



**UNIVERSIDAD DE JAÉN**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS  
EXPERIMENTALES  
DEPARTAMENTO DE  
GEOLOGÍA/CEAC TIERRA**

**TESIS DOCTORAL**

**CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITES  
POLIAMIDA 66/SEPIOLITA Y SU  
COMPORTAMIENTO TRAS LA  
DEGRADACIÓN**

**PRESENTADA POR:  
CRISTINA FERNÁNDEZ BARRANCO**

**DIRIGIDA POR:  
DRA. DÑA. ÁFRICA YEBRA RODRÍGUEZ  
DRA. DÑA. M<sup>a</sup> DOLORES LA RUBIA GARCÍA  
DR. D. JUAN JIMÉNEZ MILLÁN**

**JAÉN, 18 DE FEBRERO DE 2015**

**ISBN 978-84-8439-983-4**



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de La Tierra**

**CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITES POLIAMIDA66/SEPIOLITA Y  
SU COMPORTAMIENTO TRAS LA DEGRADACIÓN**

∞

**CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES POLYAMIDE66/SEPIOLITE  
AND BEHAVIOR AFTER DEGRADATION**

CRISTINA FERNÁNDEZ BARRANCO

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LA TIERRA Y DEL MEDIO AMBIENTE

TESIS DOCTORAL CON MENCIÓN INTERNACIONAL

JAÉN, ENERO DE 2015





**Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de La Tierra**  
**Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de La Tierra y del Medio Ambiente**

**CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITES POLIAMIDA66/SEPIOLITA Y SU  
COMPORTAMIENTO TRAS LA DEGRADACIÓN**

∞

**CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES POLYAMIDE66/SEPIOLITE AND  
BEHAVIOR AFTER DEGRADATION**

Memoria de Tesis presentada por la Ingeniera Técnica Industrial (especialidad Química Industrial) e Ingeniera Industrial Cristina Fernández Barranco para optar al grado de Doctor por la Universidad de Jaén, con mención de Doctorado Internacional.

Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por África Yebra Rodríguez (Departamento de Geología y Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de La Tierra de la Universidad de Jaén), M<sup>a</sup> Dolores La Rubia García (Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén) y Juan Jiménez Millán (Departamento de Geología y Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de La Tierra de la Universidad de Jaén).

Jaén, Enero de 2015

V<sup>o</sup> B<sup>o</sup> de los Directores

África Yebra Rodríguez

M<sup>a</sup> Dolores La Rubia García

Juan Jiménez Millán

La Doctoranda  
Cristina Fernández Barranco



**A los que me  
han apoyado  
en el camino**



## Agradecimientos

Llegado a este punto en el que defino los últimos detalles de este largo trabajo, es hora de comenzar a escribir el capítulo más difícil. Es así, porque es tanta gente la que me ha apoyado en este camino que no quiero olvidarme de ninguno de ellos. Me gustaría que me permitierais empezar dando las gracias a aquellos que me dieron lo más importante que tengo: la vida, ya que, a mis padres, se lo debo todo. A mi hermana por ayudarme y entenderme, y decirme en los peores momentos un “ya queda poco”, a mi sobrino que su simple risa ya me ayuda y a el resto de mi familia y amigos por estar ahí. Con especial cariño, se lo agradezco a mi novio, por tantos días esperándome a que acabara “mis cosas”, por tantos momentos de debilidad en los que me dijo que siguiera, por su apoyo incondicional, por aguantarme en los malos momentos, por escucharme siempre que lo necesito y por ayudarme, ante todo, a cumplir este sueño que también le pertenece.

No puedo evitar acordarme, al hablar de familia, de mi familia académica. Con especial cariño quiero agradecer su tesón, trabajo y apoyo a mis tres directores. A mi directora o como a ella misma le gusta denominarse “mi madre científica” África Yebra Rodríguez, que sin conocerme apostó por mí, me dejó entrar en su departamento y en su familia y que aunque sea “Ingeniera” me quiere de todos modos, gracias a ella he aprendido de la vida y de cristalografía y mineralogía, claro (jajaja). A mi tutora M<sup>a</sup> Dolores La Rubia García, que un día puso su confianza en mi carrera académica, esperándome durante un año para empezar juntas lo que al final se ha convertido en esta Tesis. Por su tesón y palabras de apoyo en los momentos duros, gracias. A mi tutor y “jefe”, Juan Jiménez Millán, por acogerme desde el primer momento y confiar en mí, por sus sabios consejos, por estar siempre ahí y por preocuparse de mi bienestar; por buscar soluciones y encontrarlas: gracias a él se hace realidad este sueño. A los tres, gracias.

Al entrar en el maravilloso mundo de los nanocomposites, entré con él en la geología y con ello en el departamento de Geología de la Universidad de Jaén. A todos sus componentes: GRACIAS (y sí en mayúsculas). Me acogisteis, me disteis apoyo y

aprendí muchísimo de todos vosotros. Siempre recordaré mis dos geolodías con vosotros como monitora, en los que me divertí y aprendí... y que espero que no sean los últimos. En ese departamento, al final de un pasillo, mi querida sala de mapas y las personas que han pasado por allí. En ese lugar, en el ordenador del fondo he escrito la mayor parte de las líneas de esta Tesis. Entre resultado y resultado esa sala se ha ido llenando... llenando de buenos y malos momentos, de confianzas, de berrinches, de risas, de penas, de mucho trabajo, de apoyo incondicional, de amistad, de compañerismo y, en ocasiones hasta de patatas Santo-Reino. Allí dos doctorandas han visto pasar otros becarios y en el camino se han hecho como hermanas, gracias Pi, a ti te debo todos esos momentos y los que nos queden.

No puedo olvidarme de los departamentos de Ingeniería Química Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén y de Cristalografía de la Universidad de Marie-Curie Skłodowska (Lublin-Polonia), gracias por el apoyo y por dejar a mi disposición todos sus equipos.

Quiero agradecer a las “becas Erasmus Doctorado” darme la oportunidad de poder realizar mi estancia internacional en la Universidad de Marie-Curie Skłodowska (Lublin-Polonia), en dónde la Prof. Anna Koziol me acogió como una de sus doctorandas y me enseñó todo lo que pudo de cristalografía, tarea bastante difícil (jajaja). A ella y a la gente que conocí allí, mis compañeras de piso y amig@s, que durante unos meses se convirtieron en mi familia.

Agradecer su ayuda y profesionalidad al personal del Centro de Investigación Científico Técnica de la Universidad de Jaén, al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla.

Por último agradezco la financiación de esta Tesis a los Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía “Procesos y Recursos Geológicos, RNM-325” y “Bioprocesos, TEP-138”.

A todos los que me habéis apoyado, una vez más GRACIAS.

## RESUMEN

Los nanocomposites son nuevos materiales avanzados en los que se combina una matriz de carácter orgánico, metálico o cerámico, con un refuerzo de diferente naturaleza de tamaño nanométrico, ya sea de tipo nanolaminar, nanoesférico o nanofibroso. En esta Tesis Doctoral el material seleccionado como matriz de los nanocomposites es la poliamida 66 (PA66) y como refuerzo inorgánico la sepiolita organofilizada. Se han fabricado nanocomposites mediante la técnica de mezclado en fundido por extrusión. Los diferentes porcentajes en peso de sepiolita son: 1, 3, 5, 7 y 9 %. Las propiedades mecánicas, térmicas y cristalográficas, la nueva estructura cristalina del nanocomposite, la dispersión de la sepiolita dentro de la matriz y las propiedades tras diferentes procesos oxidativos de degradación han sido objeto de estudio a lo largo de esta Tesis Doctoral.

A medida que aumenta el porcentaje de refuerzo en la matriz, ésta se vuelve más resistente a la tracción, pero altos porcentajes de sepiolita vuelven más frágil el nuevo material. La sepiolita mejora la orientación de los cristales de la PA66 pura, sin producir la nucleación de nuevos cristales. Los estudios vibracionales indican que las fibras de sepiolita se colocan entre la supraestructura lamelar del polímero sin afectar a las cadenas del polímero. Por otro lado, los análisis de difracción de rayos X muestran la aparición de picos característicos del nanocomposite. Los análisis térmicos de difracción de rayos X indican que la estructura cristalográfica de la PA66 se modifica con la adición de la sepiolita, pues la disposición de las fibras dentro de la matriz impiden el movimiento de las cadenas del polímero. Esto produce que al aumentar la temperatura en el polímero por encima de la temperatura de

transición de Brill, coexistan los polimorfos  $\alpha$  y  $\gamma$ , cuando la matriz está reforzada con sepiolita. Además, las microfotografías tomadas con diferentes técnicas microscópicas muestran que la sepiolita se encuentra dispersa homogéneamente en la matriz, sin la existencia de clusters que volvieran más frágil el material de forma prematura debido a la aparición de tensiones internas. La cuantificación de la dispersión indica que los nanocomposites están orientados y que la sepiolita está exfoliada.

