	3.34	480	1.69	645	1.77	814

with Sep (Fig. 3a). However, the rise of SepAPTS in nanocomposites (> 3 wt%) produced an increase of amine groups in the polymerization medium and consequently the disparity of values between Sep-PA6 and SepAPTS-PA6 was emphasized.

The analysis of the elongation at break values showed how the nanocomposites obtained by *in situ* polymerization presented the highest deformations. This behaviour was due to the better dispersion of nanoclay in polymer matrix, as it was showed in the TEM images. However, increases of the elongation at break values were observed for SepAPTS-PA6 nanocomposites. This phenomenon was produced due to the fact that the polymer chains were directly grafted to functionalized sepiolite surfaces solving the stress transfer between the polymer matrix and the nanoclay. This improvement was especially important with low amounts of SepAPTS, because at high concentrations phase separation may take place and deteriorate the interfacial interaction (Alvi et al., 2013).

The study of stress-strain curves of nanocomposites with similar amount of nanoclay (Fig. 6) proved that independently of the preparation method, the nanocomposites showed differences lower than 5% (3 MPa) in tensile strength. However, significant differences in toughness were detected, confirming that nanocomposites obtained by *in situ* polymerization presented higher deformation than those obtained by melt compounding. In particular, the sample 5%SepAPTS-PA6 showed an increase in deformation of 30% and 50% with 5%SEP-PA6 and MI5%Sep-PA6 respectively, as consequence of the nanoclay surface treatment.

3.4. Comparison between the nanocomposites and glass fibre commercial polyamide

The selected commercial composite named KGV4 is a polyamide

Table 2
Crystallization and fusion data of the polyamides from DSC scans.

Sample		Sep (wt%)	T _c (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
AKULON	K222D	0.0	185.6	27.1	220.1	61.8
	KGV4	21.1 (G.F.)	188.8	19.6	220.7	48.6
Melt intercalation	MI1%Sep-PA6	1.2	186.7	30.4	220.1	78.4
	MI3%Sep-PA6	3.6	186.3	29.3	220.1	75.1
	MI5%Sep-PA6	5.2	186.3	28.7	220.7	72.7
	MI7.5%Sep-PA6	6.1	186.0	28.4	220.1	68.7
	MI10%Sep-PA6	7.9	185.1	26.5	220.9	66.7
<i>In situ</i> Sep	PA6	0.0	180.0	26.6	221.3	66.0
	1%Sep-PA6	1.3	179.8	29.4	221.3	72.8
	3%Sep-PA6	3.2	180.9	28.5	220.2	69.2
	5%Sep-PA6	5.2	180.4	27.6	221.3	68.0
	7.5%Sep-PA6	6.9	181.4	24.7	219.9	67.8
	10%Sep-PA6	9.0	180.8	25.9	220.0	63.4
<i>In situ</i> SepAPTS	PA6	0.0	180.0	26.6	221.3	66.0
	1%SepAPTS-PA6	1.0	179.1	26.7	219.8	66.2
	3%SepAPTS-PA6	2.9	179.3	27.1	219.9	62.1
	5%SepAPTS-PA6	5.1	179.9	28.2	220.0	63.5
	7.5%SepAPTS-PA6	6.1	178.8	27.5	220.6	63.8
	10%SepAPTS-PA6	9.5	178.9	24.7	220.0	55.9

reinforced with 20 wt% (21.1 wt% measured in the laboratory) of glass fibre, which is used by many industries in different applications: automotive, electrical and electronic equipment, and consumer durables

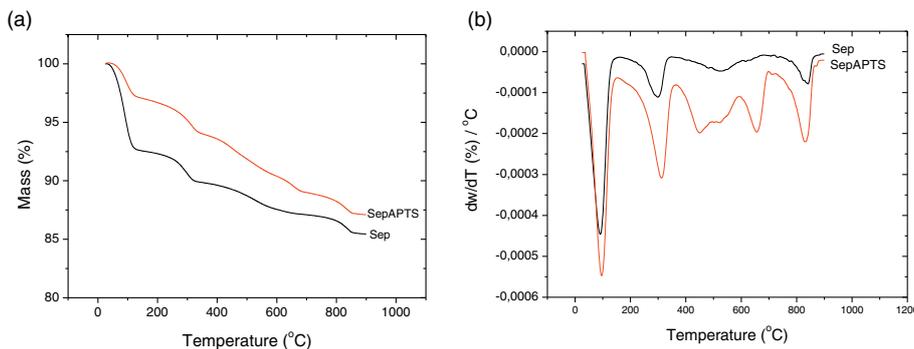


Fig. 2. TGA (a) and DTG (b) curves for pristine Sep and SepAPTS.

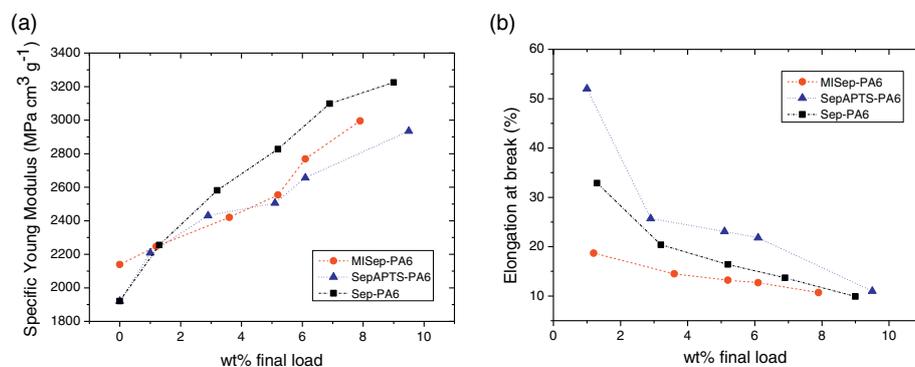


Fig. 3. (a) Specific Young's modulus and (b) % elongation at break of the nanocomposites under different preparation approaches as function of the nanoclay content.

(DSM Markets, 2017). The comparison of the mechanical behaviour between this composite and the obtained nanocomposites reinforced with 10 wt% of initial nanoclay are shown in Table 3.

3.4.1. Tensile properties

The differences in the specific Young's modulus values between the samples were < 10%. In all cases these values were similar to those of

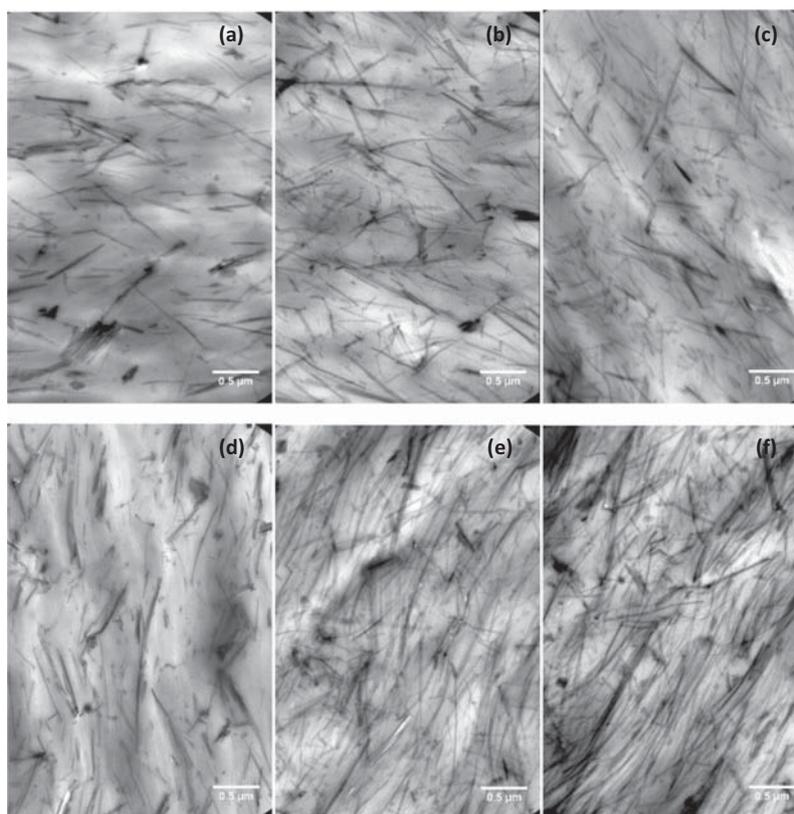


Fig. 4. TEM micrographs of (a) MI5%Sep-PA6, (b) 5%Sep-PA6, (c) 5%SepAPTS-PA6, (d) MI10%Sep-PA6, (e) 10%Sep-PA6 and (f) 10%SepAPTS-PA6.

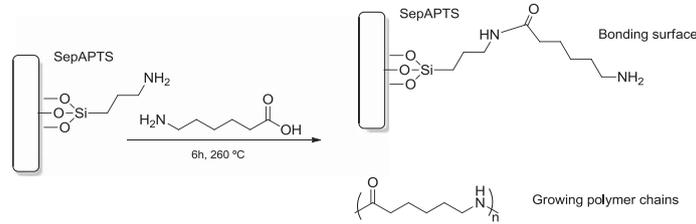


Fig. 5. Reactions involved during the synthesis of SepAPTS-PA6 nanocomposites.

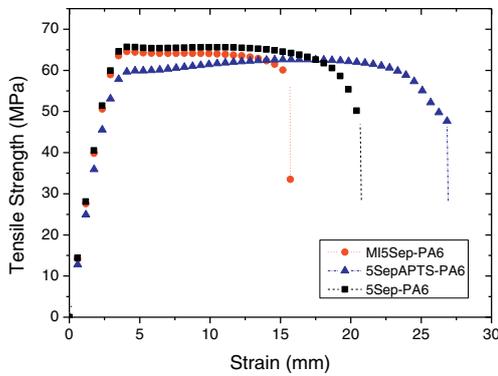


Fig. 6. Stress-strain curves of the nanocomposites loaded with 5 wt% of nano-clay under different preparation approaches.

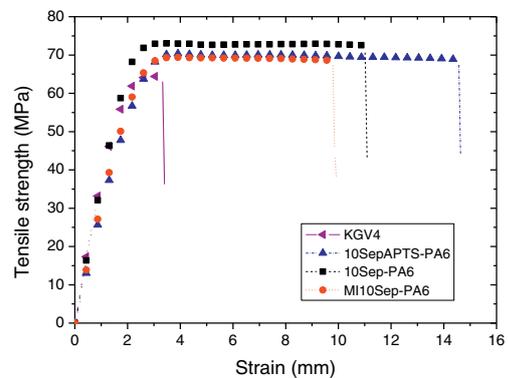


Fig. 7. Stress-strain curves of the KGV4 and the nanocomposites loaded with 10 wt% of nano-clay under different preparation approaches.

the commercial composite, even better in the case of 10%Sep-PA6. However, the synthesized nanocomposites achieved this value by using 10 wt% less load than commercial KGV4, which means an important reduction in weight (> 10%). The differences between nanocomposites are produced, as previously explained, by the synthesis approach and the surface modification of the nano-clay.

The stress-strain curves showed in Fig. 7 exhibited slight increase in tensile strength for the nanocomposites compared with the commercial glass fibre composite. The nanocomposites also presented an important improvement in the elongation at break with regard to glass fibre polyamide. Independently of the preparation approach, the nanocomposites showed values about three times higher than the commercial reference. It is remarkable that nanocomposites obtained by *in situ* polymerization presented higher deformations than the nanocomposite obtained by melt intercalation. It is also noteworthy that the sample 10%SepAPTS-PA6, which had the highest content of nano-clay, presented the highest value for the elongation at break. This is due to the formed interphase, which improved the stress transfer between the nano-clay and the polymer matrix.

3.4.2. Impact tests

The nanocomposites obtained by *in situ* polymerization presented better values than the nanocomposites by extrusion and the commercial KGV4. In this sense, 9.5 wt% of SepAPTS achieved an increment of 92% in this test with respect to commercial composite. Once again, this result demonstrated that the surface modification of the sepiolite improved the interphase between the nano-clay and the polymer chains.

3.4.3. Heat deflection temperature (HDT)

HDT is defined as the temperature at which the deflection of a standard specimen reaches 0.25 mm under an applied maximum stress of 1.82 MPa. For neat commercial polyamide6 the value is about 60–70 °C (DSM Products, 2017), but the rise of heat distortion temperature with the increase of reinforcement content it is well known (Liu et al., 1999). Despite the fact that nanocomposites presented significant increase of HDT values in comparison with neat polyamide, KGV4 presented the highest value (see Table 3). This phenomenon was caused by two factors; the first one was the final amount of fibre, while for the nanocomposites were about 10 wt%, for the KGV4 was 21 wt%. The second one was the length of the fibres, since longer fibres improve

Table 3
Morphological and mechanical properties of KGV4 and the obtained nanocomposites, with 10 wt% of initial load, under different approaches.

Sample	Final load (wt%)	ρ (g/cm ³)	Modulus (Mpa cm ³ /g)	σ_y (Mpa)	ϵ_b (%)	Charpy impact (kJ/m ²)	HDT (°C)
KGV4	21.1 (G.F.)	1.324	3164 ± 45	65 ± 1	3 ± 1	3.3 ± 0.2	159
MI10%Sep-PA6	7.9	1.188	2995 ± 53	68 ± 1	10 ± 1	3.6 ± 0.2	112
10%Sep-PA6	9.0	1.185	3225 ± 62	72 ± 1	10 ± 1	4.7 ± 0.4	144
10%SepAPTS-PA6	9.5	1.185	2934 ± 55	69 ± 1	12 ± 1	6.3 ± 0.6	111

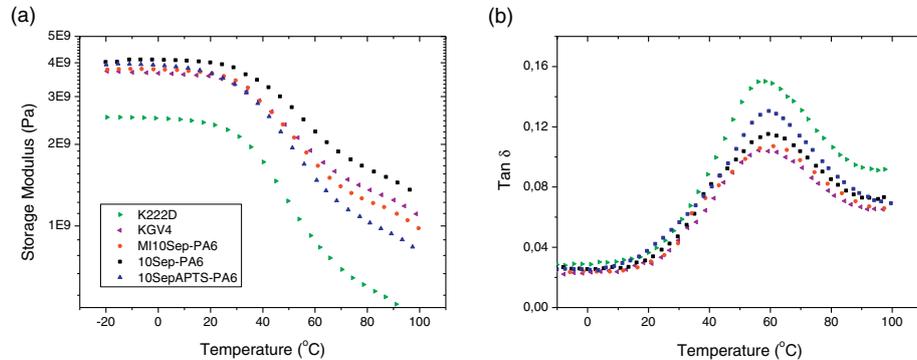


Fig. 8. (a) Storage modulus and (b) tan delta versus temperature for the commercial polyamides and the nanocomposites with 10 wt% of nanoclay.

creep resistance (Thomson and Groenewoud, 1996).

The higher value for 10%Sep-PA6 when compared to MI10%Sep-PA6 was due to the final amount of Sep and the better dispersion within polymer matrix, while the difference between the samples obtained by *in situ* polymerization was due to the treatment of the nanoclay. As it was explained above, the sample with SepAPTS had shorter chains and better mobility. Consequently, a decrease in the deflection temperature under load was observed.

