

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOARCILLAS PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE ELONGACIÓN E IMPACTO EN NANOCOMPUESTOS DE POLIAMIDA

Manuel Herrero*¹, María Asensio¹, Karina Nuñez², Juan Carlos Merino^{1,2}, José María Pastor^{1,2}

¹ Departamento de Física de la Materia Condensada, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce, 59, 47011, Valladolid, España.

e-mail: manher@cidaut.es

² Fundación para la Investigación en Transporte y Energía (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, 47051, Valladolid, España.

RESUMEN

Las poliamidas son plásticos ingenieriles de altas prestaciones que se utilizan en diversas industrias tales como, automoción, electricidad y electrónica, edificación y construcción, envases, artículos deportivos, etc. Debido a su bajo peso específico, propiedades mecánicas y térmicas, capacidad para ser inyectada en piezas complejas y su bajo precio le han asegurado una demanda de mercado constante.

Para mejorar las propiedades y asegurar su competencia frente a otros materiales las poliamidas suelen reforzarse. En este sentido, la técnica más novedosa consiste en el empleo de nanopartículas, capaces de mejorar las propiedades en muy bajas concentraciones (<5%).

Los nanocompuestos de poliamida se obtienen generalmente por intercalado en fundido, donde al menos son necesarios dos pasos; el primero es la polimerización de la matriz y el segundo el proceso de fundido para mezclar el polímero con la nanopartícula [1, 2]. Sin embargo, el proceso de polimerización *in situ*, utilizado en este trabajo, requiere de un único paso para obtener el nanocompuesto final, disminuyendo los costes operacionales y consiguiendo una mejor dispersión de la nanopartícula en el seno del polímero.

Desde el desarrollo de la polimerización *in situ* por los investigadores de Toyota [3], la técnica se ha empleado para multitud de nanocompuestos con diferentes matrices y nanopartículas. En la poliamida, el nanorefuerzo más empleado ha sido la montmorillonita, sin embargo, trabajos en otras matrices han demostrado que la utilización de silicatos fibrilares permite obtener mejores propiedades en los nanocompuestos finales [4].

El objetivo de este trabajo ha sido la síntesis y caracterización de nanocompuestos reforzados con sepiolita mediante el empleo de la polimerización *in situ*. Se han empleado dos tipos de nanoarcilla: una sepiolita sin modificar y una sepiolita modificada mediante el tratamiento con aminosilanos para que las cadenas poliméricas crezcan directamente desde la superficie (Figura 1).

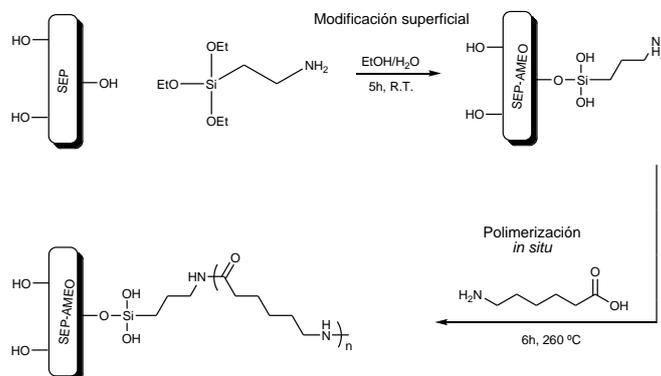


Fig. 1. Obtención de los nanocompuestos con sepiolita funcionalizada.

La caracterización de los nanocompuestos con distintas concentraciones de sepiolita se muestra en la Tabla 1. En todos los casos se observó que la adición del nanorefuerzo no produce grandes variaciones en las temperaturas de cristalización ni de fusión, aunque sí se aprecia el efecto nucleante de la carga a bajas concentraciones.

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos siguen las tendencias reportadas en otros estudios [5]. El incremento de sepiolita en el nanocompuesto produce aumentos significativos en el módulo de Young, sin embargo también se aprecia una disminución de los valores de elongación a la rotura e impacto.