Diferentes formas de degradación oxidativa han sido evaluadas. La termooxidación se ha llevado a cabo de forma estática durante un periodo de 35 días a las temperaturas de 110 y 150 °C. El índice del carbonilo indica que la degradación ocurre en mayor medida a mayores temperaturas de exposición. La sepiolita aporta estabilidad a la degradación termo-oxidativa de los nanocomposites en comparación con la PA66 pura e inhibe el amarilleamiento de las muestras para la temperatura de 150 °C. Para esta temperatura existe mayor ruptura de cadenas, según los análisis de DSC. Estos resultados indican que la disposición espacial de la sepiolita en la matriz limita el movimiento de las cadenas del polímero. Por otro lado, la exposición a fuentes foto-oxidativas afecta a las propiedades mecánicas de los nanocomposites, volviéndolos más frágiles y transparentes, a medida que el porcentaje de sepiolita aumenta. En este caso la acción de la sepiolita inhibe la degradación, ya que la estructura reticulada impide la difusión del oxígeno, el cual actúa de catalizador en este tipo de degradación. En general, para ambos tipos de envejecimientos acelerados la sepiolita no aumenta la ruptura de cadenas y por tanto inhibe el envejecimiento.

## SUMMARY

Nanocomposites are new advanced materials in which a matrix, organic, metal or ceramic, is combined with a nanometric reinforcement of different nature, whether nanolaminate, nanofibrous or nanospherical. In this PhD Thesis, the material selected as matrix is polyamide 66 (PA66). Organophilized sepiolite was used as inorganic reinforcing. Nanocomposites were manufactured via melt intercalation using an extruder. Different weight percentages of sepiolite are: 1, 3, 5, 7 and 9%. Studies on mechanical, thermal and crystallographic properties, new crystal structure of the nanocomposite, dispersion of sepiolite within the matrix and properties after different oxidative degradation processes have been carried out in this PhD Thesis.

The increase of the percentage of reinforcement in the matrix, it makes nanocomposites more resistant to tensile stress. However, higher percentages of sepiolite produce an embrittlement of new material. Sepiolite improves the orientation of crystals of neat PA66, without causing nucleation of new crystals. The vibrational studies indicate that sepiolite fibres are placed between the lamellar suprastructure of the polymer without affecting the polymer chains. On the other hand, the X-ray diffraction analysis shows characteristic peaks of nanocomposite. Thermal analysis of X-ray diffraction indicates that the crystallographic structure of the PA66 is modified with the addition of sepiolite. Due to the arrangement of fibres throughout the matrix avoids movement of the polymer chains. As a consequence, above the Brill transition temperature, polymorphs  $\alpha$  and  $\gamma$  coexist when the matrix is reinforced with sepiolite. Moreover microphotographs obtained from different microscopic techniques, show that sepiolite is homogeneously dispersed in the

matrix. The presence of clusters that could have produced a premature embrittlement, due to the appearance of internal stress, was not detected. Dispersion quantification indicates that the sepiolite fibres are oriented and exfoliated.

Different ways of oxidative degradation have been evaluated. Static thermo-oxidation was carried out during 35 days at temperatures of 110 and 150 °C. Carbonyl index indicates that degradation is greater at higher temperatures of exposure. In this type of process, sepiolite provides stability to nanocomposite compared with neat PA66. Moreover, sepiolite inhibits the yellowness at 150 °C. DSC analyses reveal that at 150 °C, the broken bonds are higher than at 110 °C. All these results indicate that the spatial arrangement of the sepiolite in the matrix limits the movement of the polymer chains. Furthermore, photo-oxidative exposure affects the mechanical properties. Nanocomposites with high percentage of sepiolite are more fragile and transparent after UV exposition. In this case, sepiolite inhibits the degradation. The crosslinked structure of nanocomposite prevents the diffusion of oxygen, which acts as a catalyst in this kind of degradation. In general, for both types of accelerated ageing processes, sepiolite does not increase the breaking bonds and thus inhibits degradation.

---

# ÍNDICE

1.	Introducción.....	5
1.1	Materiales Compuestos. Definiciones, Clasificaciones y Aplicaciones. 9	
1.1.1	Matrices y refuerzos. ....	10
1.1.2	Tamaño del refuerzo.....	12
1.1.3	Los primeros nanocomposites. Antecedentes. ....	17
1.1.4	Aplicaciones actuales de nanocomposites .....	20
1.2	Nanocomposites polímero/arcilla.....	29
1.2.1	Matrices .....	32
1.2.2	Minerales de la arcilla como agentes de refuerzo .....	36
1.2.3	Organofilización de arcillas .....	39
1.2.4	Métodos de obtención .....	40
1.3	Degradación de nanocomposites por medio de fuentes naturales ...	43
1.3.1	Degradación termo-oxidativa .....	45
1.3.2	Degradación foto-oxidativa .....	47
1.3.3	Efectos de las nanopartículas en la degradación .....	50
2.	Objetivos.....	53
3.	Materiales y Métodos.....	57
3.1	Materias Primas .....	59
3.1.1	Poliamida 66 .....	59

3.1.2	Sepiolita.....	64
3.2	Materiales: Nanocomposites .....	69
3.2.1	Tipos de probetas.....	70
3.3	Métodos y Técnicas experimentales.....	75
3.3.1	Degradación por fuentes naturales .....	75
3.3.2	Comportamiento mecánico .....	78
3.3.3	Comportamiento térmico .....	82
3.3.4	Comportamiento óptico.....	85
3.3.5	Análisis de la distribución de las fases .....	88
3.3.6	Análisis vibracional.....	92
3.3.7	Análisis de las fases cristalinas.....	98
4.	Resultados y Discusión.....	105
4.1	Mechanical and crystallographic properties of injection molded polyamide66/sepiolite nanocomposites with different clay loading.....	107
4.1.1	Introduction .....	109
4.1.2	Experimental .....	111
4.1.3	Results and Discussion .....	113
4.1.4	Conclusions .....	126
4.2	Structural Analysis of sepiolite/ polyamide 66 nanocomposites by means of static and dynamic thermal treatment .....	127
4.2.1	Introduction .....	128
4.2.2	Materials .....	131

---

4.2.3	Experimental.....	131
4.2.4	Results.....	132
4.2.5	Discussion .....	141
4.2.6	Conclusions .....	144
4.3	Study of spatial distribution of sepiolite in polyamide66 / sepiolite nanocomposites.....	147
4.3.1	Introduction .....	149
4.3.2	Materials and methods.....	151
4.3.3	Results and Discussion.....	152
4.3.4	Conclusions .....	158
4.4	Thermo-oxidative degradation of injection-molded sepiolite/ polyamide66 nanocomposites.....	161
4.4.1	Introduction .....	163
4.4.2	Materials and Methods .....	167
4.4.3	Results and Discussion.....	170
4.4.4	Concluding remarks .....	181
4.5	Photo-oxidative degradation of injection molded polyamide66/ sepiolite nanocomposites.....	183
4.5.1	Introduction .....	185
4.5.2	Materials and Methods .....	188
4.5.3	Results.....	190
4.5.4	Conclusions .....	199

5. Conclusiones Generales .....	201
6. Proyecciones Futuras .....	209
7. Bibliografía .....	215
7.1 Bibliografía.....	217
7.2 Normativa .....	243
7.3 Webgrafía .....	245
Anexo .....	247
Producción científica .....	249
Artículos Científicos.....	249
Participación en congresos .....	287

# **1. Introducción**



Desde la primera mitad del pasado siglo XX, ha aumentado el interés por la nanoescala, ya que se considera que el nivel nanométrico puede explicar el comportamiento y las propiedades de la escala real. De este modo, se comenzaron a estudiar nuevos materiales, en los cuales se modificaban las propiedades cuando éstos se veían reforzados por nanopartículas de otras sustancias. Estos materiales avanzados, denominados nanocomposites, están formados por dos o más componentes y se caracterizan porque el material final obtenido presenta mejoras en las propiedades, respecto de los materiales de partida. Están formados por dos fases: una continúa a la que se denomina matriz y una dispersa denominada refuerzo.

Esta Tesis Doctoral se centra en nanocomposites de matriz polimérica y arcillas como agente de refuerzo. Estos híbridos surgieron en la búsqueda de nuevos materiales en el sector automovilístico. Toyota patentó el híbrido poliamida 6/ montmorillonita en 1980 (Okada et al., 1987) y aún sigue siendo utilizado en sus diseños. Desde entonces, son muchos los nanocomposites polímero/ arcilla estudiados por multitud de investigadores y muchas las industrias, que cada vez más, los incorporan en sus diseños o procesos productivos.