3.4.4. Dynamic mechanical analysis

It is well known that the presence of nanoclay affects the mobility of surrounding polymer (Touchaleaume et al., 2011). In order to study the chain mobility of the materials Dynamical Mechanical Analysis (DMA) were performed and the curves of storage modulus (E') and tan delta ($\tan \delta$) are shown in the Fig. 8. Taking into consideration that the value of storage modulus is related to the stiffness of the material, the results reflected on this figure allow observation of how the increase of nanoclay produced an enhancement in stiffness compared with neat polyamide (K222D). Independently of the synthesis approach, all nanocomposites showed similar values to the higher loaded KGV4 before glass-transition temperature, which is in accordance with the results of tensile modulus. In the rubbery region, after glass-transition temperature, the nanocomposites presented very different losses of the storage modulus. The sample 10%Sep-PA6 presented the best stiffness at high temperatures and the sample 10%SepAPTS-PA6 presented the most pronounced loss. This phenomenon is according with the assumption that SepAPTS nanocomposites presented shorter molecular chains due to the aminofunctionalization onto the sepiolite surface. Considering that the behaviour of the nanocomposites in the rubbery region may relate with the HDT values (Battagazzore et al., 2016), it is remarkable that the behaviour of the storage modulus at high temperatures followed the same trend as the HDT values.

The tan delta peaks for all samples appeared at same position (around 58 °C), and consequently the differences in T_g are lower than 2 °C. As expected, the nanocomposites and the KGV4 exhibited lower peaks of tan delta due to the presence of load. This phenomenon is due to the fact that nanoclay, as well as glass fibre, produces an increase of the restricted amorphous fraction content (Prashantha et al., 2011; Chiu and Huang, 2012).

3.4.5. Capillary rheometry

In order to study the processability of the commercial polyamides and the nanocomposites the capillary rheometry was carried out. The selected temperature was 260 °C, which is recommended by the polyamides manufacturers for processing by injection moulding. In Fig. 9, it

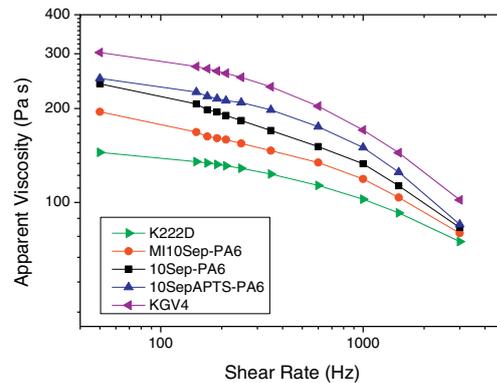


Fig. 9. Apparent viscosity versus the shear rate for the commercial polyamides and the nanocomposites with 10 wt% of nanoclay.

can be observed that the presence of sepiolite and glass fibre produced an important increase of the melt viscosity compared with neat polyamide (K222D). However, independently of the preparation approach, the nanocomposites presented lower viscosity than the KGV4 in the entire range of the studied shear rate. This behaviour is highly valued in injection moulding for different reasons; the first one is that materials with low viscosity present wider process window and consequently they can be injected using softer machine parameters (pressures and temperatures). The second one is related with the greater simplicity in mould design, where the improved flowability of the nanocomposites may decrease the number of injection points needed for large parts.

4. Conclusion

Three different synthesis approaches had been used to prepare sepiolite polyamide6 nanocomposites. In all cases, the presence of nanoclay produced advantages in Young's modulus, tensile strength and HDT values. Nanocomposites obtained by melt intercalation presented similar properties to the selected glass fibre composite benchmark. However, nanocomposites obtained by *in situ* polymerization showed important increases in impact test and elongation at break values. These improvements were especially shocking in nanocomposites with functionalized sepiolite, in this case the values improved by almost two

times for impact test and more than three times for elongation at break. The enhancement in these properties is a consequence of the surface modification of the sepiolite, which improves the stress transfer between the nanoclay and the polymer matrix. To the best of the authors' knowledge, there are no studies that achieve similar values for such high amounts of nanoclay.

In addition, the use of nanoclay presented two important benefits over the traditional composites reinforced with glass fibre. On the one hand, they showed an important decrease in density, which means a weight reduction of > 10% in the final application. On the other hand, they showed lower melt viscosity. This reduction is an advantage from an industrial point of view, where lower viscosity means softer parameters during the processing of the material and allows greater freedom during the design of the injection moulds.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of "Ministerio de Economía y Competitividad - Spain" through the project MAT2014-57337-C2-R.

References

- Aharoni, S.M., 1997. *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R* 28, 1–63. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
- Alvarez, A., 1984. Palygorskite — Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses. Elsevier Science, Amsterdam. [http://dx.doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70044-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70044-X).
- Alvi, M.U., Zulfiqar, S., Yavuz, C.T., Kweon, H., Sarwar, M.I., 2013. Influence of aminolane coupling agent on aromatic polyamide/intercalated clay nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 6908–6915. <http://dx.doi.org/10.1021/ie400463z>.
- Battegazzore, D., Salvetti, O., Frache, A., Peduto, N., De Sio, A., Marino, F., 2016. Thermo-mechanical properties enhancement of bio-polyamides (PA10.10 and PA6.10) by using rice husk ash and nanoclay. *Composites Part A* 81, 193–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.022>.
- Bilotti, E., Fischer, H.R., Peijs, T., 2008. Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 107, 1116–1123. <http://dx.doi.org/10.1002/app.25395>.
- Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H.R., Peijs, T., 2009. Sepiolite needle-like clay for PA 6 nanocomposites: an alternative to layered silicates? *Compos. Sci. Technol.* 69, 2587–2595. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.016>.
- Bilotti, E., Duquesne, E., Deng, H., Zhang, R., Quero, F., Georgiades, S.N., Fischer, H.R., Dubois, P., Peijs, T., 2014. In situ polymerised polyamide 6/sepiolite nanocomposites: effect of different interphases. *Eur. Polym. J.* 56, 131–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.04.004>.
- Chiu, F.C., Huang, L.N., 2012. Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites. *Polym. Test.* 31, 953–962. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.06.014>.
- Di Credico, B., Cobani, E., Callone, E., Gonzatti, L., Cristofori, D., Massimiliano, D., Dirè, S., Giannini, L., Hanel, T., Scotti, R., Stagnaro, P., Tadiello, L., Morazzoni, F., 2018. Size-controlled self-assembly of anisotropic sepiolite fibers in rubber nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 152, 51–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.032>.
- DSM Markets, 2017. http://www.dsm.com/products/akulon/en_US/markets.html, Accessed date: 6 May 2018.
- DSM Products, 2017. http://www.dsm.com/products/akulon/en_US/product-info.html, Accessed date: 6 May 2018.
- Duquesne, E., Moins, S., Alexandre, M., Dubois, P., 2007. How can nanohybrids enhance polyester sepiolite nanocomposites properties? *Macromol. Chem. Phys.* 208, 2542–2550. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200700335>.
- Fernandez-Barranco, C., Koziol, A.E., Skrzypiec, K., Rawski, M., Drewniak, M., Yebra-Rodríguez, A., 2016. Study of spatial distribution of sepiolite in sepiolite/polyamide66 nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 127–128, 129–133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.015>.
- Fornes, T.D., Yoon, P.J., Hunter, D.L., Keskkulaa, H., Paul, D.R., 2002. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer* 43, 15–43. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00400-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00400-7).
- Fornes, T.D., Hunter, D.L., Paul, D.R., 2004. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer* 45, 2321–2331. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.061>.
- Fujiwara, S., Sakamoto, T., 1976. Unichika Co. Japan, Patent.
- García-López, D., Gobernado-Mitre, I., Fernández, J.F., Merino, J.C., Pastor, J.M., 2005. Influence of clay modification process in PA 6-Layered silicate nanocomposite properties. *Polymer* 46, 2758–2765. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.038>.
- García-López, D., Fernández, J.F., Merino, J.C., Santarén, J., Pastor, J.M., 2010. Effect of organic modification of sepiolite for PA6 polymer/organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 70, 1429–1436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.020>.
- García-López, D., Fernández, J.F., Merino, J.C., Pastor, J.M., 2013. Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B* 45, 459–465. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositeshb.2012.09.087>.
- Grim, R.E., 1962. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- Herrero, M., Núñez, K., Gallego, R., Merino, J.C., Pastor, J.M., 2016. Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay nanocomposites obtained by in situ polymerization with metallocene catalysts. *Eur. Polym. J.* 75, 125–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.005>.
- Herrero, M., Asensio, M., Núñez, K., Merino, J.C., Pastor, J.M., 2018. Morphological, thermal and mechanical behavior of Polyamide11/Sepiolite bio-nanocomposites prepared by melt compounding and in situ polymerization. *Polym. Compos.* <http://dx.doi.org/10.1002/pc.24962>. (Accepted Manuscript).
- Jia, Z., Wang, Z., Xu, C., Liang, J., Wei, B., Wu, D., Zhu, S., 1999. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Mater. Sci. Eng. A* 271, 395–400. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00263-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00263-4).
- Kohan, M.L., 1995. *Nylon Plastics Handbook*. Hanser Publishers, Munich.
- Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., 1993. Gas permeabilities in rubber-clay hybrid. *J. Mater. Sci. Lett.* 12, 889–890. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00455608>.
- Kornmann, X., Berglund, L.A., Sterte, J., Giannelis, E.P., 1998. Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. *Polym. Eng. Sci.* 38, 1351–1358. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10305>.
- Lin, J.H., Pan, Y.J., Hsieh, C.T., Huang, C.H., Lin, Z.L., Chen, Y.S., Su, K.H., Lou, C.W., 2016. Using multiple melt blending to improve the dispersion of montmorillonite in polyamide 6 nanocomposites. *Polym. Test.* 56, 74–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.016>.
- Liu, L., Qi, Z., Zhu, X., 1999. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1133–1138. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990214\)71:7<1133::AID-APP11>3.0.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990214)71:7<1133::AID-APP11>3.0.CO;2-N).
- Martínez-Gallegos, S., Herrero, M., Barriga, C., Labajos, F.M., Rives, V., 2009. Dispersion of layered double hydroxides in poly(ethylene terephthalate) by in situ polymerization and mechanical grinding. *Appl. Clay. Sci.* 45, 44–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.007>.
- Martino, L., Basillsi, L., Farina, H., Ortenzi, M., Zimi, E., Di Silvestro, G., Scandola, M., 2014. Bio-based polyamide 11: synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. *Eur. Polym. J.* 59, 69–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.012>.
- Mittal, V., 2012. *In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites*. Wiley-VCH, Weinheim. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527640102.ch1>.
- Nikolic, M.S., Petrovic, R., Veljovic, D., Cosovic, V., Stankovic, N., Djonlagic, J., 2017. Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 97, 198–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.10.010>.
- O'Neill, A., Bakirtzis, D., Dixon, D., 2014. Polyamide 6/Graphene composite: the effect of in situ polymerization on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Eur. Polym. J.* 59, 353–362. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.038>.
- Peng, H., Tjui, W.C., Shen, L., Huang, S., He, C., Liu, T., 2009. Preparation and mechanical properties of exfoliated CoAl layered double hydroxide (LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. *Compos. Sci. Technol.* 69, 991–996. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.01.005>.
- Plueddemann, E.P., 1982. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press, New York. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-0342-6>.
- Prashantha, K., Schmitt, H., Lacrampe, M.F., Krawczak, P., 2011. Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 71, 1859–1866. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.08.019>.
- Raji, M., Mekhroum, M., Rodrigue, D., Qais, A., 2018. Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Composites Part B* 146, 106–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositeshb.2018.04.013>.
- Ryu, J., Han, M., 2014. Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 102, 169–175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.022>.
- Siriwong, C., Sae-Oui, P., Sirisinha, C., 2014. Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber. *Polym. Test.* 38, 64–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.07.003>.
- Song, N., Yang, J., Ding, P., Tang, S., Shi, L., 2015. Effect of polymer modifier chain length on thermal conductive property of polyamide 6/graphene nanocomposites. *Composites Part A* 73, 232–241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.03.018>.
- Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G., 2008. Thermal and morphological characterization of organically modified sepiolite. *Micropor. Mesopor. Mat.* 107, 161–168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.020>.
- Thomason, J.L., Groenewoud, W.M., 1996. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 2. Thermal properties. *Composites Part A* 27, 555–565. [http://dx.doi.org/10.1016/1359-835X\(96\)00016-4](http://dx.doi.org/10.1016/1359-835X(96)00016-4).
- Touchaleume, F., Soulestin, J., Scavons, M., Devaux, J., Lacrampe, M.F., Krawczak, P., 2011. One-step water-assisted melt-compounding of polyamide 6/pristine clay nanocomposites: an efficient way to prevent matrix degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 1890–1900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.005>.
- Xie, S.B., Zhang, S.M., Wang, F.S., Yang, M.S., Seguela, R., Lefebvre, J.M., 2007. Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites

- with lamella-type and fiber-type sepiolite. *Compos. Sci. Technol.* 67, 2334–2341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.01.012>.
- Xie, Y., Hill, A.S., Xiao, Z., Militz, H., Mai, C., 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Composites Part A* 41, 806–819. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>.
- Yanno, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. A* 31, 2493–2498. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1993.080311009>.
- Yuan, C.M., Di Silvestro, G., Speroni, F., Guaita, C., Zhang, H., 2001. Control of macromolecular architecture of polyamides by poly-functional agents, 1 theoretic and experimental approaches to StarBranched polyamides. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2086–2092. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(20010601\)202:10<2086::AID-MACP2086>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(20010601)202:10<2086::AID-MACP2086>3.0.CO;2-W).
- Zhang, J., Yan, Z., Ouyang, J., Yang, H., Chen, D., 2018. Highly dispersed sepiolite-based organic modified nanofibers for enhanced adsorption of Congo red. *Appl. Clay. Sci.* 157, 76–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.031>.

Morphological, Thermal, and Mechanical Behavior of Polyamide11/Sepiolite Bio-Nanocomposites Prepared by Melt Compounding and *In Situ* Polymerization

Manuel Herrero ¹, María Asensio,¹ Karina Núñez,² Juan Carlos Merino,^{1,2} José María Pastor^{1,2}

¹Department of Condensed Matter Physics, Escuela de Ingenierías Industriales, University of Valladolid, Paseo del Cauce, 59, Valladolid, 47011, Spain

²Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, 47051, Spain

The use of bio-based plastics as polymeric matrices to produce technical composites has become an important topic in material science. In this sense, bio-based polyamides represent an interesting alternative to their petroleum-based counterparts because of their good thermal and mechanical properties, their low specific weight, and their ability to be used in complex parts by injection molding. In the present study, bio-based polyamide 11/sepiolite nanocomposites were prepared using the two most feasible techniques from the industrial point of view: melt compounding and *in situ* polymerization. The effect of the preparation approach and the amount of nanoclay were evaluated to check their influence on thermal, morphological, and mechanical behavior of the final nanocomposites. Regardless of the preparation approach, all nanocomposites showed improvements in thermo-mechanical properties with increasing contents of sepiolite. However, the nanocomposites obtained by *in situ* polymerization presented higher values of Young's modulus, tensile strength, and heat distortion temperature due to a greater dispersion of the nanoclay in the final composites. For *in situ* polymerization, the dispersion of sepiolite nanoparticles is carried out when polymer chains are growing and the viscosity of the system is low. POLYM. COMPOS., 00:000-000, 2018. © 2018 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Nowadays, public concern about the environment, climate change, and limited petroleum resources has become an important driver for governments, companies and

scientists. The use of bio-based plastics offers an outstanding contribution to this situation by reducing the dependence on fossil fuels and its environmental impact [1]. The global production capacities of bio-plastics in the year 2016 was 4.16 million tons and its fields of application were very diverse: packaging (39%), consumer goods (22%), automotive and transport (14%), building and construction (13%), textiles (6%), agriculture (3%), electrics and electronics (0.5%), and others [2].