Tabla 1. Propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de los nanocompuestos PA6/Sepiolita.

	Muestra	%Sep	T _c (°C)	X (%)	T _m (°C)	Módulo (Mpa cm ³ /g)	Elongación a rotura (%)	Impacto (kJ/m ²)
<i>In situ</i> SEP	PA6	0,0	180,0	26,6	221,3	1921 ± 56	47,9 ± 6,1	6,8
	1%SepPA6	1,3	179,8	29,8	221,3	2255 ± 82	32,9 ± 3,4	-
	3%SepPA6	3,2	180,9	28,5	220,2	2581 ± 66	20,4 ± 2,5	-
	5%SepPA6	5,2	180,4	27,6	221,3	2828 ± 71	16,4 ± 3,3	-
	7,5%SepPA6	6,9	182,4	24,7	219,9	3098 ± 58	13,7 ± 1,0	-
	10%SepPA6	9,0	180,8	25,9	220,0	3225 ± 39	9,9 ± 1,1	3,9
<i>In situ</i> SEP-AMEO	PA6	0,0	180,0	26,6	221,3	1921 ± 56	47,9 ± 6,1	6,8
	1%Sep-AMEOPA6	1,0	179,1	26,7	219,8	2208 ± 69	52,0 ± 1,8	-
	3%Sep-AMEOPA6	2,9	179,3	27,1	219,9	2430 ± 47	25,7 ± 2,8	-
	5%Sep-AMEOPA6	5,1	179,9	28,2	220,0	2505 ± 23	23,1 ± 1,5	-
	7,5%Sep-AMEOPA6	6,1	178,8	27,5	220,6	2656 ± 19	21,8 ± 0,7	-
	10%Sep-AMEOPA6	9,5	178,9	24,7	220,0	2934 ± 35	11,0 ± 1,0	6,3

Una comparación más exhaustiva de los nanocompuestos con sepiolita modificada (SEP-AMEO) y sin modificar (SEP), permite observar que los valores del módulo de Young de los nanocompuestos sin modificar son más altos que los de sepiolita modificada. Este fenómeno es consecuencia de la presencia de sepiolita modificada durante el proceso de polimerización. La funcionalización de la nanocarga rompe el equilibrio estadístico existente entre los grupos ácido y amino del monómero, produciendo una competencia entre las reacciones de propagación y las de unión a la nanoarcilla. Como consecuencia de esta competencia el peso molecular del polímero final disminuye.

Sin embargo, la funcionalización de la sepiolita tiene efectos muy positivos sobre los valores de elongación a rotura e impacto, que siempre son más afectados por la inserción de nanocargas [5]. El mayor control en el descenso de estos parámetros en los nanocompuestos con sepiolita modificada se debe a que además de cómo refuerzo, la nanoarcilla actúa como punto de ramificación de las cadenas poliméricas.

La técnica de polimerización *in situ* permite obtener nanocompuestos de PA6/Sepiolita con mejores propiedades mecánicas que los de intercalado en fundido de estudios previos [2]. Además, los nanocompuestos con un 10% de sepiolita presentan propiedades similares (incluso superiores en elongación a rotura e impacto) que poliamidas convencionales cargadas con un 20% de fibra de vidrio, pero con una reducción en peso del 10%.

REFERENCIAS

- [1] D. García-Lopez, I. Gobernado-Mitre, J.F. Fernández J.C. Merino, J. M. Pastor. *Polymer*, **2005**, *46*, 2758-65.
- [2] D. García-López, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. M. Pastor. *Compos. Part B*, **2013**, *45*, 459–65.
- [3] K. Yanno, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 2493-2498.
- [4] M. Herrero, K. Núñez, R. Gallego, J. C. Merino, J. M. Pastor. *Eur. Polym. J.*, **2016**, *75*, 125-141.
- [5] E. Bilotti, E. Duquesne, H. Deng, R. Zhang, F. Quero, S. Georgiades, H. Fischer, P. Dubois, T. Peijs. *Eur. Polym. J.*, **2014**, *56*, 131-139.