A pesar del gran desarrollo experimentado por este tipo de materiales desde 1980 hasta la actualidad, aún existen aspectos desconocidos en la relación refuerzo-matriz y la influencia de ésta en las propiedades finales del nuevo material. El comportamiento estructural de estos materiales ha sido estudiado en numerosos trabajos por el grupo de investigación en el que se ha ejecutado esta Tesis Doctoral, en los cuales, desde el punto de vista de la

Cristalografía y de la Mineralogía, se ha intentado dilucidar la relación estructural existente entre la poliamida 6 y la montmorillonita, no quedándose únicamente a un nivel superficial sino indagando en las relaciones estructurales presentes en este tipo de materiales. La oportunidad de llevar a cabo el trabajo que aquí se presenta aparece cuando el grupo de investigación decidió fabricar, bajo unas condiciones específicas, nanocomposites de poliamida 66/ sepiolita, materiales que posteriormente se convertirían en el objeto de estudio de esta Tesis Doctoral. Uno de los aspectos más innovadores que plantea este trabajo, es el tipo de refuerzo seleccionado: la sepiolita, mineral de la arcilla de tipo fibroso, muy poco desarrollado como refuerzo en este tipo de nanocomposites.

En esta Tesis Doctoral se pretende determinar las nuevas propiedades del nanocomposite, así como la modificación de las mismas y explicar las causas del nuevo comportamiento. Todo ello, depende en gran medida de la dispersión del refuerzo y de la homogeneidad del nuevo material, así como de la disposición espacial que adopte la arcilla en el seno del polímero, entre otros parámetros. Además, se estudia el comportamiento de estos nuevos materiales tras ser sometidos a diferentes procesos de degradación.

Actualmente en la provincia de Jaén existen numerosas empresas de fabricación y procesado de polímeros que podrían interesarse en algunos aspectos de esta Tesis Doctoral, pudiéndose hacer transferencia de investigación rápidamente. Además, la provincia de Jaén cuenta con el Centro Tecnológico del Plástico – Fundación Andaltec I+D+i y el Centro de Expertos en Polímeros, con los que actualmente se colabora de forma activa.

## **1.1 MATERIALES COMPUESTOS. DEFINICIONES, CLASIFICACIONES Y APLICACIONES.**

Los materiales compuestos o composites artificiales se definen como “un sistema material integrado por una combinación de dos o más micro o macroestructuras que difieren en forma y composición química, y que son insolubles entre sí” (Hull, 1987). Estos materiales surgen como respuesta a la demanda de nuevos sistemas en los cuales son necesarias un conjunto de propiedades que, usualmente, no se encuentran en un único material. Por ejemplo, muchas son las aplicaciones en industrias, como la automovilística o aeronáutica, que necesitan materiales que sean a la vez resistentes y rígidos (como los metales), a la vez que ligeros (como los polímeros) y estables a altas temperaturas y a la corrosión (como los cerámicos). En cualquier caso, el propósito de la formación del nuevo material siempre persigue la mejora o desarrollo de nuevas propiedades de cualquier índole: ópticas, mecánicas, biológicas, de barrera, térmicas, eléctricas, relación resistencia-peso, resistencia a la corrosión, etc. (Hull, 1987; Komarnenei, 1992; Muzibur, 2011).

Este tipo de materiales se caracterizan por tener una matriz (componente mayoritario y continuo) y un refuerzo (componente minoritario y disperso) de diferente naturaleza, en cuya combinación se conserva, al menos parcialmente, algunas de sus propiedades más destacables. El estudio y diseño de los mismos permite la combinación de propiedades más apropiada en cada caso.

Independientemente del tipo de matriz y de las partículas empleadas como refuerzo, en el híbrido coexisten las dos fases (o más dependiendo de si

se adicionan otros componentes) y ambas están separadas por una interfase. Dependiendo del tamaño de los constituyentes la interfase está formada uniones físicas o enlaces químicos (moleculares). Es importante destacar la importancia del tamaño de los constituyentes, sobre todo del refuerzo, pues de ello dependerán las propiedades finales.

### 1.1.1 Matrices y refuerzos.

La matriz de los composites, es una fase continua en la cual se distribuyen las partículas del refuerzo. Proporciona el ordenamiento deseado del refuerzo y protege las partículas de posibles ataques externos (humedad, agentes químicos, etc.). Además, actúa como ligante manteniendo las partículas unidas a ella. (Michaeli et al., 1992). Desde el punto de vista mecánico, su función es distribuir los esfuerzos a las partículas a través de la interfase.

Los materiales compuestos pueden clasificarse en tres tipos atendiendo a la naturaleza de la matriz: metálica (MMC), mineral (cerámica) (CMC) y orgánica (polímero) (PMC).

Los MMC incluyen aluminio, magnesio, cobre, níquel y aleaciones de compuestos intermetálicos reforzados con fibras cerámicas y metálicas. La matriz metálica permite que el compuesto funcione a altas temperaturas, pero, a menudo, la producción de una pieza de este tipo de materiales compuestos es más costosa que la de una pieza de compuestos de otras matrices. Entre sus propiedades destacan: elevada vida útil, elevada conductividad térmica y eléctrica, resistencia al desgaste e impermeabilidad. Los CMC son frágiles, pero tienen buenas propiedades a temperaturas

elevadas (hasta cientos miles de grados centígrados) y son más livianos que los MMC a igual temperatura. Las matrices poliméricas son las utilizadas de forma más común; además, la mayoría de los polímeros pueden ser utilizados como matrices. Entre sus propiedades más destacables se encuentran la baja densidad, la versatilidad y la posibilidad de obtención de piezas complicadas (Miravete et al., 2000). Algunos ejemplos de cada uno de estos tipos se recogen en la Tabla 1.1-1.

**Tabla 1.1-1.** Algunos ejemplos de composites obtenidos a partir de los tres tipos de matrices existentes. (Carmargo et al., 2009, Miravete et al., 2000).

Composites	Ejemplos de composites
MMC	Cermet, Fundición blanca, laminado metálico, Fe-Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT <sup>1</sup> , Mg/CNT
CMC	Hormigón, adobe, grafito-fibra de carbono, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> /Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT
PMC	WPC <sup>2</sup> , polímero/fibra carbono, polímero/fibra carbono, Polímero/silicato laminar, polímero/TiO <sub>2</sub> , polímero/CNT, polímero/hidróxidos de doble capa

Los MMC se refuerzan con fibras de polímero o con partículas cerámicas, los CMC con metales o fibras poliméricas y los PMC con materiales cerámicos o partículas metálicas. Por ello, los materiales compuestos pueden clasificarse también según el tipo de refuerzo.

El refuerzo es la fase dispersa o discontinua que se agrega a la matriz para conferir al híbrido alguna propiedad que ésta no posee. Dependiendo de la morfología del refuerzo, los composites pueden clasificarse en tres categorías: con partículas, con fibras y estructurales (Fig. 1.1-1). Los

<sup>1</sup> Nanotubos de carbono.

<sup>2</sup> Wood Plastic Composite – Polímero/fibra de madera o celulosa

composites más comunes son los reforzados por partículas o fibras. Como regla general, el refuerzo es más efectivo cuanto menor sea el mismo y cuanto más homogéneamente esté distribuido (Okada et al., 1987). En el caso de las fibras, las propiedades mecánicas mejoran a medida que aumenta la relación longitud/ diámetro de la fibra (Miravete et al., 2000).

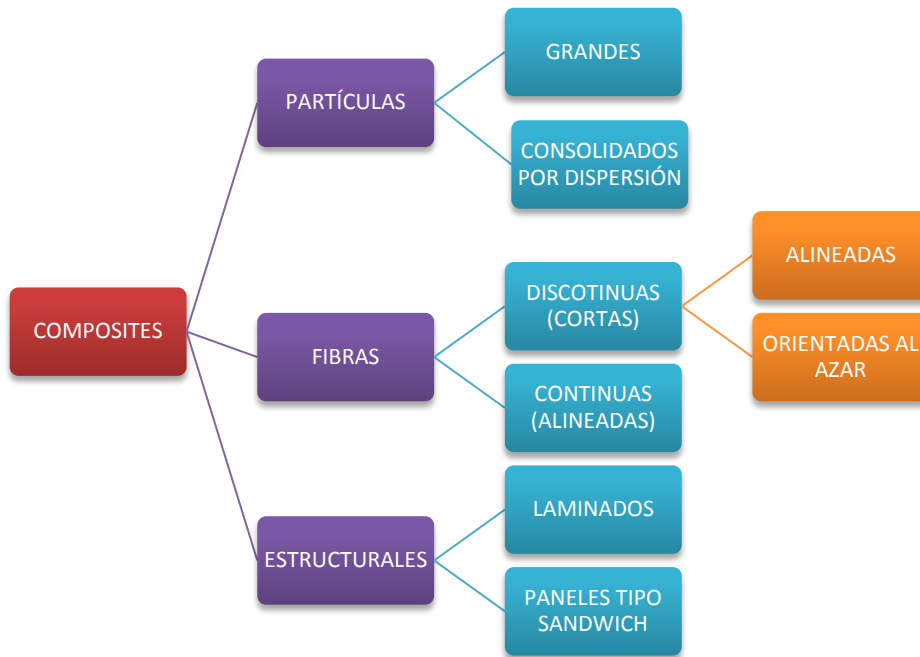


Fig. 1.1-1. Clasificación de los composites según el tipo de refuerzo. Modificada de Callister, 1998,

### 1.1.2 Tamaño del refuerzo

Una de las formas más generales de clasificación de los materiales compuestos, que abarca a los MMC, CMC y PMC, es según el tamaño del refuerzo, indiferentemente de su naturaleza. De mayor a menor tamaño se clasifican en: composites convencionales (macrocomposites), microcomposites y nanocomposites (Lu y Kaxiras, 2005).