Biopolymers can be divided into biodegradables and nonbiodegradable, the latter being of particular interest for their use as matrix polymers in technical composites [3–5]. In this sense, bio-polyamides represent one of the most interesting alternatives to their petroleum-based counterparts because of their good mechanical performance and high level of thermal and chemical resistance [6–11]. However, to make them feasible in an industrial environment and provide a competitive alternative to petroleum-based materials, the biopolyamides should be reinforced to improve their stiffness and service temperatures. In this sense, the most current trend is the use of natural fibers: cellulosic [12, 13], jute [14], flax [15], rice husk ash [16], stone groundwood [17, 18], and beech fibers [19, 20]. The use of these kinds of fibers presents two main problems: the first is the possible thermal degradation of the fibers at processing temperatures [21], and the second is the large loss in toughness due to the high amount of fiber needed. These problems can be solved using inorganic nanometric scale reinforcements, which improve the mechanical properties with low amounts (<5%) of nanoparticles. In the last two decades, different inorganic nanoparticles have been used to improve the stiffness of polyamide matrix: nanoclays [22, 23], carbon nanotubes [24, 25], layered double hydroxides [26], and graphene and graphene oxide [27–30]. From all possibilities, needle-like shape nanoclays, as sepiolite, have

Correspondence to: M. Herrero; e-mail: manher@cidaut.es

Contract grant sponsor: Ministerio de Economía y Competitividad; contract grant number: MAT2014-57337-C2-R.

DOI 10.1002/pc.24962

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

© 2018 Society of Plastics Engineers

attracted interest due to their low cost, abundance and great performance [31–33].

The aim of this work has been to prepare bio-based polyamide/sepiolite nanocomposites, with improved thermo-mechanical properties, using the two most viable techniques from the industrial point of view [34]: the melt compounding process and *in situ* polymerization. Subsequently, the effect of the synthesis approach and the amount of nanoclay were studied in detail in order to check their influence on morphological, thermal and mechanical properties.

EXPERIMENTAL

Materials

The nanoclays used for the preparation of the bio-based polyamide nanocomposites were a commercial sepiolite (Pangel S9) without any surface modification supplied by TOLSA S.A. (Spain). The nanoclay was dried under vacuum at 80°C for 24 hours before any use.

For *in situ* polymerization, bio-based 11-aminoundecanoic acid from castor oil was purchased from Arkema (France). The commercial fully bio-based polyamide used in the study as polymer matrix was Rilsan PA11 BESNO from Arkema.

Nanocomposites Preparation

Melt Compounding Process. Rilsan and sepiolite were dried under vacuum at 80°C for at least 24 hours before processing. Once the materials were dried, nanocomposites were obtained using a corotating twin-screw extruder, model Leistritz 27 GL ($L/D = 36$), and different amounts of sepiolite (ranging from 0 to 15 wt %). The nanoclay was added using the gravimetric dosing of the machine, the extrusion temperature profile ranged from 235 to 250°C and all the materials were extruded at 150 rpm. The neat PA11 was manufactured using the same procedure to ensure the same thermal history.

In Situ Polymerization Process. *In situ* polymerization was carried out in a 2l reactor vessel equipped with a mechanical stirrer under argon atmosphere. The typical procedure involves 800 g of bio-based 11-aminoundecanoic acid and different amounts of the nanoclay (ranging from 0 to 15 wt.%). The polymerization process was conducted at 260°C for 5 hours, removing the condensation water by distilling. After the 5 hours, the melted nanocomposites were quenched in water and pelletized in a plastic crusher machine. Then all the synthesized materials were washed three times with boiling water to remove the unreacted monomer.

Irrespective of the preparation methodology, all the materials were submitted to thermogravimetric analysis in order to determine the final sepiolite content. Thermograms were obtained in nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C min⁻¹ using a Mettler Toledo TGA851.

After that, all the materials were dried for 24 hours before injection molding.

Injection Molding

The pelletized samples were injected using a Krauss Maffei KM 200 injection molding machine. The temperature profile of the cylinders was 240 to 260°C and the mold temperature was 60°C. The injected specimens were type 1A (according to the ISO 527-1) for the tensile tests. These specimens were later cut following the standard requirements for all the rest of specific characterizations.

Characterization

Rheological Tests. Melt and solution viscosity of the neat polyamides were carried out in order to compare their rheological behavior. The melt flow index (MFI) was determined by measuring the polymer fluidity in the molten state at 230°C and 2.16 kg according to ISO 1133. Solution viscosity was calculated dissolving the neat polyamides (six different concentrations between 0.2 – 1 g dl⁻¹) in sulfuric acid (98%). Then, the solvent and the solutions were placed in an Ubbelohde viscometer and efflux times were measured. The efflux times of each solution were used to calculate the intrinsic viscosity values of the biopolyamides according to ASTM D 2857.

Differential Scanning Calorimetry. The melting and crystallization temperatures, as well as the heats of fusion and crystallization of the nanocomposites, were measured by differential scanning calorimetry (DSC) with a Mettler Toledo DSC 851e, in the temperature range from 25 to 300°C at a heating rate of 20°C min⁻¹ under nitrogen flow. For all specimens, the previous thermal story was removed by heating them to above their melting point. The selected enthalpy of fusion for perfect PA11 crystal was 189 J g⁻¹ [35–37].

Polarized Light Microscope. The crystalline morphology was observed using an Olympus BX60M polarized light microscope (PLM) system with a LINKAM THMS600 hot stage. The specimens were prepared by heating above their melting point between glass slides. Then, the samples were crystallized from the melting temperature at a cooling rate of 3°C min⁻¹ and the spherulites were observed at room temperature.

Electron Microscopy. Transmission electron microscopy (TEM) measurements have been carried out using a JEOL JEM-1011HRP Electron Microscope working at 100kV of accelerating voltage. The nanocomposites samples (100 nm) were cut at room temperature, from injection molded test specimens, with RMC PowerTome ultramicrotome, using a MicroSTAR Diamond knife.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed using a FESEM Hitachi H-7000. The samples

TABLE 1. Melt flow index (MFI) and intrinsic viscosity (η) values of the commercial neat polyamide (Ex0) and the obtained by polymerization (IS0).

Sample	Sep (wt. %)	MFI (g/10 min)	$[\eta]$ (dl/g)
Ex0	0	4.6 ± 0.2	0.94 ± 0.03
IS0	0	4.4 ± 0.3	0.96 ± 0.03

were cryogenically-fractured from injection molded bars in perpendicular to the flow direction.

Tensile Tests. The Young's modulus and tensile strength were measured at room temperature with an Instron Model 5500R60025 at a speed of 1 mm min^{-1} and 50 mm min^{-1} , respectively and according to ISO 527-1. For each nanocomposite, seven specimens were tested and mean values of the mechanical parameters were calculated.

Heat-Distortion Temperature. Heat deflection temperature (HDT) was measured in a CEAST HDT-3-VICAT P/N 6911/000 using 1.8 MPa load, according to ISO 75. For each nanocomposite, three specimens were tested and mean values were calculated.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Storage modulus and loss factor were measured in three-point bending mode at a frequency of 1 Hz using a Mettler Toledo 86/E dynamic mechanical analyzer. The measurements were performed at a heating rate of 3°C min^{-1} in the interval from -20 to 100°C . Test specimens were rectangles of dimension $50 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ cut from injected molded test specimens for tensile tests.

RESULTS AND DISCUSSION

Melt and Solution Viscosity

It is well-known that the thermal and mechanical properties, as well as the processing behavior, of the polymers depend on their molecular weights and their distributions. In order to compare the rheological behavior of the neat polymerized sample (IS0) with the commercial grade (Ex0), the melt flow index and intrinsic viscosity tests were carried out. The results of the characterizations are presented in Table 1. They show that both samples presented similar flow behavior in melt state and in solution, which means that the proposed polymerization route allowed obtaining bio-polyamide 11 with a similar molecular weight to the commercial grade.

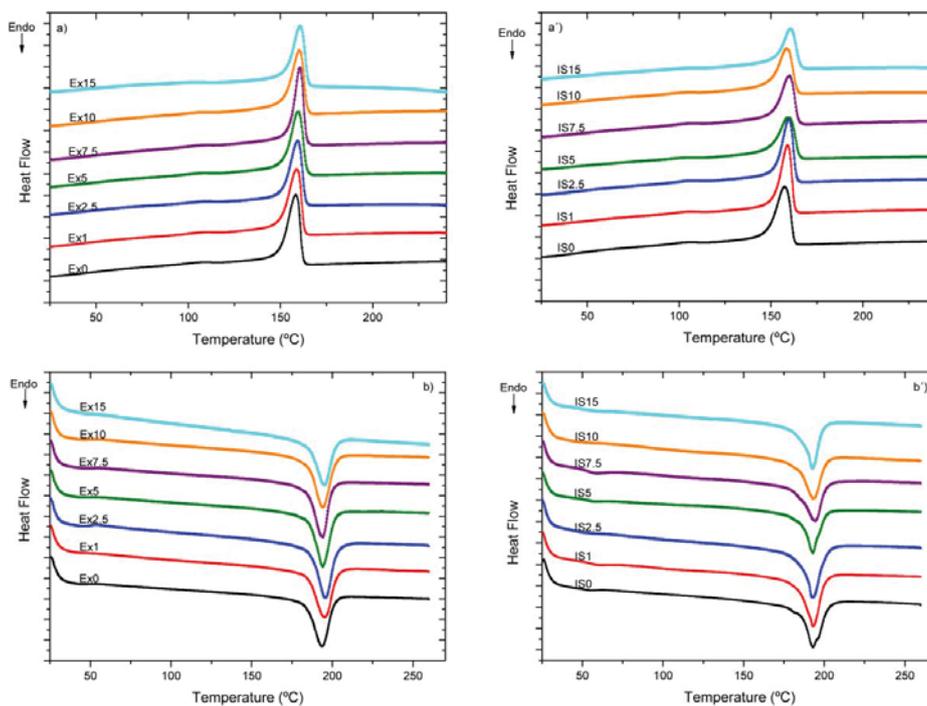


FIG. 1. DSC cooling (top row) and heating (bottom row) curves of the nanocomposites obtained by extrusion (a, b) and by polymerization (a', b'). [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 2. Crystallization and fusion data of the nanocomposites from DSC scans.

Sample	Sep (wt.%) ^a	$T_c \pm 0.5^\circ\text{C}$ $X_c \pm 1\%$ $T_m \pm 0.5^\circ\text{C}$			
		T_c	X_c	T_m	
Melt compounding	Ex0	0.0	159.6	30.9	189.7
	Ex1	0.9	159.9	30.5	188.6
	Ex2.5	1.8	160.5	29.1	189.3
	Ex5	4.0	160.8	28.5	189.3
	Ex7.5	5.1	162.0	27.1	188.6
	Ex10	6.8	161.2	25.9	189.0
<i>In situ</i> polymerization	Ex15	10.3	161.8	25.3	189.2
	IS0	0.0	159.5	31.0	190.5
	IS1	1.2	160.2	29.3	188.7
	IS2.5	2.5	161.2	26.7	189.3
	IS5	5.0	160.6	26.0	189.9
	IS7.5	7.4	161.0	25.6	189.8
	IS10	10.3	159.6	24.3	189.7
	IS15	14.2	161.5	23.3	189.2

^aThe final clay content of each nanocomposite was determined by TGA.

Thermal Properties

From DSC thermograms (Fig. 1), crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m), and crystallinity (X_c) were measured and they are presented in Table 2. The first important observation is the similarities between the unreinforced samples obtained through the different methodologies. Crystallization and melting temperatures,

as well as crystallinity presented almost the same values for the commercial grade (Ex0) and the synthesized in the laboratory (IS0). As it was mentioned above, these results suggest that the proposed polymerization method allows obtaining bio-polyamides with very similar thermal behavior to the commercial grade.

Irrespective of the methodology, the neat biopolyamides and their nanocomposites present similar curves and almost the same position for melting and crystallization peaks. The differences in melting and crystallization temperatures of neat polyamides and their nanocomposites were less than 2°C . These results are in accordance with data founded in the literature for other nanocomposites in which polyamide 6 and polyamide 12 were used as polymer matrix [38, 39]. Those studies evidenced that low amounts of nanoclay acted as nucleant agent increasing the crystallization degree. However, this study showed that for PA11/sepiolite nanocomposites, regardless of the preparation approach, the nanoclay acted as defect of the crystal system, and consequently a decrease of the crystallization degree with the increase of sepiolite content was observed. This behavior was also reported for polyamide 66/sepiolite nanocomposites by melt blending, in which the authors propose that the decrease in crystallization is because of the preference of the nanofibers to position themselves perpendicular to the matrix lamellae [40]. In this sense, the PLM observation of Fig. 2 shows that neat polyamides present spherulites of $\sim 50\ \mu\text{m}$ in diameter. However, once the sepiolite had been added, the spherulites were barely noticeable and only small spots of

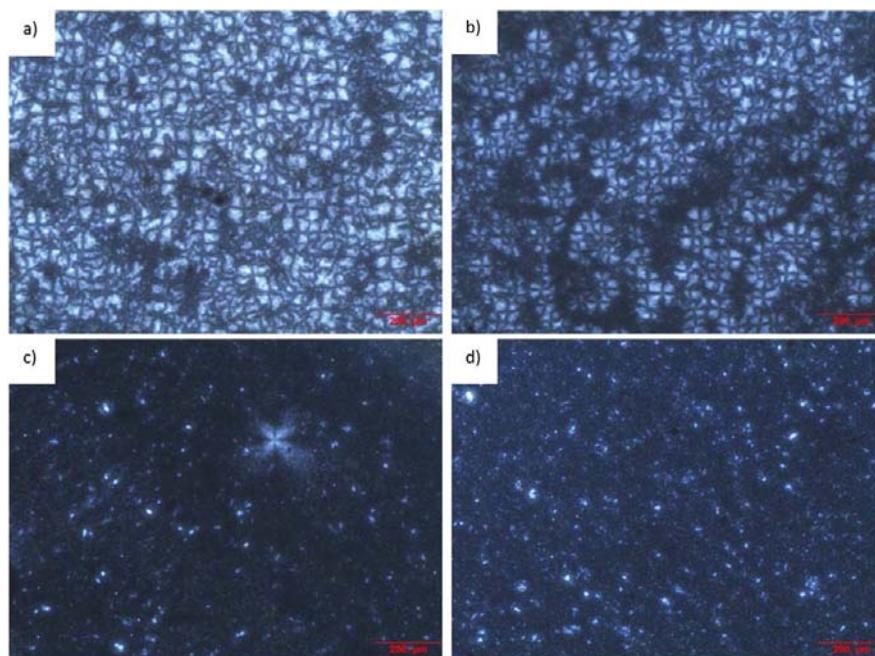


FIG. 2. PLM micrographs of the samples: (a) Ex0, (b) IS0, (c) Ex1, and (d) IS1. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

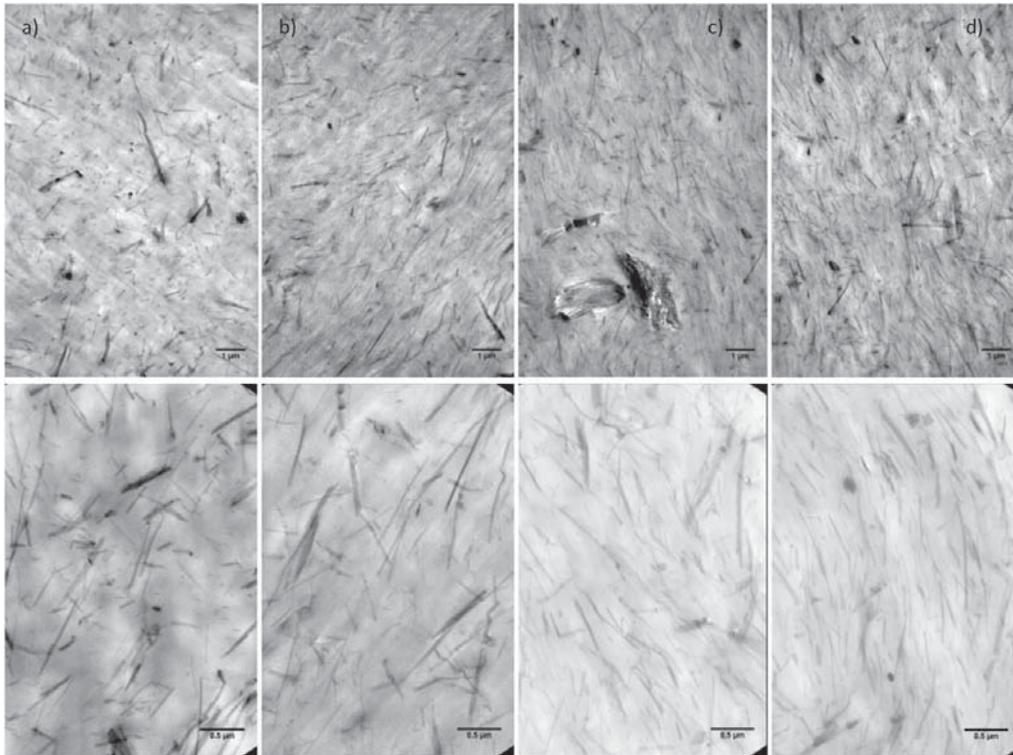


FIG. 3. TEM micrographs of the samples: (a) Ex7.5, (b) IS5, (c) Ex15, and (d) IS10, at magnifications respectively of 15,000 (top row) and 50,000 times (bottom row).

crystallites were observed. These results proved that sepiolite acted as hindrance of crystalline growth.

Morphological Properties

TEM images for the nanocomposites reinforced with 5 and 10 wt.% of final content of sepiolite (see Table 2)

under different preparation approaches are given in Fig. 3. In both cases, the nanoclay was homogeneously dispersed within the polymer matrix. A deeper observation shows that the sepiolite nanoparticles presented a higher degree of individualization in nanocomposites by *in situ* polymerization (IS) with respect to the nanocomposites obtained by melt compounding (Ex). This phenomenon

TABLE 3. Mechanical properties of the nanocomposites obtained under different approaches.

Sample	Sep (wt.%)	Young modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)	HDT (°C)
Ex0	0.0	1,280 ± 9	42 ± 1	266 ± 24	43 ± 1
Ex1	0.9	1,321 ± 11	42 ± 1	242 ± 13	43 ± 1
Ex2.5	1.8	1,393 ± 19	43 ± 1	225 ± 17	44 ± 1
Ex5	4.0	1,511 ± 21	44 ± 1	166 ± 28	45 ± 1
Ex7.5	5.1	1,661 ± 32	46 ± 1	52 ± 8	46 ± 2
Ex10	6.8	1,783 ± 35	47 ± 1	43 ± 10	48 ± 1
Ex15	10.3	2,210 ± 39	51 ± 1	17 ± 1	52 ± 2
IS0	0.0	1,266 ± 16	40 ± 1	230 ± 19	44 ± 1
IS1	1.2	1,484 ± 26	43 ± 1	171 ± 27	47 ± 2
IS2.5	2.5	1,676 ± 47	44 ± 1	135 ± 5	51 ± 1
IS5	5.0	1,977 ± 22	47 ± 1	65 ± 9	65 ± 1
IS7.5	7.4	2,091 ± 46	51 ± 1	27 ± 3	88 ± 1
IS10	10.3	2,443 ± 23	55 ± 1	18 ± 2	93 ± 2
IS15	14.2	3,118 ± 29	63 ± 1	12 ± 3	96 ± 2

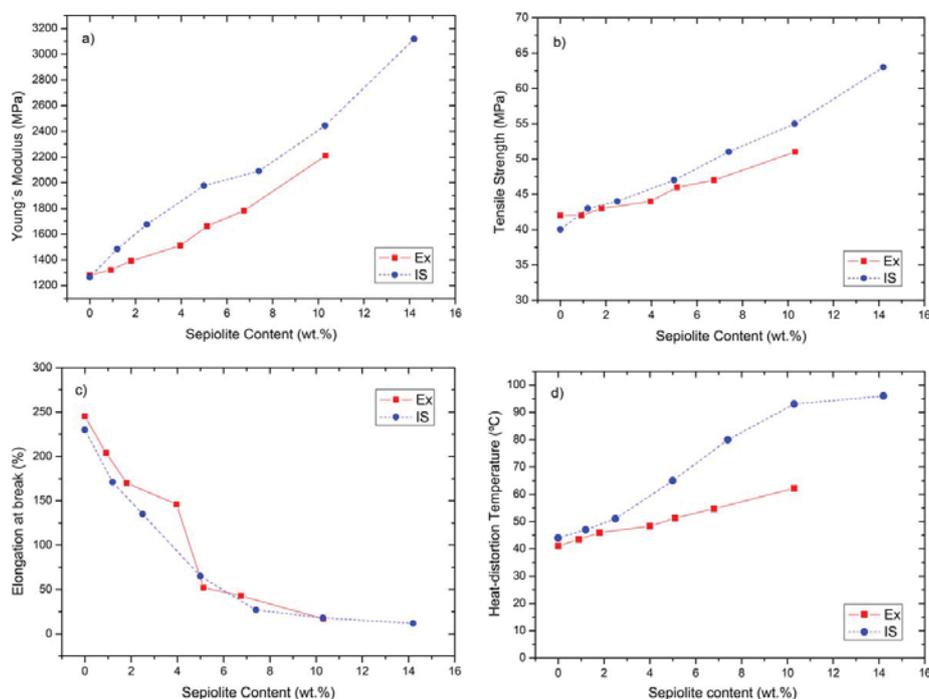


FIG. 4. Mechanical properties of the nanocomposites under different preparation approaches as function of the sepiolite content: (a) Young's modulus, (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) heat-distortion temperature. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

was emphasized with the increase of the sepiolite content in the final nanocomposites and can be observed comparing the TEM images of the samples reinforced with 10 wt.% of final sepiolite at 15000 magnifications (Fig. 3c and d). For this amount of nanoclay, the nanocomposite by melt compounding (Ex15) presented small aggregates of sepiolite, which were not observed in the nanocomposite by *in situ* polymerization (IS10). For nanocomposites with 5 wt.% of final sepiolite (Fig. 3a and b) the higher degree of individualization was also observed for the polymerized nanocomposites (Fig. 3b), but independently of the preparation method no aggregates were found. This differentiation is produced by the preparation approach. In polymerization processes, the dispersion is carried out in the early stage, when the polymer chains are growing and the melt viscosity is low. On the contrary, in extrusion processes the dispersion of the sepiolite is carried out within long polymer chains, when the melt viscosity of the system is significantly higher.

Thermo-Mechanical Properties

A detailed listing of the mechanical properties of the nanocomposites is given in Table 3 and an overview is

provided in Fig. 4. It is important to remark the similarities for all measured properties between the unreinforced materials obtained under different approaches (Ex0 and IS0). This phenomenon was already observed in the study of the flow and thermal behavior and it proved that both materials may be taken as reference to compare their respective nanocomposites.

Figure 4a shows the correlation of Young's Modulus with the amount of sepiolite. The modulus increased with the rise of nanoclay content and the values for nanocomposites obtained by *in situ* polymerization were significantly higher compared to the nanocomposites obtained by extrusion process. In this sense, the nanocomposites reinforced with 10 wt.% of final sepiolite (samples Ex15 and IS10) showed increases in Young's Modulus values of 73% and 93% with respect to the corresponding values of neat polyamides (Ex0 and IS0).

A similar behavior was observed for tensile strength tests, nanocomposites by *in situ* polymerization presented higher values for the entire studied range of sepiolite content. For this property, increments of 21% for extrusion process and 38% for *in situ* polymerization were registered comparing the neat polyamides with nanocomposites reinforced with 10% of sepiolite (Fig. 4b). It is

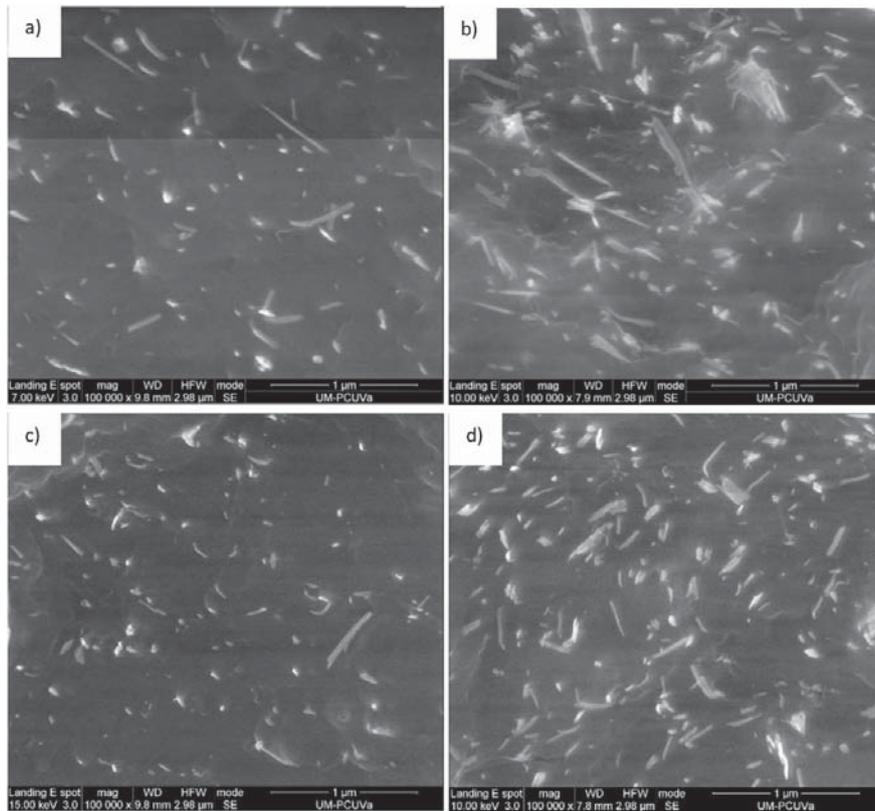


FIG. 5. SEM micrographs of the cryogenic fracture of the samples: (a) Ex7.5, (b) Ex15, (c) IS5, and (d) IS10.

noteworthy that the sample IS15, reinforced with 14 wt.% of sepiolite, presented better tensile values than other PA11 composites reinforced with 40 wt.% of natural fibers [18, 20]. Besides tensile values, another important advantage over those studies is the smaller loss in the elongation at break due to the lower amount of reinforcement.

As it was expected and widely reported in polymer composites literature, the presence of the reinforcement enhanced the stiffness, but also reduced the elongation at break [16, 17, 38]. The increase of the sepiolite content in the polyamide matrix produces a reversal from ductile to brittle, and leads to an important drop of the plastic deformation [40]. Figure 4c shows the observed negative correlation between the amount of sepiolite and the elongation at break. The nanocomposites prepared by extrusion process presented higher values for low amounts of sepiolite because of the higher elongation at break of commercial polyamide (Ex0) with respect to the polymerized in the laboratory (IS0). However, when the final content of sepiolite reached 5 wt.%, similar values of the elongation at break, or even higher, were observed for the

bio-nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. The change in this trend is due to the better dispersion of nanoclay in polymer matrix, which improves the stress transfer between the polymer and the reinforcement.

HDT is defined as the temperature at which the deflection of a standard specimen reaches 0.25 mm under an applied maximum stress of 1.82 MPa. Figure 4d shows the rise of HDT values with the increase of sepiolite content in the final nanocomposite. The highest HDT of 96°C was found for the composite with 14% of sepiolite by *in situ* polymerization (IS15). This corresponds to a more than two-fold value compared with neat bio-based polyamide 11 (IS0).

The dependence of heat-distortion with the fiber volume fraction, the aspect ratio, geometry, and length of fibers is well known [41, 42]. Since in the present study the only difference between nanocomposites is the obtaining process, it was surprising to find such better values for nanocomposites by *in situ* polymerization. On the one hand, as it was explained before, high contents of sepiolite produced the presence of aggregates in nanocomposites obtained by extrusion. In these cases, an important

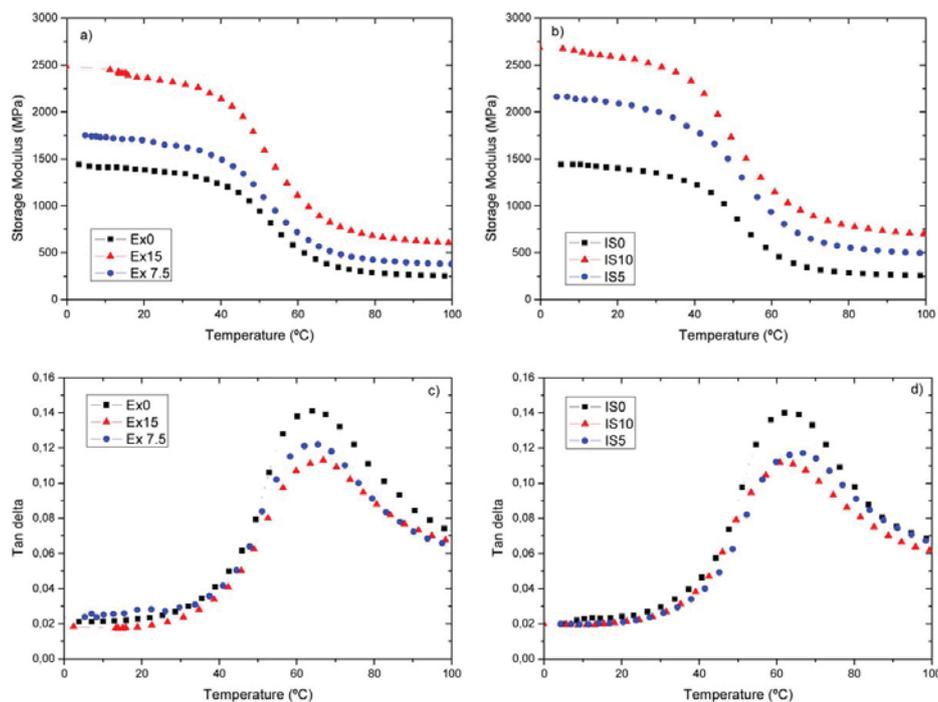


FIG. 6. Storage modulus (a, b) and tan delta (c,d) of the nanocomposites by extrusion process (Ex) and *in situ* polymerization (IS) versus temperature. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

number of sepiolite nanoparticles are concentrated in specific areas (Fig. 3c) of the matrix reducing their effectiveness to transfer the stress during the test. On the other hand, the higher individualization of nanofibers in polymerized nanocomposites improved its alignment during the injection molding. This fact can be observed in SEM micrographs of Fig. 5, where sepiolite in flow direction is represented by the white spots and sepiolite in cross-section by the needle-shapes. Although the images compare nanocomposites with the same final content of sepiolite (5 and 10 wt.%), two differences can be observed between methodologies; on the one side, the nanocomposites obtained via *in situ* showed the abovementioned better individualization of the nanofibers. On the other side, the nanocomposites obtained by the extrusion process presented a higher number of nanoparticles (needle-shapes) in the fracture plane than were presented by the nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. This behavior means poorer alignment of the sepiolite nanoparticles during the injection molding and consequently worse ability to maintain the stiffness at high temperatures during the test.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) has been performed and the curves of storage modulus and tan delta ($\tan \delta$) are presented in Fig. 6. The curves for storage

modulus showed the typical behavior with three differentiated regions: the glassy, the glass-transition and the rubbery region. As expected, the increase of nanoclay content produced an improvement in stiffness independently of the preparation approach. The comparison between methodologies allows observing that the enhancement of stiffness was higher for *in situ* nanocomposites, which is consistent with the results of the tensile test. It is also noteworthy that the enhancement of stiffness not only was presented in the glassy region, but also in the rubbery region. This behavior can be related to the HDT values [16, 43], and the results evidenced that the nanocomposites by *in situ* polymerization presented better stiffness values at high temperatures and consequently higher HDT.