### a. Composites convencionales o macrocomposites

En los composites convencionales el tamaño del refuerzo oscila entre  $10^{-4}$  m y algunos centímetros. En este tipo de materiales, no existe ninguna interacción química entre las partes que los componen, ya que interacciones son a nivel macroscópico. En la mayoría de los casos las fases constituyentes pueden distinguirse a simple vista, puesto que las partículas reforzantes tienen un tamaño superior a 0.1 mm (Fig.1.1-2).

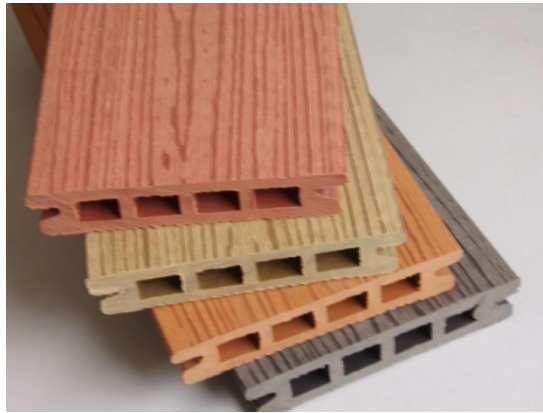


**Fig. 1.1-2.** Macrocomposite formado por hormigón y barras de acero (hormigón armado).  
Fuente: <http://www.archiexpo.es>

### b. Microcomposites

El tamaño del refuerzo de estos composites se encuentra entre los 0.1 mm y unos cuantos micrómetros. Los microcomposites son el escalón intermedio entre los composites convencionales que no presentan interacción entre sus fases y ambas se comportan como materiales independientes y los nanocomposites que presentan relaciones moleculares entre ellas. Por lo tanto, en este tipo de materiales los componentes interaccionan entre sí formando una interfase sólida que permite la unión entre ambos materiales,

pero sin que la interacción sea molecular, pues no existen enlaces químicos entre el refuerzo y la matriz (Fig. 1.1-3).



**Fig. 1.1-3.** Microcomposite formado por fibras de madera y polipropileno (WPC). Fuente: <http://www.appropedia.org>.


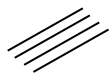


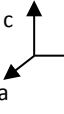

### **c. Nanocomposites**

Estos materiales compuestos son aquellos en los que al menos una de las dimensiones del refuerzo es de tamaño nanométrico ( $10^{-9}$  m o inferior). En estos casos la relación matriz-refuerzo es de carácter molecular, y el híbrido se comporta, en todos los aspectos, como un único material. A este grupo pertenecen los composites reforzados con partículas consolidadas por dispersión. Pueden clasificarse en función del número dimensiones nanométricas que presentan en (Ke y Stroeve, 2005):

- Una dimensión nanométrica, 1ND: en los nanocomposites 1ND las nanopartículas presentan morfología fibrosa.
- Dos dimensiones nanométricas, 2ND: en los nanocomposites 2ND las nanopartículas presentan una morfología laminar.
- Tres dimensiones nanométricas, 3ND: en los nanocomposites 3ND las nanopartículas presentan una morfología esférica

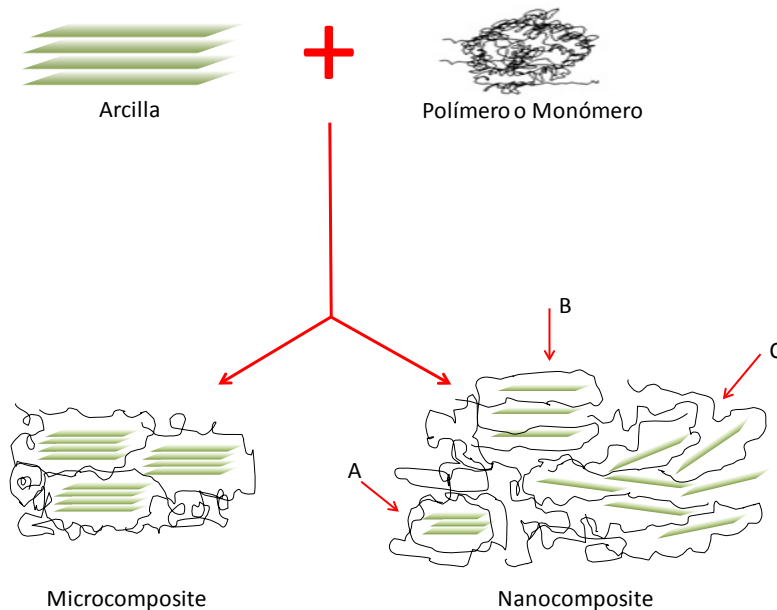
En la Tabla 1.1-2 se especifican las dimensiones y morfologías de las partículas, así como ejemplos de refuerzos para estos nanocomposites.

**Tabla 1.1-2.** Relación del tipo de nanocomposite con el tamaño de las dimensiones y la morfología de las nanopartículas utilizadas como refuerzo. Modificada de Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006.

Tipo	Tamaño	Morfología	Ejemplos
1ND	a = 1-100 nm b, c > 100 nm	 	Nanocables (hilos metálicos) Nanofibras (sepiolita) Nanotubos (carbono)
2ND	a, b = 1-100 nm c > 100 nm	 	Esmectitas y caolitas Hidróxidos de doble capa
3ND	a, b, c = 1-100 nm	 	Partículas de sílice Carbono Fulerenos Alófanos

Existe otro grupo de materiales compuestos que aun siendo sus partículas de tamaño nanométrico son considerados como microcomposites (de Paiva et al., 2008). Son aquellos en los cuales las nanopartículas forman aglomerados de tamaño micrométrico dentro de la matriz. En estos casos las propiedades finales son diferentes a las de los nanocomposites, pues la interacción entre ambos materiales deja de ser molecular y las fases están separadas químicamente (LeBaron et al., 1999). En el esquema de la Fig. 1.1-4, se ilustra un ejemplo de nanocomposite y microcomposite según la disposición espacial de las partículas dentro de la matriz.

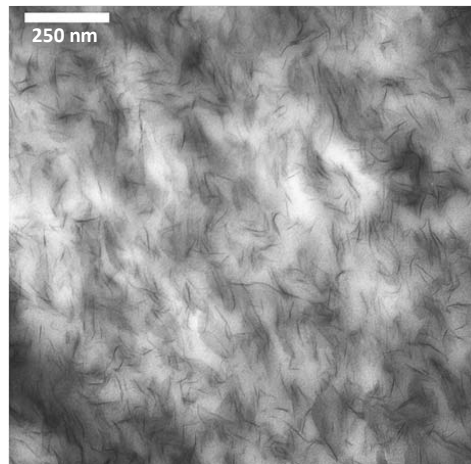
En los nanocomposites, la disposición que adquiere el refuerzo dentro matriz, define las propiedades finales del híbrido. Si el refuerzo se inserta en la matriz siguiendo una disposición predecible, de posición similar a la que tendría el refuerzo sino estuviera en la matriz, se dice que el nanocomposite



**Fig. 1.1-4.** Disposición espacial de un microcomposite (por aglomeración de partículas) y de un nanocomposite de igual naturaleza. Izquierda: microcomposite; derecha: nanocomposite. A) cluster o aglomerado en nanocomposite, B) nanocomposite intercalado, C) nanocomposite exfoliado.

está intercalado (Fig.1.1-4B). Por otro lado, si se desordena de su estado natural y se dispersa uniformemente sin seguir un patrón específico, se dice que el material (en el caso de los nanocomposites polímero/arcilla) está exfoliado (Fig.1.1-4C) y que el área superficial existente entre los componentes es superior a los de disposición intercalada, lo que facilita la transferencia de carga de la matriz al refuerzo, mejorando las propiedades mecánicas. En ambos casos, debido a los procesos de obtención, de conformado y/o mecanizado las nanopartículas pueden orientarse dentro de la matriz, lo que se traduce en una reticulación de la estructura y la consecuente mejora de las propiedades mecánicas (Alix et al., 2012; de Paiva et al., 2008; Yebra-Rodríguez et al., 2009a). La Figura 1.1-5 muestra una imagen real de un

nanocomposite de poliamida 6/montmorillonita exfoliado y orientado correctamente.