The magnitude of loss factor ($\tan \delta$) is indicative of the polymer system and it indicates the relation between the elastic and viscous phase in a polymeric material [14, 44]. Regardless of the preparation methodology, the $\tan \delta$ peaks decreased with the amount of sepiolite. This phenomenon is produced by the increase of restricted amorphous fraction in the polymeric matrix, which is associated with the rise of nanoclay content [45, 46]. For all the tested materials the $\tan \delta$ peaks appeared at around 64°C and the differences between samples were less than

2°C, which proves that the glass transition temperatures of polymer matrix were not affected by the addition of the sepiolite in the studied range.

CONCLUSIONS

Bio-based polyamide nanocomposites, with initial sepiolite contents ranging from 0 to 15 wt.% were successfully prepared using the two most feasible techniques from the industrial point of view: the melt compounding and *in situ* polymerization. Regardless of the preparation method, the sepiolite was homogeneously dispersed within the polymer matrix and consequently improvements in Young's modulus, tensile strength, and heat-distortion temperature were achieved. It is remarkable that the presence of the nanoclay during the polymerization process, when polymer chains are growing, improves its dispersion in the final nanocomposite. This phenomenon has showed great influence in the mechanical properties of the final materials, allowing better values for nanocomposites obtained by *in situ* polymerization in comparison with those obtained by extrusion process. Besides, the improvements in the stiffness achieved in this study are similar, or even better, to results reported for other bio-based polyamide composites. However, in the aforementioned studies between 30 and 40 wt.% of natural fibers were necessary and consequently a complete loss of the deformation at break in final composites were reported.

The bio-based polyamide/sepiolite nanocomposites presented in this study showed a great balance between stiffness and elongation at break and high level of thermal and chemical resistance. For all these reasons, these nanocomposites provide an important approach to manufacture sustainable materials for technical application in different industrial sectors: automotive (fuel lines and fluid flow), oil and gas (flexible pipes), electrical and electronic (subterranean wires), and additive manufacturing (reinforced material for fused filament fabrication).

REFERENCES

1. L. Shen, J. Haufe and M.K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Final Report PRO-BIP 2009, University of Utrecht.
2. European Bioplastics. <http://www.european-bioplastics.org/> (accessed 20/10/2017)
3. A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, *J. Polym. Environ.*, **10**, 19 (2002).
4. E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, and C. Baley, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 462 (2007).
5. T. Gurunathan, S. Mohanty, and S.K. Nayak, *Composites Part A*, **77**, 1 (2015).
6. M.I. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, Hansen, Munich (1995).
7. S.M. Aharoni, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure And Properties*, Wiley, New Jersey (1997).
8. J.J. Rajesh, J. Bijwe, U.S. Tewari, and B. Venkataraman, *Wear*, **249**, 702 (2001).
9. J. Rajesh, J. Bijwe, and U.S. Tewari, *Wear*, **252**, 769 (2002).
10. B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu, *Polymer*, **43**, 6439 (2002).
11. J. Pagacz, A. Leszczynska, M. Modesti, C. Boaretti, M. Roso, I. Malka, and K. Pielichowski, *Thermochim. Acta*, **612**, 40 (2015).
12. M. Feldmann, and A.K. Bledzki, *Compos. Sci. Technol.*, **100**, 113 (2014).
13. M. Feldmann, H.P. Heim, and J.C. Zarges, *Composites Part A*, **83**, 113 (2016).
14. M. Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, and O.S. Alattas, *Composites Part A*, **43**, 288 (2012).
15. A. Le Duigou, A. Bourmaud, and C. Baley, *Composites Part A*, **85**, 123 (2016).
16. D. Battezzore, O. Salvetti, A. Frache, N. Peduto, A. De Sio, and F. Marino, *Composites Part A*, **81**, 193 (2016).
17. H. Oliver-Ortega, L.A. Granda, F.X. Espinach, M. Delgado-Aguilar, J. Duran, and P. Mutjé, *Eur. Polym. J.*, **84**, 481 (2016).
18. H. Oliver-Ortega, L.A. Granda, F.X. Espinach, J.A. Mendez, F. Julian, and P. Mutjé, *Compos. Sci. Technol.*, **132**, 123 (2016).
19. P. Zierdt, E. Mitzner, A. Gomoll, T. Theumer, and A. Lieske, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 441 (2016).
20. P. Zierdt, T. Theumer, G. Kulkarni, V. Däumlich, J. Klehm, U. Hirsch, and A. Weber, *Sustain. Mater. Technol.*, **6**, 6 (2015).
21. P. Alvarez, A. Retegi, A. Arbelaz, J.M. Kenny, and I. Mondragon, *Polym. Compos.*, **30**, 257 (2009).
22. D. García-López, J.F. Fernández, J.C. Merino, J. Santarén, and J.M. Pastor, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1429 (2010).
23. D. García-López, J.F. Fernández, J.C. Merino, and J.M. Pastor, *Composites Part B*, **45**, 459 (2013).
24. Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, and S. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A*, **271**, 395 (1999).
25. J. Ryu and M. Han, *Compos. Sci. Technol.*, **102**, 169 (2014).
26. H. Peng, W.C. Tjiu, L. Shen, S. Huang, C. He, and T. Liu, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 991 (2009).
27. A. O'Neill, D. Bakirtzis, and D. Dixon, *Eur. Polym. J.*, **59**, 353 (2014).
28. N. Song, J. Yang, P. Ding, S. Tang, and L. Shi, *Composites Part A*, **73**, 322 (2015).
29. X. Li, L. Shao, N. Song, L. Shi, and P. Ding, *Composites Part A*, **88**, 305 (2016).
30. Z. Cai, X. Meng, Y. Han, H. Ye, L. Cui, and Q. Zhou, *Composites Part A*, **69**, 115 (2015).
31. M. Herrero, K. Nuñez, R. Gallego, J.C. Merino, and J.M. Pastor, *Eur. Polym. J.*, **75**, 125 (2016).
32. E. Bilotti, H.R. Fischer, and T. Peijs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1116 (2008).
33. E. Bilotti, R. Zhang, H. Deng, F. Quero, H.R. Fischer, and T. Peijs, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2587 (2009).
34. J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, and I. Jasiuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **393**, 1 (2005).

35. Q. Zhang, Z. Mo, S. Liu, and H. Zhang, *Macromolecules*, **33**, 5999 (2000).
36. A. Salazar, A. Rico, J. Rodríguez, J. Segurado Escudero, R. Seltzer, and F. Martin de la Escalera Cutillas, *Eur. Polym. J.*, **59**, 36 (2014).
37. K. Jariyavidyanont, W. Focke, and R. Androsch, *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 1143 (2016).
38. E. Bilotti, E. Duquesne, H. Deng, R. Zhang, F. Quero, S.N. Georgiades, H.R. Fischer, P. Dubois, and T. Peijs, *Eur. Polym. J.*, **56**, 131 (2014).
39. Z. Wu, C. Zhou, and N. Zhu, *Polym. Test.*, **21**, 479 (2002).
40. C. Fernandez, A. Yebra, M.D. Rubia, F.J. Navas, and P. Alvarez, *Polym. Compos.*, **36**, 2326 (2015).
41. J.L. Thomason, and W.M. Groenewoud, *Composites Part A*, **27**, 555 (1996).
42. C.R. Gore, *Compos. Polym.*, **1**, 280 (1998).
43. M.T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1104 (1979).
44. N. Hameed, P.A. Sreekuma, B. Francis, W. Yang, and S. Thomas, *Composites Part A*, **38**, 2422 (2007).
45. K. Prashantha, H. Schmitt, M.F. Lacrampe, and P. Krawczak, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1859 (2011).
46. F.C. Chiu, and I.N. Huang, *Polym. Test.*, **31**, 953 (2012).

Renewable Nanocomposites for Additive Manufacturing Using Fused Filament Fabrication

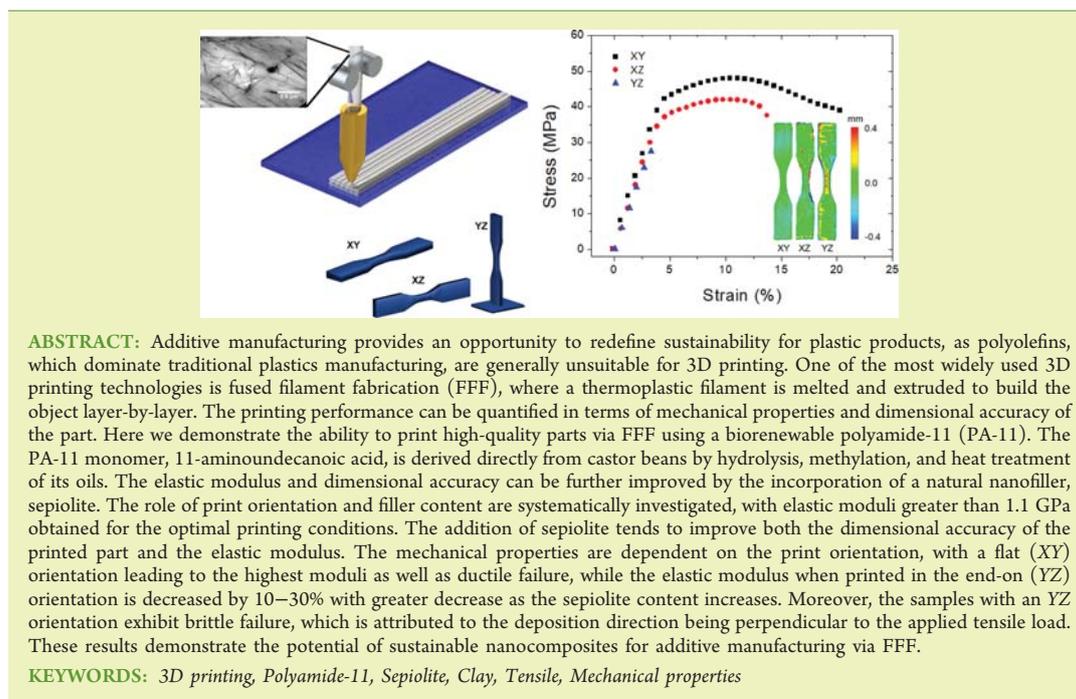
Manuel Herrero,^{†,‡,||} Fang Peng,^{†,||} Karina C. Núñez Carrero,[§] Juan Carlos Merino,^{‡,§} and Bryan D. Vogt^{*,†,||}

[†]Department of Polymer Engineering, University of Akron, 250 S. Forge Street, Akron, Ohio 44325, United States

[‡]Department of Condensed Matter Physics, University of Valladolid, Paseo del Cauce, Valladolid, Spain 47010

[§]Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Plaza Vicente Aleixandre Campos N^o2, Valladolid, Spain 47051

Supporting Information



ABSTRACT: Additive manufacturing provides an opportunity to redefine sustainability for plastic products, as polyolefins, which dominate traditional plastics manufacturing, are generally unsuitable for 3D printing. One of the most widely used 3D printing technologies is fused filament fabrication (FFF), where a thermoplastic filament is melted and extruded to build the object layer-by-layer. The printing performance can be quantified in terms of mechanical properties and dimensional accuracy of the part. Here we demonstrate the ability to print high-quality parts via FFF using a biorenewable polyamide-11 (PA-11). The PA-11 monomer, 11-aminoundecanoic acid, is derived directly from castor beans by hydrolysis, methylation, and heat treatment of its oils. The elastic modulus and dimensional accuracy can be further improved by the incorporation of a natural nanofiller, sepiolite. The role of print orientation and filler content are systematically investigated, with elastic moduli greater than 1.1 GPa obtained for the optimal printing conditions. The addition of sepiolite tends to improve both the dimensional accuracy of the printed part and the elastic modulus. The mechanical properties are dependent on the print orientation, with a flat (XY) orientation leading to the highest moduli as well as ductile failure, while the elastic modulus when printed in the end-on (YZ) orientation is decreased by 10–30% with greater decrease as the sepiolite content increases. Moreover, the samples with an YZ orientation exhibit brittle failure, which is attributed to the deposition direction being perpendicular to the applied tensile load. These results demonstrate the potential of sustainable nanocomposites for additive manufacturing via FFF.

KEYWORDS: 3D printing, Polyamide-11, Sepiolite, Clay, Tensile, Mechanical properties

INTRODUCTION

Additive manufacturing provides new opportunities for the mass customization of parts, decreased energy consumption, and improved materials utilization.^{1,2} One of the most mature technologies is fused filament fabrication (FFF),³ which relies on the extrusion of a thermoplastic filament melt through a nozzle and the selective deposition on a surface to build up a part in a layer-by-layer manner. FFF has been widely used for rapid prototyping^{4,5} but now is beginning to make inroads in the manufacturing of plastic parts.⁶ The two most common polymers used in FFF are poly(acrylonitrile-*co*-butadiene-*co*-styrene) (ABS)⁷ and poly(lactic acid) (PLA),⁸ but these tend

to be limited by their low-operating-temperature ceiling and insufficient mechanical strength for engineering applications.⁹ From a sustainability perspective, PLA provides an additional advantage as it is biorenewable, but the material property shortcomings (such as the low heat deflection temperature of 65 °C) have led researchers to petroleum-based engineering plastics, such as polycarbonate,¹⁰ poly(ether ether ketone),¹¹

Received: June 20, 2018

Revised: July 23, 2018

Published: August 15, 2018

and polyethylenimine,¹² for advancing FFF of engineering plastics into additive manufacturing.

The developments in new materials for FFF are typically driven by a number of factors, including increased functionality,¹³ improved mechanical performance,¹⁴ and increased operating-temperature range.¹¹ In particular, there have been significant efforts in developing biological functionality in 3D-printed parts.¹⁵ These efforts stem from the need for patient specific implants or scaffolds^{16–18} that can be directly printed to the shape for the patient and exhibit functionality that, for example, inhibits immune response or degrades inertly to enable wound healing.¹⁹ Similarly for engineering applications, 3D printable, programmable materials^{20–22} are being developed that are stimuli responsive to enable transformation of the part into a new shape, which is termed 4D printing.²³ Despite the development of these highly functional materials, there is still a need for improvements in the performance of 3D-printed polymers that simply need to maintain their shape during use. In these cases, the performance metrics tend to be a combination of price, elastic modulus, and maximum use temperature. As a result of the relatively high cost of the high-temperature polymers^{11,12} developed for 3D printing, there is an opportunity for alternatives to ABS and PLA that enable higher temperature use while being much more cost-effective than other high-temperature, engineering polymers.

From an efficiency perspective, there has been much interest in additive manufacturing, as it presents the potential to decrease energy use,²⁴ increase utilization efficiency of the material,²⁵ and decrease the total material required for the part through designs incompatible with traditional manufacturing.²⁶ These result in global sustainability savings from 3D printing with dramatic decreases in energy use predicted from life cycle analysis.²⁷ For plastics, there are additional opportunities for enhanced sustainability in 3D printing from reuse of postconsumer plastics (recycling)²⁸ and the use of renewable feedstocks for the raw material.²⁹ For FFF, there have been efforts to strengthen PLA through blending with lignin³⁰ or use of thermomechanical pulp fibers.³¹ Similar composite approaches have been examined using cellulosic nanomaterials to strengthen 3D-printed parts and provide added functionality.³² These composite approaches are attractive, as they provide an additional handle to manipulate the properties of the 3D-printed part through the composition.

In this work, we extend this sustainable nanocomposite approach to a renewable polymer with a higher operating temperature than PLA, polyamide-11 (PA-11), to enable extension of renewable materials to additional engineering applications enabled by these higher temperatures. The PA-11 is derived from castor oil, which leads to this being renewable while also being a commercially viable polymer. Polyamides have been examined for 3D printing with polyamide-12 being the most common polymer for selective laser sintering (SLS)-based 3D printing³³ and commercial grades of PA-11 are available for SLS. However, printing of polyamides in FFF can be challenging due to crystallization that leads to deformation of the structure.³⁴ Polyamide-6 and polyamide-12 have been commercialized by Stratasy as high-performance polymers for fused deposition modeling (FDM), their proprietary version of FFF, but these are commonly used in their professional production tools because of requirements for temperature control to prevent deformation during printing. Here, the change in the repeat unit to PA-11 improves the dimensional accuracy for FFF in comparison to standard unmodified

polyamide-6 as previously reported.³⁴ The commercial PA-11 is synthesized from 11-aminoundecanoic acid, which is derived from the hydrolysis of castor oil and its subsequent methylation. This provides a fully renewable and sustainable polymer source from *Ricinus communis*, castor beans, with large-scale production of castor oil already commercialized for the production of food additives and preservatives.³⁵ The addition of a nanoclay, sepiolite, to the PA-11 provides both nanofiller reinforcement and a route to partially disrupt crystallization of the PA-11. The impact of sepiolite loading on the dimensional accuracy and mechanical properties of FFF-printed parts based on PA-11 is systematically examined as a function of the print orientation. The addition of sepiolite leads to an increase in the elastic modulus of the printed part as well as improved dimensional accuracy. Mechanical properties were anisotropic and dependent on orientation. Notably, the elongation at break as opposed to elastic modulus was most impacted by the print orientation. These results illustrate the promise of biorenewable polymers in 3D printing and how natural fillers can be used to further enhance the properties of the printed parts.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Melt Compounding. The matrix for the filaments was a commercial biopolyamide (PA-11, RilsanBesno, Arkema) that is synthesized from 11-aminohexanoic acid, which is derived from castor oil. A commercial sepiolite (Pangel S), supplied by TOLSA S.A., was used as the nanoclay filler for the PA-11. In order to prepare the nanocomposites, the as-received biopolyamide pellets and sepiolite were dried under vacuum at 80 °C for at least 16 h before processing. The dried materials were fed into a corotating twin-screw extruder, model Leistritz 27 GL ($L/D = 36$), operating with an extrusion temperature profile from 235 to 250 °C and at 150 rpm.³⁶ The composition of the nanocomposite was varied from 0 to 7 wt % sepiolite. In order to ensure the same processing history of all materials, the PA-11 without the sepiolite was also processed in the same manner with the twin-screw extruder. The sepiolite content of the nanocomposites was determined by thermogravimetric analysis (TGA, Mettler Toledo TGA851). The samples were heated from 25 to 900 °C at a heating rate of 10 °C·min⁻¹ in nitrogen atmosphere for the TGA measurements. The TGA curves for the nanocomposites are shown in Figure S1 (Supporting Information, SI). The effect of the sepiolite content on the crystallization of the PA-11 was measured by differential scanning calorimetry (DSC, Mettler Toledo DSC 851e) from 25 to 250 °C at a heating rate of 20 °C·min⁻¹ under nitrogen flow. The prior thermal history of each sample was removed by heating them to 250 °C and quenching to 25 °C. The enthalpy of fusion for the crystalline phase of PA-11 of 189 J·g⁻¹ was used to calculate the crystallinity of the PA-11.³⁷ The DSC heating and cooling curves for the nanocomposites are shown in Figure S2, and a detailed list of the thermal properties of the nanocomposites is provided in Table S1. The dispersion of the sepiolite in the nanocomposite was confirmed by transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-1011HRP) operating at 100 kV. The specimens for TEM were prepared from the nanocomposites at room temperature with RMC PowerTome ultramicrotome using a MicroSTAR Diamond knife.

Preparation of Filaments. All of the nanocomposite materials were dried under vacuum at 80 °C for 16 h prior to filament preparation. The filaments of the biobased polyamide and its nanocomposites were produced using a capillary rheometer (Rosand RH7 advanced) at 200 °C with a die diameter of 3 mm and a length-to-diameter ratio of 10. The PA-11 nanocomposite was extruded at a flow rate of 2.83 cm³/min. The filaments were collected on an 86 mm diameter tube rotating at a constant angular velocity (4 rpm). The first 1 m of the extruded filament was discarded, as the diameter was not stabilized. The average diameter of the filaments was determined

from multiple measurements (20–30) along the entire filament using a caliper. The filament diameter (D) and its standard deviation (σ) are shown in Table 1 as a function of sepiolite content. The

Table 1. Diameter of the Filaments Fabricated of the PA-11 Nanocomposites

sepiolite (wt %)	D (mm)	σ (mm)
0	1.65	0.08
1.2	1.66	0.07
2.9	1.70	0.05
7.3	1.71	0.05

nomenclature for the nanocomposites used henceforth is NC- X , where NC stands for nanocomposite, and X is the weight percentage of sepiolite in the PA-11 matrix rounded to the nearest integer.

3D Printing of Sustainable Nanocomposites. After drying for 16 h in a vacuum oven, the filaments of the neat biopolyamide and its nanocomposites were printed using a customized Cartesio W09 3D printer. Both the extruder (hot end) and the print-bed were modified to enable higher operating temperatures as described previously.²² The print-bed was covered with a layer of polyimide tape for improved adhesion of the printed part. In order to select the printing conditions (extrusion and bed temperature) for the nanocomposites, the conditions were optimized for the neat PA-11 using a design of experiments approach as discussed in the SI. The statistical approaches to the data analysis are also included in the SI. The optimization of print conditions can be elucidated from Figure S3. From these studies, the following print conditions were used in all cases to examine the influence of the sepiolite on the properties of 3D-printed parts: extrusion temperature (280 °C), bed temperature (150 °C), printing velocity (10 mm/s), raster angle (0°/90°), raster dimension (0.21 mm thick and 0.42 mm wide), and infill density (100%). Tensile specimens (ASTM 638 Type V, with 3 mm thickness) were printed in three different spatial orientations: flat (XY), edge-on (XZ), and end-on (YZ) as illustrated in Figure S4. Support structures were required for both the XZ and YZ orientations to ensure that the specimen could be printed. For the XZ direction, support material was included in the gauge section. The support structures were printed with a 1 mm gap between adjacent raster for easy removal. For printing in YZ direction, a 2 mm thick base was printed at the bottom of the tensile bar to prevent vibrations during printing from deforming the specimen (Figure S4c). The support materials were mechanically removed from the printed part without damaging the specimen structures.

In order to better assess the printability of the nanocomposites, a triangular bar (see Figure S5) was printed with the point of the triangle on the print-bed to examine the bending deformation of the object during printing. These specimens were printed as a function of the composition of the nanocomposite. This specimen geometry has previously been used to assess residual stress in FFF-printed objects.¹⁴

Dimensional Accuracy of the Printed Parts. The shape of the printed parts was quantified using an ATOS Core 200 3D Scanner. The shape was reconstructed using ATOM Hotfix 6 software to provide a direct comparison between the obtained shape and the digital design through GOM Inspect 2017 software. This comparison yielded a color map of the deviation from the input CAD file for easy visualization of the dimensional accuracy. To obtain insight into the internal structure of the 3D-printed part, an X-ray MicroCT scanner (Bruker Skyscan1172) operating at 50 kV/200 μ A without a filter was used to interrogate the specimens. X-ray projections were recorded at 0.4° rotational steps over 180° of rotation. NRecon software was used to reconstruct the cross section images, which were imported into Skyscan CT Analyzer (V1.1) to construct the full 3D images. The porosities of the scanned specimens were obtained by integration of void area in each cross section using the Skyscan CT Analyzer (V1.1) software. The average porosity was obtained from the analysis of multiple images.

Mechanical Properties and Failure Analysis. Tensile properties were measured at room temperature with an Instron Model 5567 (1 kN load cell) at 10 mm min⁻¹ following ASTM D638 procedures. For each composition and print condition, three specimens were tested, and the mean values of the mechanical properties were reported along with the standard deviation in the properties. Field emission scanning electron microscopy (SEM, JEOL-7401) was used to further assess the fracture surface of the objects after tensile tests. Before the SEM imaging, the samples were sputter-coated with silver to provide electrical conductivity to prevent charging of the sample during imaging.

RESULTS AND DISCUSSION

Successful commercial integration of sustainable polymers into the additive manufacturing supply chain requires that the materials are readily available and low cost while exhibiting desired thermal and mechanical properties. With these considerations, polyamide derived from castor oil has the potential to deliver on all of these aspects. Castor oil is low cost and readily available,³⁵ which has led Arkema to commercialize this biobased polyamide (PA-11). Polyamides provide high-performance parts with SLS,³³ so successful printing with FFF should also provide performance that exceeds the two most common FFF polymers: ABS and PLA in terms of both mechanical properties and maximum operating temperature (because of the high melting temperature of PA-11 193 °C, see Table S1). Figure 1a illustrates that the sepiolite nanofibers are

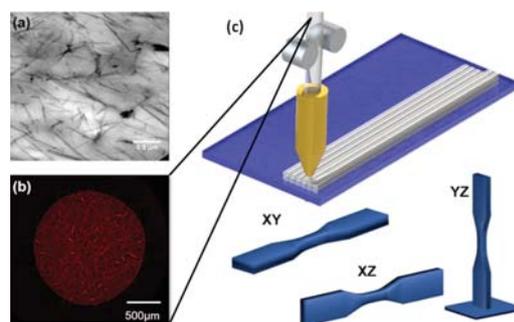


Figure 1. (a) TEM micrograph of the PA-11/sepiolite (NC-7) nanocomposite after twin-screw extrusion. (b) MicroCT cross section image illustrates that the sepiolite is uniformly distributed within the fabricated filaments. (c) Schematic of the FFF printing process and the three orientations for the printed tensile bars.

uniformly dispersed in the PA-11 matrix by twin-screw extrusion. This demonstrates the compatibility between the PA-11 and sepiolite. The favorable enthalpy associated with hydrogen bonding between the amides on the PA-11 and the surface hydroxyls of sepiolite promotes this compatibility and dispersion.³⁶ The PA-11 and its nanocomposites with sepiolite were fabricated into filaments. Figure 1b shows a cross section of a filament with 7% sepiolite from microCT imaging. This cross section demonstrates that the sepiolite is uniformly distributed in the filament fabricated using a capillary rheometer. These filaments were used to print objects via fused filament fabrication (FFF) as shown in Figure 1c. The filaments were drawn into the hot end of the printer by pinch rollers and subsequently melted to extrude onto the build platform. Tensile bars were printed in three orientations, as shown in Figure 1, to understand the anisotropy of the

mechanical properties that develop through the 3D printing process.

Optimization of the Printing Parameters for Polyamide-11. The processing conditions significantly impact the quality of the printed part when using FFF. The most critical process parameters are associated with temperature as these parameters control how the printed part solidifies and is particularly important for semicrystalline materials, such as the castor-oil-derived PA-11 examined here. To determine the optimal temperatures for 3D printing of PA-11, a design of experiments with two levels of extrusion temperature (T_{ext}), where A = 250 °C and B = 280 °C, and three levels of bed (platform) temperature (T_{bed}), where 1 = 90 °C, 2 = 120 °C, and 3 = 150 °C, was conducted as described in the SI. Figure 2

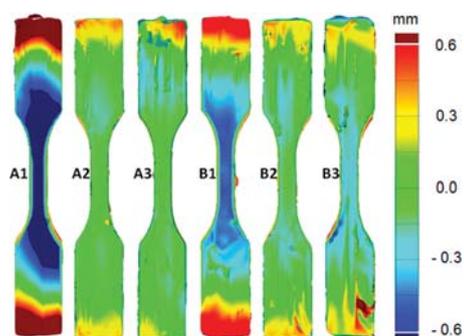


Figure 2. Heat maps associated with the top surface of the printed tensile bars under different conditions. The color scale corresponds to dimensional deviation from the digital design with 0 corresponding to a perfect match to the CAD design.

illustrates the quality of tensile bars printed in *XY* orientation at different T_{ext} and T_{bed} . The heat maps represent the dimensional deviation from the CAD design for the tensile bars with green representing excellent dimensional accuracy. When the bed temperature is only 90 °C for samples A1 and B1, significant distortion of the sample occurs during the print because of rapid crystallization of the PA-11. This is consistent with the large distortion previously reported for unmodified Nylon-6 printed by FFF, where the stresses developed due to volume contraction on crystallization, leading to deformation of the desired printed structure.³⁴ At higher bed temperatures, the dimensional accuracy is significantly improved for the PA-11. Figure S6 illustrates the distortions in the printed tensile bars in other directions. From an examination of the dimensional accuracy, it was found that at least 120 °C for the build platform was necessary to effectively print the PA-11 with reasonable dimensional accuracy.

In addition to dimensional accuracy, the DOE is also applied to optimize the printing parameters for mechanical properties of the printed parts and is commonly used when considering FFF printing of different thermoplastics.³⁸ Similar to the poor performance in dimensional accuracy, the low T_{bed} leads to generally inferior elastic modulus and tensile strength. These mechanical properties are maximized when the $T_{\text{bed}} = 150$ °C and the $T_{\text{ext}} = 280$ °C as shown in Figure S7.

In order to better explain why these print processing parameters are desired, the structure of the printed parts was examined in more detail using X-ray tomography as shown in

Figure 3. For the sample with low mechanical strength ($T_{\text{ext}} = 250$ °C, $T_{\text{bed}} = 90$ °C), the remnants of the original filament

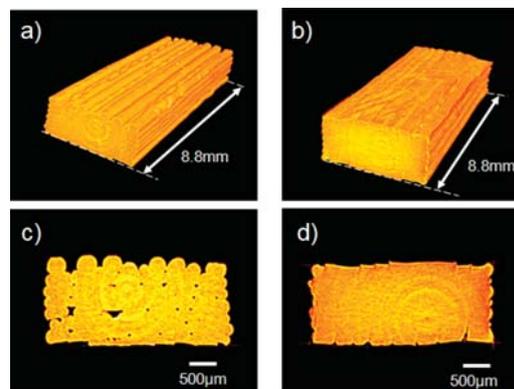


Figure 3. MicroCT images of printed PA-11 specimens with 3D view for (a) $T_{\text{ext}} = 250$ °C, $T_{\text{bed}} = 90$ °C (A1) and (b) $T_{\text{ext}} = 280$ °C, $T_{\text{bed}} = 150$ °C (B3). The differences in the defect density for the specimens printed under these conditions are readily observed from the cross section of (c) A1 and (d) B3 from analysis of the microCT images.

remain in the printed structure as shown in Figure 3a. In this case, the lines of the extruded filaments can be seen in the top layer as well as the undulations of the previously printed layer that is oriented perpendicular to the top layer. When the temperatures are increased ($T_{\text{ext}} = 280$ °C, $T_{\text{bed}} = 150$ °C), the top layer is more flattened, although seams between layers can still be observed as shown in Figure 3b.