**Fig. 1.1-5.** Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de un nanocomposite de poliamida 6 / montmorillonita con un 5% en peso de refuerzo. Modificada de Yebra-Rodríguez et al., 2009a.

En nanocomposites intercalados o exfoliados, pueden aparecer defectos, denominados clusters (Fig. 1.1-4A). Los clusters son pequeñas aglomeraciones de nanopartículas que no se han separado correctamente en el proceso de obtención del nanocomposite. Un híbrido que presente gran cantidad de clusters es inservible, puesto que su comportamiento es indeterminado, ya que los éstos pueden generar tensiones internas que afectan a las propiedades del material (Bhattacharya et al., 2007).

### 1.1.3 Los primeros nanocomposites. Antecedentes.

Para averiguar la procedencia de los composites hay que remontarse al Antiguo Egipto (s. VII a. C.) donde apareció por primera vez el adobe, que se trata de una pieza para la construcción. Estaba constituida de una masa de arcilla y arena mezclada con paja, que era moldeada en forma de ladrillo. Una

vez secada al sol, la utilizaban para construir casas, fortalezas e incluso palacios (Stead, 1998). De esta forma nació el primer composite, en el cual las fases eran diferenciables visualmente: barro y paja. En conjunto formaban un material incluso sismoresistente.

Hay que remontarse siglos más tarde, entre los 290 - 325 d. C. para encontrar una maravilla de los composites antiguos con escala nanométrica, quizá el primer nanocomposite que se conserva: el cáliz Lycurgus (actualmente se expone en el Museo Británico de Londres). Este cáliz tiene la particularidad de que el vidrio del que se compone tiene una pequeña proporción de nanopartículas de oro y plata (con un tamaño entre los 5 y 60 nm) dispersas en el vidrio. No está clara la historia de este cáliz, ya que realmente no se conoce si se hizo la mezcla a propósito o simplemente el vidrio se contaminó. Sea como fuere, el resultado fue asombroso, pues el cáliz cambia de color dependiendo del tipo de iluminación. Si ésta es exterior (luz transmitida) el cáliz se ve de color verde y en el caso de iluminación interior (luz reflejada) el cáliz presenta color rojo (Fig. 1.1-6) (Freestone et al., 2007).



**Fig. 1.1-6.** Cáliz Lycurgus con iluminación exterior (izquierda) e interior (derecha). Fuente: Museo Británico de Londres

Otro descubrimiento reciente del uso de nanocomposites en épocas antiguas se remonta a los años comprendidos entre los 1100 y 1700 d.C. En 2006 se demostró que el acero de Damasco, el cual es un tipo de acero de crisol con el que se construían espadas legendarias (por su dureza y filo “casi eterno”), está formado por una aleación de acero que contiene en su composición nanotubos de carbono. Así lo demuestran Reibold et al., (2006) en sus estudios de microscopía electrónica de alta resolución en una espada original del s. XVII. De este modo, este acero se convierte en el primer material conocido en contener nanotubos de carbono.

Aproximadamente cien años más tarde del uso del acero de Damasco (s. XVIII), se empezó a trabajar en composites que incluían partículas nanométricas de forma deliberada. Esta incorporación comenzó en las vidrieras de colores de muchas catedrales góticas. En ellas se incorporaban diferentes tipos de nanopartículas de oro y plata. Dependiendo del tamaño de partícula utilizado, los colores conseguidos eran diferentes; por ejemplo, cuando las partículas esféricas de oro de 25 nm eran dispersadas en el vidrio, se formaba vidrio rojo, por el contrario si el tamaño era superior, 50 nm, el color era verde (Chang, 2005).

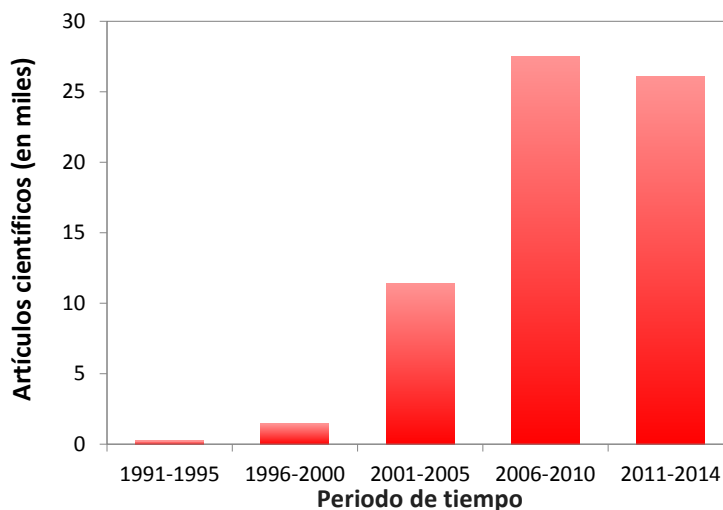
Puede decirse que el precursor de la nanotecnología o del interés en el tamaño nanométrico como causante de las propiedades de la escala real fue el físico Richard Feynman en su conferencia “*There is plenty of room at the bottom*” (hay mucho espacio allí abajo) el 29 de Diciembre de 1959 en la American Physical Society (Feynman, 1992).

Tras esto, las aplicaciones de diferentes composites y nanocomposites, en todo tipo de industrias (automóvil, aeronáutica, naval, textil, dental,

médica, envases, construcción, etc.), fueron desarrollándose rápidamente, convirtiéndose su estudio y diseño en una ciencia en auge. (Hull, 1987; Melero, 1993; Miravete et al., 2000).

#### 1.1.4 Aplicaciones actuales de nanocomposites

Cada día son más las industrias que incorporan o estudian como incorporar nanopartículas en sus diseños. Esto ha provocado un aumento exponencial en el número de manuscritos científicos (Fig. 1.1-7) que centran su estudio en nanocomposites, sean de la naturaleza que sean.



**Fig. 1.1-7.** Análisis bibliográfico basado en la búsqueda de “nanocomposite” en “Web of Science, WOS” (Thomson Reuters).

Dada la gran versatilidad existente dentro de este amplio abanico de nuevos materiales, se están desarrollando nuevas aplicaciones en sectores tan importantes como medio ambiente, biomedicina, alimentación, industrial, electrónica, o textil (Fig. 1.1-8).



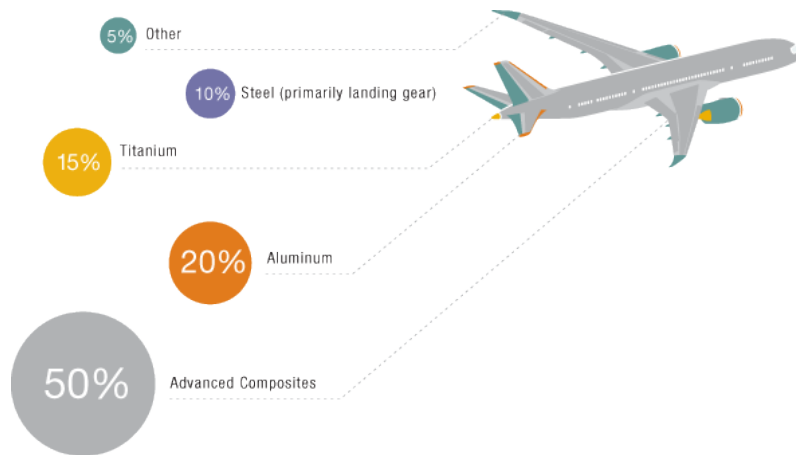
**Fig. 1.1-8.** Posibles nuevas aplicaciones de nanocomposites por sectores industriales. Modificada de Domenech et al., 2013.

Son muchos ya los sectores que acumulan casos de éxito al utilizar estos materiales (Harry, 1999):

#### a. Industria Aeroespacial

Una amplia gama de componentes, que trabajan con y sin carga, se fabrican a partir de nanocomposites, tanto en aviones de ala fija como de hélices. Aviones militares y civiles incorporan en sus diseños materiales reforzados con fibras de diversos tamaños, kevlar, nanoarcillas, metales en forma de panal de abeja, etc. Esto se debe a la buena relación existente entre resistencia mecánica y peso (se diseña para conseguir mayor rigidez con menor peso), es decir, se basan en la tecnología *light-weight*, tan necesaria en este sector (Fig. 1.1-9). Algunos de los componentes fabricados a partir de esta tecnología son largueros de alas, alerones, estructuras de la cola de avión, tanques de combustible, mamparas, suelos, palas del rotor de los helicópteros,

hélices, puertas del tren de aterrizaje, estructuras de contención de los reactores, conductos de distribución de aire, componentes de los asientos, aislantes, carcasas de motores de cohetes y lanzadores, etc.