More telling is the cross section examination of the interior of the printed parts. Prior work has demonstrated X-ray tomography as a powerful tool to assess porosity in 3D-printed parts.^{34,39} When low temperatures are used in the print process, there are many voids clearly present in the sample (Figure 3c). These voids will decrease the modulus of the material as well as introduce defects for cracks to propagate to provide brittle failure. Examination of the whole scanned section of the tensile bars, in this case, yields a void fraction of 0.544% for the $T_{\text{ext}} = 250$ °C, $T_{\text{bed}} = 90$ °C conditions. These voids are likely responsible for the low mechanical properties at these print conditions for the PA-11. Conversely, the specimen printed at higher temperatures exhibits very few voids (Figure 3d) with a void fraction of only 0.033%. As a result of the combination of good dimensional accuracy and mechanical properties obtained from printing PA-11 at $T_{\text{ext}} = 280$ °C and $T_{\text{bed}} = 150$ °C, these print conditions were the selected to examine the influence of the addition of sepiolite to the PA-11 on the performance of the nanocomposites in FFF 3D printing.

Sepiolite/Biopolyamide Nanocomposites. According to the results of DOE discussed above, $T_{\text{ext}} = 280$ °C and $T_{\text{bed}} = 150$ °C were selected as the 3D-printing conditions for the sepiolite nanocomposites. To understand the effect of print orientation, specimens of the same shape (tensile bars) were fabricated in three different orientations (*XY*, *XZ*, *YZ*). Although the addition of the sepiolite will impact the rheological properties of the PA-11, these changes do not appear to dominate the factors that impact the printability of the filaments, as tensile bars can be printed under the same processing conditions irrespective of sepiolite content (Figure

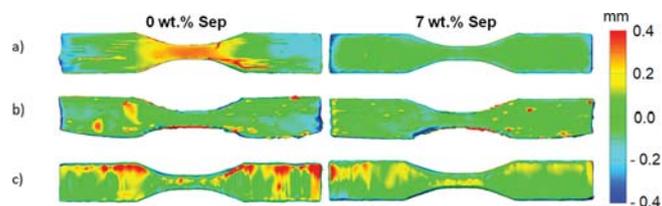


Figure 4. Heat maps from 3D scanner images of the PA-11 (left side) and NC-7 (right side) tensile bars. The specimens were printed in different orientations: (a) XY, (b) XZ, and (c) YZ.

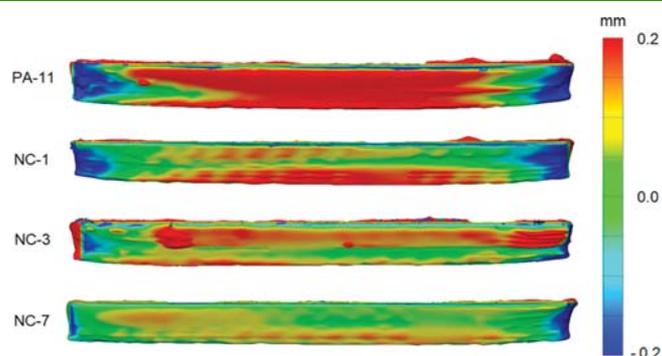


Figure 5. Heat maps from 3D scanner images demonstrating the influence of sepiolite content on warpage deformation. Increasing the sepiolite concentration decreases the deviation from the CAD design.

S8) without degradation in the part quality. This behavior is attributed to the large shear rates associated with 3D printing to minimize the flow differences associated with the addition of sepiolite; prior rheological characterization of nylon-6 filled with microfibrinous fillers found that the viscosity was only modestly increased at high shear rates,⁴⁰ and we believe that a similar behavior is occurring for these nanocomposites. Additionally, the amount of polymer extruded is dependent on the feed rate of the filament into the hot end. As the pinch rollers control the feed rate, flow rate differences would only be expected in the case of a critical pressure drop that tends to lead to buckling or slip of the filament.⁴¹ The moderate increase of back pressure during the extrusion because of the concentration dependence of the viscosity will be compensated by the higher load applied to the filaments from the feed. Figure 4 shows the 3D scanner images used to determine the dimensional accuracy of the bars printed in different orientations for PA-11 and NC-7. The dimensional accuracy of the tensile bars printed in the XY (Figure 4a) orientation is significantly impacted by the addition of sepiolite. Without any filler, the sample is bowed in the middle as evidenced by the orange color in the neck region, while the tensile bar printed using NC-7 in the XY orientation more faithfully replicates the CAD design. Although the color map of the face of the tensile bar does not indicate large deviations in the printed part from the model in the XZ direction (Figure 4b), careful examination of the image for both PA-11 and NC-7 specimens illustrate a similar bowing of the tensile bars. In these cases, the ends of the tensile bar appear to be missing some material at the bottom from this bowing. To explain this structure for the XZ specimens and the bowing for the PA-11 XY specimen, warp deformation⁴² that is associated with accumulating residual

thermal stress during 3D printing must be considered. FFF is a highly anisotropic extrusion process, in which the extruded filament is oriented along the deposition direction, and the final shape is built up in a layer-by-layer fashion. As the extruded melt filament cools and crystallizes, it undergoes a rapid density increase. The in-plane shrinkage of the extruded crystallizing filament is often confined by the surrounding solidified PA-11 or earlier deposited section of the filament, which has crystallized.⁴² Inhibition of the volume change on crystallization results in thermal stress that can build up along the printed filament. Warp deformation occurs when this accumulated thermal stress exceeds the adhesion to the print-bed, which causes the printed part to partially delaminate from the print-bed. Specimens printed in the XZ orientation are built by a large number of filaments deposited along the longitudinal axis of the specimen and thus are more susceptible to residual stress-induced warpage as compared to those printed in YZ orientation (Figure 4c). The warp deformation is more severe for the samples printed in the XZ direction than for the samples printed in the XY direction. For the XY printing orientation, all layers are close to the bed, which is only slightly below the crystallization temperature (T_c) of the PA-11 (Figure S2). This small temperature difference between T_c and T_{bed} may partially mitigate the local stresses from the density change, as crystallization is slow. In addition, the adhesion with the bed is better because of the larger contact area for the XY orientation, which helps the part to remain flatter during printing. For the YZ orientation, the sample is progressively printed further from the heated bed, which leads to differences in the dimensions of the grip section of the tensile bars (Figure 4c). The part is slightly more distorted when printed far from the bed, which is attributed to the

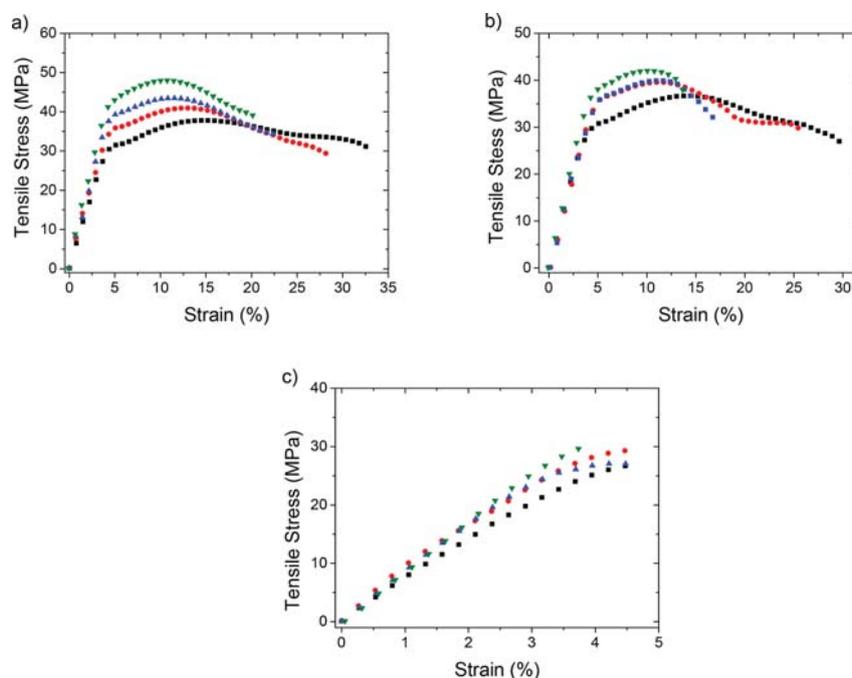


Figure 6. Stress–strain curves of the nanocomposites printed in (a) XY, (b) XZ and (c) YZ orientations for (black square) PA-11, (red circle) NC-1, (blue triangle) NC-3, and (green upside-down triangle) NC-7.

thermal gradient (cooler temperatures far from the bed) and faster crystallization.

Figure S8 illustrates the distortions in the printed tensile bar for the nanocomposites reinforced with different amounts of sepiolite. Inclusion of sepiolite inhibits the molecular chain mobility of the PA-11³⁶ and also decreases the crystallinity of the PA-11 (Figure S2), which will likely influence the dimensional stability of 3D-printed parts. To study the effect of sepiolite on the warp deformation during 3D printing, triangular bars (Figure S5) with varying sepiolite content were printed. This geometry is used to more rigorously test the warpage resistance during the 3D-printing process; this part is particularly susceptible to warpage deformation because of its small contact area with the print-bed. As shown in Figure 5, increasing the sepiolite content leads to less warping deformation in the 3D-printed part. As the addition of sepiolite marginally decreases the crystallinity of PA-11 from 24.9% without sepiolite to 22.5% with 7 wt % sepiolite, the nanocomposites could slightly decrease the density change in the part during crystallization of the PA-11. Moreover, the addition of small quantities of sepiolite into poly(ether imide) has been reported to significantly decrease the coefficient of thermal expansion (CTE)⁴³ along with increasing the stiffness of the nanocomposite. The fibril fillers orient along the flow during extrusion,⁴⁴ so the oriented sepiolite fibers should provide added stiffness along the printing direction to provide resistance to thermal stress-induced deformation.

Figure 6 illustrates representative stress–strain curves from tensile tests of the 3D-printed samples of the nanocomposites with all of the tensile data available in Figures S9–S11. As widely reported for nanocomposites,^{45–47} the presence of

sepiolite within the polymer matrix increases the stiffness and decreases the elongation at break relative to the neat polymer (PA-11) for the 3D-printed parts. This behavior can be clearly observed for the XY (Figure 6a) and the XZ (Figure 6b) orientations, where an increase in the sepiolite content increases the ultimate tensile strength but simultaneously decreases the elongation at failure. In both of these orientations, the samples yield prior to failure irrespective of the sepiolite concentration. However, for the samples printed in the YZ orientation, the stress–strain curves do not exhibit any signatures of ductility during tensile deformation (Figure 6c). In this orientation, the specimens all fail at less than 5% strain; this is characteristic of the poor mechanical performance generally observed for the YZ orientation with FFF processing.⁴⁸ This is due to the orientation of the continuous printed filament relative to the applied stress direction. The filament is printed perpendicular to the tensile force in the YZ orientation, which leads to the mechanical properties being defined completely by the weld interfaces between subsequently deposited filament layers. The diffusion of polymer chains across these interfaces is limited,⁴⁹ which leads to weakness in the printed part that is prone to brittle failure.

In order to better demonstrate the changes in the tensile properties with print orientation and sepiolite content, Figure 7 illustrates how the tensile modulus, the ultimate tensile strength, and the elongation at break depend on the sepiolite content. The addition of 7 wt % sepiolite (NC-7) increases the tensile modulus (Figure 7a) by 56% for the XY orientation, 28% for the XZ orientation, and 20% for the YZ orientation as compared to that for the neat PA-11. This indicates that the filler is effective at increasing the stiffness, but the effect is

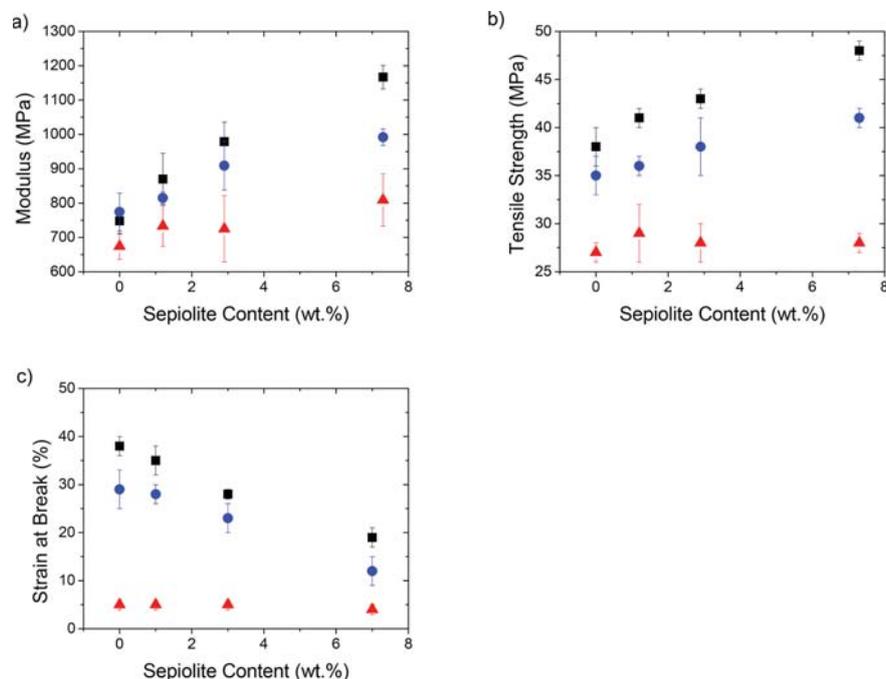


Figure 7. Influence of sepiolite content on the mechanical properties of 3D-printed parts in (black square) XY, (blue circle) XZ, and (red triangle) YZ orientations in terms of (a) elastic modulus, (b) tensile strength, and (c) elongation at break of the nanocomposites. The error bars represent the standard deviation in properties from the measurements in triplicate.

dependent on the orientation. This can be attributed to the alignment of the sepiolite⁴³ during the printing process. For the YZ orientation, the alignment is expected to be predominately perpendicular to the applied strain, and the anisotropic filler is not as effective at carrying the load in this orientation, so the improvement is the least in this print orientation. Conversely, the filament is deposited more than 50% of the time in the direction associated with the applied strain for the XY orientation. The printed border around that sample is also effectively aligned in this direction, which is expected to provide enhanced ability for the sepiolite to carry more of the load. This is consistent with the largest improvement in the elastic modulus with the addition of sepiolite in the XY orientation. However, the moduli of these nanocomposites were in general about 30–40% less than that reported for injection molded analogues.³⁶ This decreased elastic modulus for parts printed with FFF is commonly found^{31,50} and generally attributed to voids in the parts (Figure 3).