**Fig. 1.1-9.** Un 50% de los componentes que forman el Boeing 787 son composites. Fuente: <http://www.boeing.com>.

Otro factor deseado es la estabilidad dimensional a alta temperatura, bajo radiación ultravioleta y condiciones extremas de humedad, pues son los agentes degradantes más comunes en antenas.

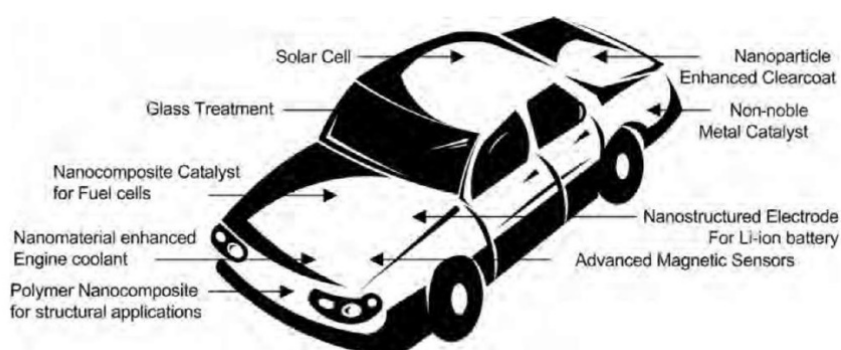
Por otro lado, resinas reforzadas con nanopartículas se utilizan para reparar los daños ocasionados en combate en las aeronaves destinadas a dicho fin.

#### **b. Industrial automovilística**

El principal interés en este sector se despierta en la tecnología *light-weight*, pues se requiere el máximo ahorro de combustible. La reducción de peso en la estructura primaria (chasis) del automóvil permite el diseño de

motores más pequeños que consuman menos combustible y que aporten la potencia deseada.

La mayor parte de los nanocomposites empleados en este sector pertenecen al grupo de nanocomposites polímero/arcilla. El coste de la fabricación de estos híbridos es inferior al del acero pretensado que se utilizaba convencionalmente. Una amplia gama de coches y camiones los incorpora en chasis, molduras, paneles y puertas (Fig. 1.1-10).



**Fig. 1.1-10.** Ejemplos de nanocomposites empleados en partes de automóviles. Fuente: <http://what-when-how.com>

En este sector, cabe destacar una amplia gama de aleaciones de aluminio reforzadas con alúmina en componentes del motor, tales como pistones y bielas.

### c. Bioingeniería

Los nanocomposites polímero/refuerzo inorgánico son muy empleados con fines protésicos, en un sinnúmero de placas de fijación de fracturas, prótesis de cadera y mandibulares, soportes ortopédicos externos, etc. Además, se usan resinas reforzadas con apatito como relleno en la remodelación o sustitución ósea.

El mayor desarrollo en este sector se encuentra en el sector dental, donde prótesis, resinas dentales, protectores, fundas, etc. se realizan con resinas reforzadas con nanopartículas (Fig. 1.1-11).



**Fig. 1.1-11.** Ejemplo de resina formada por nanocomposite para la reparación de esmalte dental. Fuente: <http://www.dentalproductsreport.com>.

#### d. Ingeniería Química

El desarrollo de los nanocomposites en este sector se centra en optimizar los medios de contención de gases y líquidos a altas presiones y temperaturas, para evitar pérdidas de carga y fugas y aumentar el aislamiento y la vida útil. Por ello, estos materiales, se pueden encontrar en contenedores, recipientes a presión, tuberías y válvulas (Fig. 1.1-12).



**Fig. 1.1-12.** Gama de tuberías de polipropileno reforzado con nanopartículas de arcilla. Fuente: <http://corridor.nano.ir>.

---

### e. Ingeniería civil / estructural

De nuevo, la mayor parte de los nanocomposites utilizados en este campo son los plásticos reforzados. El módulo de elasticidad que se consigue con estos materiales permite su uso en elementos estructurales curvos, aportando como extra, en algunos casos, la translucidez. No sólo se incorporan como elementos estructurales, también pueden encontrarse en paneles de revestimiento y decorativos, molduras, conductos, tuberías y tanques de agua.

Existe un amplio abanico de espumas poliméricas reforzadas con nanoarcillas usadas en aislamiento, ya sea de carácter térmico o acústico (Fig. 1.1-13).



**Fig. 1.1-13.** Panel de poliestireno expandido reforzado con fibras (POLIBLOCK®) utilizado como material aislante en construcción. Fuente: <http://www.polinorte.com/poliblock>.

### f. Ingeniería Eléctrica

Numerosas aplicaciones en la producción de energía incorpora nanocomposites. Palas de aerogeneradores (Fig. 1.1-14), hélices o turbinas se basan en la tecnología *light-weight*, para obtener más energía con menos trabajo. Es muy importante en el sector la estabilidad termodimensional y la resistencia a la humedad, sobre todo en el campo de la microelectrónica,

donde cualquier cambio dimensional puede alterar drásticamente el funcionamiento del dispositivo.



**Fig. 1.1-14.** La mayoría de los aerogenerados utilizados en centrales marinas utilizan como agente de refuerzo nanotubos de carbono. Fuente: <http://www.fulcrumnano.com/applications/>.

#### **g. Doméstico**

Molduras de cocina, cubiertas y encimeras son fabricadas cada día más con materiales reforzados (Fig. 1.1-15). Pequeño y gran electrodoméstico utiliza híbridos en carcasas, material eléctrico, aislamiento, etc.



**Fig. 1.1-15.** Encimera de cocina fabricada con Silestone® reforzado con nanopartículas de plata como agente reforzante. Fuente: <http://www.silestoneinstitute.com>.

## h. Deportes

En este sector los diseños se centran en las grandes ventajas que presentan estos materiales, comparados con los utilizados convencionalmente (madera y metal). Por ello, material deportivo como raquetas de tenis, palos de críquet, palos de golf, cañas de pescar, botes, remos, equipo de tiro con arco, canoas y equipos de piragüismo, tablas de surf y wind-surf, patines, esquís, bastones, bicicletas (Fig. 1.1-16) y equipos de protección, incorporan nanocomposites de diferente índole.



**Fig. 1.1-16.** Chasis de bicicleta de titanio con relleno de resina epoxi reforzada con nanotubos de carbono. Fuente: <http://www.reinforcedplastics.com>



## 1.2 NANOCOMPOSITES POLÍMERO/ARCILLA

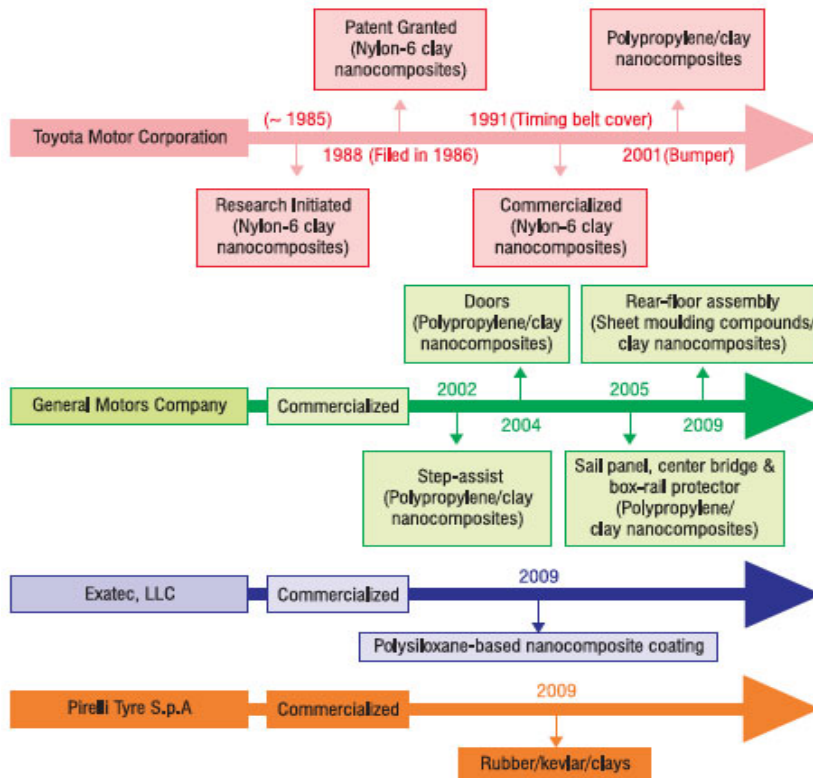
A finales de los años 80 la empresa automovilística Toyota, revolucionó la industria del automóvil con la patente de un nanocomposite de poliamida 6 y montmorillonita (Okada et al., 1987; Okada y Usuki, 2006), híbrido que aún sigue siendo utilizado en sus diseños. Algunas de las partes de los coches Toyota fabricadas con nanocomposites se muestran en la Figura 1.2-1.



**Fig. 1.2-1.** Partes de los automóviles Toyota realizadas con nanocomposites en la actualidad.  
Fuente: <http://nanowerk.com/>

Inicialmente la cantidad de refuerzo a adicionar en este tipo de sistemas fue motivo de discusión. Anteriormente a la patente de Toyota, los polímeros se reforzaban con fibras no nanométricas, en una cantidad comprendida entre 20-40 % en peso, pero en 1989 en el MRS Fall Meeting (Noviembre, 1989) (Okada et al., 1990) se demostró que con una cantidad inferior al 10% en peso de nanopartículas el material mejoraba sus propiedades considerablemente.

Este material, provocó el desarrollo de otros nanocomposites surgidos a partir de la idea de la combinación de un polímero termoplástico y una arcilla. Por ejemplo, años más tarde, otras empresas de la industria del automóvil como General Motors, empezaron también a incorporarlos en sus diseños (Fig.1.2-2).



**Fig. 1.2-2.** Línea del tiempo con las principales incorporaciones de nanocomposites polímero/arcilla en diseños de diferentes industrias automovilísticas. Fuente: <http://nanowerk.com/>

A partir de ahí, no solo la industria del automóvil, comienza a incorporar nanocomposites polímero/ nanopartículas inorgánicas en sus diseños. Múltiples investigaciones comienzan a centrarse en el estudio de la mejora de propiedades para conseguir un material óptimo, para una aplicación específica, dentro de un sector industrial. Debido a la versatilidad que se

puede llegar a alcanzar con estos nuevos híbridos se han conseguido nuevas aplicaciones que serían impensables en los polímeros. Algunas de estas nuevas aplicaciones se recogen en la Tabla 1.2-1.

**Tabla 1.2-1.** Relación entre el sistema polímero/refuerzo inorgánico con la característica principal que lo hace idóneo para una aplicación determinada (ordenados según sector industrial al que son destinados).

Sistema	Característica destacable	Sector industrial	Referencia
PA66/HALS/CuCl <sub>2</sub>	Menor degradación ultravioleta		Cerruti et al., 2005 Woo et al., 2007
Epoxi/mmt	Mayor resistencia mecánica	Aeronáutica Automoción	Balakrishnan y Raghavan, 2003
Termoplásticos/ mmt	Disminución de peso		Zeng et al., 2005
Epoxi/ mmt	Aumento vida útil	Construcción Ingeniería civil	Hackman et al., 2006
Poliretano /mmt	Mayor aislamiento		Gao et al., 2005
Poliamida/ mmt	Menor flamabilidad	Electricidad Electrónica	Gilman, 1997 Gilman, 1999
Polipropileno/ mmt			Hong et al., 2005b
Termoplásticos/ TiO <sub>2</sub>	Absorbedores de O <sub>2</sub>		Lange et al., 2003 Ray et al., 2006
Biopolímeros/mmt	Mejora de las propiedades barrera	Envase alimentario	Xiao-e et al., 2004 Rhim et al., 2013
Termoplásticos/CN T	Carácter antimicrobiano		Kang, et al., 2007
Epoxi/mmt	Mayor permeabilidad	Envases y embalajes	Kojima et al., 1993
Termoplásticos/ mmt	Mayor resistencia en fibras	Textil	Joshi et al., 2005

mmt: montmorillonita

Cabe destacar, que en la actualidad existen numerosas empresas que comercializan este tipo de materiales y en muchos de estos productos emplean arcillas como agente de refuerzo. En estos casos la empresa que los comercializa especifica el uso final del material desarrollado, ya que en la mayoría de los casos se busca una aplicación en concreto (Kang, et al., 2007;

Pavlidou y Papaspyrides, 2008). En la Tabla 1.2-2 se recogen algunos ejemplos de estos productos.

**Tabla 1.2-2.** Selección de nanocomposites polímero/arcilla comercializados en la actualidad. Modificada de Pavlidou y Papaspyrides, 2008.

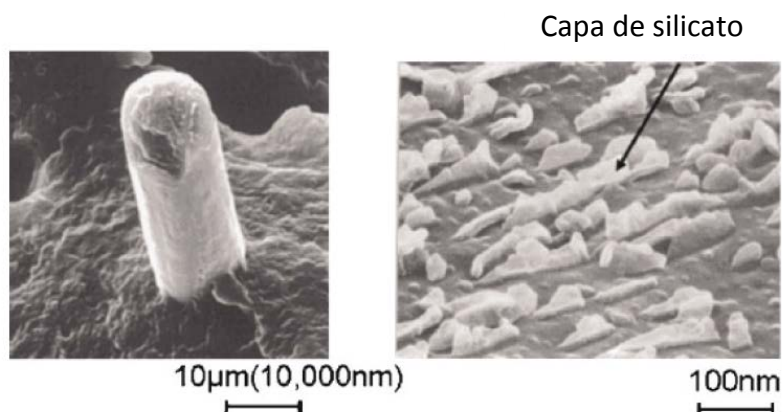
Producto Comercial	Característica destacable	Aplicación final	Empresa comercializadora
Nanocomposites de nylon	Mejora resistencia mecánica; menor distorsión a altas temperatura; mejora de propiedades barrera	Automoción; envases y embalajes	Bayer, Honeywell Polymer, RTP Company, Toyota Motors, Ube, Unitika
Nanocomposites de poliolefinas	Menor peso; fácil reciclabilidad; menor flamabilidad	Automoción; electricidad	Basell, Blackhawk Automotive Plastics, General Motors, Gitto Global Corporation,
M9™	Altas propiedades barrera	Botellas de cerveza y zumo; contenedores de film multicapa	Mitsubishi Gas Chemical Company
Aegis™	Menor distorsión a altas temperatura; menor velocidad de transmisión de oxígeno	Botellas; films	Honeywell Polymer
Forte™	Mayor resistencia al impacto; resistencia a mayores temperaturas	Automoción; mobiliario	Noble Polymer
NanoVin®	Modificación de la viscosidad a esfuerzos cortantes	Colchones; sillería	SolVin

### 1.2.1 Matrices

Dado que casi todos los polímeros pueden ser seleccionados como matrices, para ser reforzados con nanopartículas de arcilla, se ha seleccionado la clasificación que sugieren Okada y Usuki (2006), por ser los pioneros en la investigación de este tipo de materiales.

### a. Poliamida

Las poliamidas son ampliamente utilizadas en la industria de la automoción. Inicialmente se reforzaban con fibra de vidrio hasta que se demostró que sus propiedades mejoraban al reforzarse con nanopartículas de arcilla (Fig. 1.2-3) (Kohan, 1973; Okada et al., 1987).



**Fig. 1.2-3.** Comparación entre el tamaño de la fibra de vidrio y las láminas de montmorillonita en un nanocomposite de matriz de poliamida 6. Modificada de: Okada y Usuki, 2006.

Las aplicaciones más representativas de estos nanocomposites se encuentran en la fabricación de piezas de automóviles y en dispositivos electrónicos. Las propiedades mejoradas son resistencia mecánica, resistencia a altas temperaturas, propiedades barrera a diversos gases, reciclabilidad, vida útil, facilidad de impregnación de pinturas/barnices, ligereza y retardancia a la llama (Okada y Usuki, 2006).

### b. Poliimida

La importancia del uso de esta matriz procede en que al fabricar nanocomposites en forma de film, éste no pierde su transparencia y la exfoliación es muy fácil de conseguir, siempre y cuando se seleccione el

refuerzo adecuado (Okada y Usuki, 2006). Además, en estos sistemas Poliimida/arcilla se consiguen altas propiedades barrera, muy útiles en los films para la industria del envase y el embalaje (Yano et al., 1997).

### **c. Poliolefinas**

En este grupo, destacan las matrices formadas por polipropileno, polietileno y poliestireno. En todos los casos existen problemas de exfoliación, debido a la aglomeración de las partículas de arcilla.

El polipropileno, al igual que las poliamidas, es muy utilizado en la industria del automóvil, pero sus prestaciones son inferiores. Lo interesante de la fabricación de híbridos basados en él es el bajo coste que éste presenta (Okada y Usuki, 2006). El problema de la fabricación de nanocomposites polipropileno/arcilla se origina en el carácter hidrofóbico del polipropileno, lo que produce, en la mayoría de los casos, que sea necesario un agente acoplante, como el anhídrido maleico (Hasegawa et al., 1998). En los casos del polietileno y el poliestireno la problemática es similar (Okada y Usuki, 2006).

### **d. Otros termoplásticos**

El desarrollo de nanocomposites basados en otros termoplásticos se ha visto mermado debido a la dificultad de conseguir las propiedades deseadas. Matrices, como el polimetilmetacrilato (PMMA) y el ácido poliláctico, no adquieren las propiedades mecánicas esperadas. Otros, como el policarbonato y el tereftalato de polietileno, o más conocido como PET, dan grandes problemas de exfoliación y la formación de agregados los hace inviables (Okada y Usuki, 2006).