A similar behavior is observed for the effect of sepiolite on the tensile strength (Figure 7b). In this case, NC-7 exhibits an increase of 26% for the XY orientation and 17% for the XZ orientation in comparison to the tensile strength for PA-11, but no statistical improvement in tensile strength is observed for the YZ orientation. The relative improvements in tensile strength can also be attributed to the alignment of the sepiolite during the printing process with the specimens with more sepiolite aligned parallel with the direction leading to a greater improvement in tensile strength. When comparing the FFF-printed specimens to analogous nanodeformation composites

produced by injection molding (see Table S5 for their properties),³⁶ the decrease in the tensile strength is less than that found for the modulus, with only 10% decrease in tensile strength for the FFF-printed specimens. Unlike elastic moduli and tensile strength, a negative correlation between the sepiolite content and the elongation at break was observed for the XY and XZ orientations as shown in Figure 7c. This decrease in the elongation at break with the addition of sepiolite is consistent with a prior report for injection molded nanocomposites.⁴⁷ For the YZ orientation similar to the tensile strength, there is no statistical change in the elongation at break with sepiolite content. In the YZ orientation, the stretching direction in tensile test is normal to the layer interfaces. Because of the weak interfacial strength between each layer, the samples printed in the YZ orientation exhibit a much lower modulus, strength, and strain at break than those printed in other orientations. Although the mechanical properties of the 3D-printed PA-11 and its nanocomposite do not meet those of the injection molded materials, these 3D-printed materials tend to exhibit better mechanical properties than many previously reported 3D-printed polymers.^{31,50}

To better understand the tensile behavior of the printed specimens, the fracture surfaces were analyzed by SEM as shown in Figure 8. As expected, the SEM images for tensile bars printed in the XY (Figure 8a) and the XZ (Figure 8b) orientations presented similar fracture surfaces that are consistent with necking, as multiple layers were extruded in the direction of the applied load. The fracture surface for PA-11 was smooth, which is consistent with expectations for a homogeneous material,^{48,51} while the inclusion of sepiolite

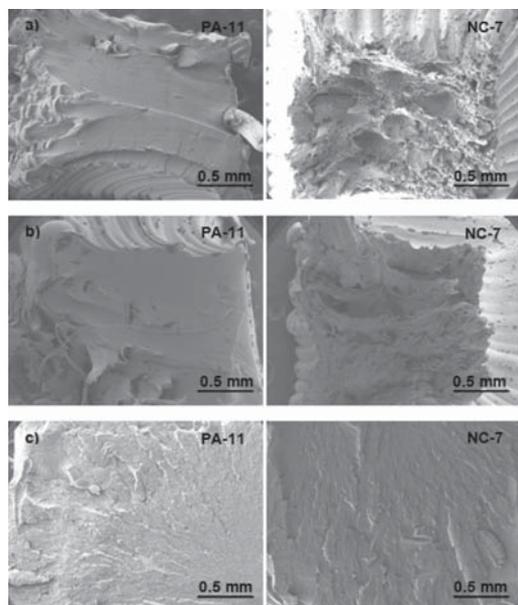


Figure 8. SEM micrographs of the fracture surfaces of PA-11 (left side) and NC-7 (right side) that are printed in the (a) XY, (b) XZ, and (c) YZ orientations.

leads to extensive plastic fibrillation of the biopolyamide (see Figure S12). This type of failure surface is a characteristic feature of well-dispersed nanocomposites.⁵² Here the sepiolite acts as a “stress concentrator” that leads to improved stiffness but also facilitates the formation of microvoids because of the delamination at the interface between polymer and clay.⁵¹ In contrast to the ductile fracture that is observed in XY and XZ orientations, all of the tensile bars printed in YZ exhibit brittle fracture as the chains at the interfaces between adjacent printed layers are not well-integrated because of limited chain diffusion. In this case, the SEM images (Figure 8c) show a relatively flat fracture surface that is associated with the initiation of the crack at the weak interface between printed layers.⁵³

CONCLUSIONS

In this work, the 3D printing of a biorenewable polymer and its nanocomposites based on natural clay (sepiolite) is demonstrated using FFF. Despite the crystallinity of the PA-11, the dimensional accuracy and mechanical properties of the PA-11 are competitive with most reports for FFF materials when printed at high T_{ext} and high T_{bed} . The addition of sepiolite nanofibers acts to both increase the mechanical strength and elastic modulus of the 3D-printed samples and reduce the warp deformation to improve the dimensional accuracy. The higher potential operating temperature for the parts from PA-11 and its nanocomposites in comparison to common FFF polymers, such as PLA and ABS, opens new potential opportunities for this biorenewable feedstock. Moreover, the improvements in mechanical properties and dimensional accuracy with the addition of sepiolite makes these nanocomposites an ideal

renewable material or high-performance 3D printing using FFF.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02919.

Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of the nanocomposites, discussion of the optimization of printing conditions for the PA-11, schemes of the printed tensile samples with different spatial orientations and the specimen used to assess residual stress, 3D scanner images of the printed samples for printing parameter optimization and the nanocomposites with different sepiolite contents, tensile curves of all of the printed specimens, mechanical properties of PA-11/sepiolite nanocomposites obtained from injection molding, additional SEM images of the fracture surface of nanocomposites (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: vogt@uakron.edu.

ORCID

Bryan D. Vogt: 0000-0003-1916-7145

Author Contributions

M.H. and F.P. contributed equally. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Ministerio de Economía y Competitividad—Spain through project MAT2014-57337-C2-R. The authors thank Adam Woods, Piljae Joo, and Dr. Eric J. Amis for assistance with the 3D scanning of the printed parts.

REFERENCES

- (1) Choudhuri, A.; Wicker, R. Energy engineering with frontier additive manufacturing. *Aerospace America* **2015**, *53* (11), 59–59.
- (2) Gao, W.; Zhang, Y. B.; Ramanujan, D.; Ramani, K.; Chen, Y.; Williams, C. B.; Wang, C. C. L.; Shin, Y. C.; Zhang, S.; Zavattieri, P. D. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Comput.-Aided Des.* **2015**, *69*, 65–89.
- (3) Turner, B. N.; Strong, R.; Gold, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping J.* **2014**, *20* (3), 192–204.
- (4) Anitha, R.; Arunachalam, S.; Radhakrishnan, P. Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modelling. *J. Mater. Process. Technol.* **2001**, *118* (1), 385–388.
- (5) Tarabanis, K. A. Path planning in the Proteus rapid prototyping system. *Rapid Prototyping J.* **2001**, *7* (5), 241–252.
- (6) Wohlers Associates. *Wohlers Report 2015: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report*; 2015.
- (7) Lee, B. H.; Abdullah, J.; Khan, Z. A. Optimization of rapid prototyping parameters for production of flexible ABS object. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *169* (1), 54–61.

- (8) Shaffer, S.; Yang, K. J.; Vargas, J.; Di Prima, M. A.; Voit, W. On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation. *Polymer* **2014**, *55* (23), 5969–5979.
- (9) Sood, A. K.; Ohdar, R. K.; Mahapatra, S. S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Mater. Eng.* **2010**, *31* (1), 287–295.
- (10) Domingo-Espin, M.; Puigoriol-Forcada, J. M.; Garcia-Granada, A. A.; Lluma, J.; Borros, S.; Reyes, G. Mechanical property characterization and simulation of fused deposition modeling Polycarbonate parts. *Mater. Des.* **2015**, *83*, 670–677.
- (11) Wu, W. Z.; Geng, P.; Li, G. W.; Zhao, D.; Zhang, H. B.; Zhao, J. Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS. *Materials* **2015**, *8* (9), 5834–5846.
- (12) Cicala, G.; Ognibene, G.; Portuesi, S.; Blanco, I.; Rapisarda, M.; Pergolizzi, E.; Recca, G. Comparison of Uitem 9085 Used in Fused Deposition Modelling (FDM) with Polytherimide Blends. *Materials* **2018**, *11* (2), 285.
- (13) Ge, Q.; Qi, H. J.; Dunn, M. L. Active materials by four-dimension printing. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (13), 131901.
- (14) Peng, F.; Zhao, Z.; Xia, X.; Cakmak, M.; Vogt, B. D. Enhanced Impact Resistance of Three-Dimensional-Printed Parts with Structured Filaments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (18), 16087–16094.
- (15) Kang, H. W.; Lee, S. J.; Ko, I. K.; Kengla, C.; Yoo, J. J.; Atala, A. A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity. *Nat. Biotechnol.* **2016**, *34* (3), 312–319.
- (16) Hsieh, T. Y.; Dedhia, R.; Cervenka, B.; Tollefson, T. T. 3D Printing: current use in facial plastic and reconstructive surgery. *Curr. Opin. Otolaryngology Head Neck Surg.* **2017**, *25* (4), 291–299.
- (17) Jacobs, C. A.; Lin, A. Y. A New Classification of Three-Dimensional Printing Technologies: Systematic Review of Three-Dimensional Printing for Patient-Specific Craniomaxillofacial Surgery. *Plast. Reconstr. Surg.* **2017**, *139* (5), 1211–1220.
- (18) Nyberg, E. L.; Farris, A. L.; Hung, B.; Dias, M.; Garcia, J. R.; Dorafshar, A. H.; Grayson, W. L. 3D-Printing Technologies for Craniofacial Rehabilitation, Reconstruction, and Regeneration. *Ann. Biomed. Eng.* **2017**, *45* (1), 45–57.
- (19) Yu, J. Y.; Xu, Y. Y.; Li, S.; Seifert, G. V.; Becker, M. L. Three-Dimensional Printing of Nano Hydroxyapatite/Poly(ester urea) Composite Scaffolds with Enhanced Bioactivity. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (12), 4171–4183.
- (20) Ge, Q.; Dunn, C. K.; Qi, H. J.; Dunn, M. L. Active origami by 4D printing. *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23* (9), 094007.
- (21) Mao, Y. Q.; Ding, Z.; Yuan, C.; Ai, S. G.; Isakov, M.; Wu, J. T.; Wang, T. J.; Dunn, M. L.; Qi, H. J. 3D Printed Reversible Shape Changing Components with Stimuli Responsive Materials. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24761.
- (22) Zhao, Z. Y.; Peng, F.; Cavicchi, K. A.; Cakmak, M.; Weiss, R. A.; Vogt, B. D. Three-Dimensional Printed Shape Memory Objects Based on an Olefin Ionomer of Zinc-Neutralized Poly(ethylene-co-methacrylic acid). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (32), 27239–27249.
- (23) Tibbitts, S. 4D Printing: Multi-Material Shape Change. *Architectural Des.* **2014**, *84* (1), 116–121.
- (24) Biswas, K.; Rose, J.; Eikevik, L.; Guerguis, M.; Enquist, P.; Lee, B.; Love, L.; Green, J.; Jackson, R. Additive Manufacturing Integrated Energy-Enabling Innovative Solutions for Buildings of the Future. *J. Sol. Energy Eng.* **2017**, *139* (1), 015001.
- (25) Farahani, R. D.; Dube, M.; Therriault, D. Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (28), 5794–5821.
- (26) Compton, B. G.; Lewis, J. A. 3D-Printing of Lightweight Cellular Composites. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (34), 5930–5935.
- (27) Gebler, M.; Schoot Uiterkamp, A.; Visser, C. A global sustainability perspective on 3D printing technologies. *Energy Policy* **2014**, *74*, 158–167.
- (28) Stoof, D.; Pickering, K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. *Composites, Part B* **2018**, *135*, 110–118.
- (29) Voet, V. S. D.; Strating, T.; Schnelting, G. H. M.; Dijkstra, P.; Tietema, M.; Xu, J.; Woortman, A. J. J.; Loos, K.; Jager, J.; Folkersma, R. Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. *ACS Omega* **2018**, *3* (2), 1403–1408.
- (30) Gkartzou, E.; Koumoulos, E. P.; Charitidis, C. A. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manuf. Rev.* **2017**, *4*, 1.
- (31) Filgueira, D.; Holmen, S.; Melbo, J. K.; Moldes, D.; Echtermeyer, A. T.; Chinga-Carrasco, G. Enzymatic-Assisted Modification of Thermomechanical Pulp Fibers To Improve the Interfacial Adhesion with Poly(lactic acid) for 3D Printing. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (10), 9338–9346.
- (32) Siqueira, G.; Kokkinis, D.; Libanori, R.; Hausmann, M. K.; Gladman, A. S.; Neels, A.; Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Lewis, J. A.; Studart, A. R. Cellulose Nanocrystal Inks for 3D Printing of Textured Cellular Architectures. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (12), 1604619.
- (33) Yan, C.; Hao, L.; Xu, L.; Shi, Y. Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71* (16), 1834–1841.
- (34) Jia, Y.; He, H.; Peng, X.; Meng, S.; Chen, J.; Geng, Y. Preparation of a new filament based on polyamide-6 for three-dimensional printing. *Polym. Eng. Sci.* **2017**, *57* (12), 1322–1328.
- (35) Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (1), 10–30.
- (36) Herrero, M.; Asensio, M.; Nuñez, K.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. Morphological, thermal and mechanical behavior of Polyamide11/ Sepiolite bio-nanocomposites prepared by melt compounding and in situ polymerization. *Polym. Compos.* **2018**, In Press.
- (37) Zhang, Q.; Mo, Z.; Liu, S.; Zhang, H. Influence of Annealing on Structure of Nylon 11. *Macromolecules* **2000**, *33* (16), 5999–6005.
- (38) Mohamed, O. A.; Masood, S. H.; Bhowmik, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Adv. Mater.* **2015**, *3* (1), 42–53.
- (39) Markl, D.; Zeitler, J. A.; Rasch, C.; Michaelsen, M. H.; Mullertz, A.; Rantanen, J.; Rades, T.; Botker, J. Analysis of 3D Prints by X-ray Computed Microtomography and Terahertz Pulsed Imaging. *Pharm. Res.* **2017**, *34* (5), 1037–1052.
- (40) Tanaka, H.; Watanabe, K. Shear Viscosity of Nylon 6 Melts Reinforced with Microfibrous Calcium Hydrate. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39* (5), 817–824.
- (41) Venkataraman, N.; Rangarajan, S.; Matthewson, M. J.; Harper, B.; Safari, A.; Danforth, S. C.; Wu, G.; Langrana, N.; Guerci, S.; Yardimci, A. Feedstock material property-process relationships in fused deposition of ceramics (FDC). *Rapid Prototyping J.* **2000**, *6* (4), 244–253.
- (42) Wang, T.-M.; Xi, J.-T.; Jin, Y. A model research for prototype warp deformation in the FDM process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2007**, *33* (11), 1097.
- (43) Tabatabaei-Yazdi, Z.; Mehdi-pour-Ataei, S. Poly(ether-imide) and related sepiolite nanocomposites: investigation of physical, thermal, and mechanical properties. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26* (4), 308–314.
- (44) Tekinalp, H. L.; Kunc, V.; Velez-Garcia, G. M.; Duty, C. E.; Love, L. J.; Naskar, A. K.; Blue, C. A.; Ozcan, S. Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *105*, 144–150.
- (45) Bilotti, E.; Duquesne, E.; Deng, H.; Zhang, R.; Quero, F.; Georgiades, S. N.; Fischer, H. R.; Dubois, P.; Peijs, T. In situ polymerised polyamide 6/sepiolite nanocomposites: Effect of different interphases. *Eur. Polym. J.* **2014**, *56*, 131–139.
- (46) Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng., R* **2000**, *28* (1), 1–63.
- (47) Herrero, M.; Nuñez, K.; Gallego, R.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites

for injection moulding applications. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *162*, 129–137.

(48) Torrado Perez, A. R.; Roberson, D. A.; Wicker, R. B. Fracture Surface Analysis of 3D-Printed Tensile Specimens of Novel ABS-Based Materials. *J. Failure Analysis Prevention* **2014**, *14* (3), 343–353.

(49) McLroy, C.; Olmsted, P. D. Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive manufacturing. *Polymer* **2017**, *123*, 376–391.

(50) Dawoud, M.; Taha, I.; Ebeid, S. J. Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques. *J. Manuf. Processes* **2016**, *21*, 39–45.

(51) Vu, H.-N.; Vermogen, A.; Gauthier, C.; Masenelli-Varlot, K.; Cavaillé, J.-Y. Microstructure and fracture behavior of semicrystalline polymer–clay nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46* (17), 1820–1836.

(52) Xie, S.; Zhang, S.; Zhao, B.; Qin, H.; Wang, F.; Yang, M. Tensile fracture morphologies of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. *Polym. Int.* **2005**, *54* (12), 1673–1680.

(53) Durgun, I.; Ertan, R. Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost. *Rapid Prototyping J.* **2014**, *20* (3), 228–235.