### e. Resinas

Usualmente las resinas son reforzadas con negro de carbono, dado que es una forma de evitar el principal problema que presentan, la vulcanización. El desarrollo del uso de nanopartículas de arcillas como agentes reforzantes reside en la longitud de las cadenas del polímero, tanto que en algunos casos (resinas fenólicas) es necesario el uso de agentes *crosslinkings*.

### f. Hidrogeles y cristales líquidos

Dadas sus altas prestaciones como absorbedores de líquidos, su facilidad para los cambios de volumen y el cambio de color debido a estímulos externos, cada día son más los estudios que se centran con este tipo de matrices poliméricas (De Rossi et al., 1991; Okada y Usuki, 2006). Las nanopartículas de arcillas les aportan la consistencia y propiedades mecánicas suficientes para producir en ellos un efecto *elongation-recovery* (Fig.1.2-4) que les aporta microexpansión. Esta propiedad los hace idóneos para muchas aplicaciones en el ámbito de la medicina y el desarrollo de medicamentos (Okada y Usuki, 2006).

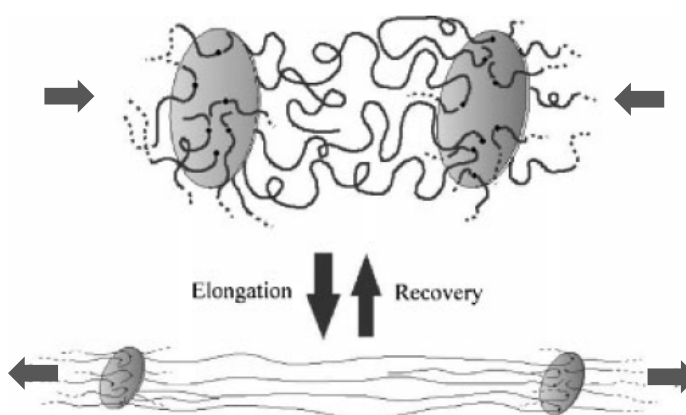


Fig. 1.2-4. Efecto *elongation-recovery* de un nanocompuesto de matriz de hidrogel y refuerzo de arcilla. Modificada de: Okada y Usuki, 2006.

En el caso de los cristales líquidos, el principal fin de la obtención de nanocomposites es conseguir efecto memoria en ellos (Okada y Usuki, 2006).

### 1.2.2 Minerales de la arcilla como agentes de refuerzo

Las arcillas, desde un punto de vista mineralógico, engloban un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, inferior a 2  $\mu\text{m}$ , por lo que el término arcilla tiene también connotaciones de tamaño de partícula (Galán-Huertos, 1990a; Grim, 1968).

Las propiedades de las arcillas dependen de su estructura. Éstas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ella, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica (bilaminares o T-O) o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas (trilaminares o T-O-T). Esto produce una exfoliación paralela a las láminas (Galán-Huertos, 1990a).

A pesar de presentar algunas diferencias estructurales, también pertenecen a este grupo los minerales de la arcilla sepiolita y paligorskita, pues están formados por láminas discontinuas tipo mica, pero a diferencia del resto de filosilicatos presentan hábito fibroso. (Galán-Huertos, 1990b)

Las arcillas industriales pueden dividirse en dos grupos. En primer lugar se encuentran las arcillas para la construcción o arcillas comunes, que se

componen por dos o más minerales de la arcilla, y diferentes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos; estas arcillas se utilizan como materiales de construcción y agregados. Por otro lado, están las denominadas arcillas especiales, constituidas principalmente por un solo tipo de arcilla. Éstas a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales (González-Pradas, 1990; Grim, 1968). Las arcillas especiales se dividen en caolines, bentonitas y sepiolita y paligorskita.

De todos los tipos de arcillas existentes, los utilizados como agente de refuerzo en nanocomposites polímero/arcilla son las arcillas especiales tipo bentonita y sepiolita y paligorskita (Okada y Usuki, 2006).

#### **a. Bentonitas**

Las bentonitas están compuestas principalmente por minerales del grupo de las esmectitas. Todas ellas tienen una estructura de tipo laminar (Doval-Montoya, 1990). Dentro de éstas las arcillas constituidas fundamentalmente por montmorillonita con Ca o Na (Ca-mmt y Na-mmt, respectivamente) como catión de cambio son las más empleadas como agente de refuerzo, una vez modificadas de formas superficial mediante un proceso denominado organofilización (Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

#### **b. Sepiolita y paligorskita**

La sepiolita y la paligorskita son arcillas con contenidos superiores al 50% en dichos minerales. Ambas son minerales de hábito fibroso con una enorme área superficial debido al pequeño tamaño de partícula y a la porosidad que presentan (Galán-Huertos, 1990b). Su uso como material de refuerzo de nanocomposites polímero arcilla está menos desarrollado, que en

el caso de las bentonitas pero en la mayoría de los casos se obtienen mejores resultados al usar este tipo de arcillas (de Paiva et al., 2008).

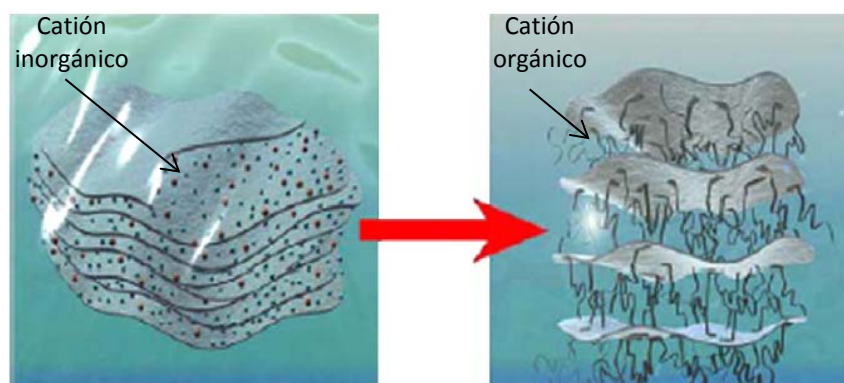
La Tabla 1.2-3 recoge algunos ejemplos de nanocomposites reforzados con diferentes tipos de arcillas. Además estas arcillas, no sólo se producen a escala de laboratorio, pues son comercializadas por diferentes empresas especializadas y han tenido éxito en los sistemas que se mencionan en la Tabla 1.2-3.

**Tabla 1.2-3.** Algunas arcillas especiales utilizadas como agentes de refuerzo en diferentes sistemas polímero/arcilla.

Arcilla (fabricante)	Modificador	Matriz	Referencia
Sepiolite (Henan Chemical)	Sal de amonio	Poliuretano	Chen et al., 2012
Sepiolite (Tolsa)	Sal de amonio	Ácido poliláctico	Fukushima et al., 2012
Na-mmt (Kunimine industries)	Cloruro de octadecilamonio	Polipropileno	Hasegawa et al., 2000
Sepiolite (Henan Chemical)	Sal de amonio	Polivinil alcohol	Huang et al., 2012
Montmorillonita K-10 (Aldrich)	Cloruro de dodecilamonio	Resina epóxica	Park et al., 2002
Na-mmt (Nanocor)	Cloruro de decadecilamonio Cloruro de dodecilamonio Cloruro de tetradecilamonio	Polietileno tereftalato	Sánchez-Solís et al., 2004
Ca-mmt (Nanjing Tangshan Clay Factory - China)	Cloruro de octadecilamonio	Poliamida 6	Shishan et al., 2004
Na-mmt(Southern Clay)	Éteres corona	Poliestireno	Yao et al., 2002
Na-mmt (Southern Clay)	Sal de amonio	Polietileno y polipropileno	Zhang et al., 2006

### 1.2.3 Organofilización de arcillas

Las arcillas utilizadas como agentes de refuerzo en nanocomposites de matrices poliméricas necesitan un tratamiento superficial, debido a la incompatibilidad existente entre el carácter hidrofóbico del polímero y el hidrofílico de la arcilla (de Paiva et al., 2008; Pavlidou y Papaspyrides, 2008). Por ello, las arcillas empleadas deben ser tratadas superficialmente en un proceso denominado organofilización, en el cual los cationes de cambio inorgánicos son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga (Fig. 1.2-5). De este modo la arcilla pasa de ser organofóbica a presentar afinidad por las moléculas orgánicas (de Paiva et al., 2008).



**Fig. 1.2-5.** Esquema de la reacción de cambio de cationes en una arcilla tipo bentonita.  
Modificada de: Pavlidou y Papaspyrides, 2008

Con este proceso el espaciado basal de la arcilla queda modificado. La separación entre capas y la afinidad con el polímero, depende de la molécula utilizada. Los compuestos orgánicos de uso más frecuente son los basados en sales cuaternarias catiónicas de amonio (de bromo, de cloro), surfactantes no iónicos (polietilen-glicol éter, anhídrido maleico, sales cuaternarias de fósforo) y algunas biomoléculas (proteínas, enzimas, amino ácidos). En la Tabla 1.2-3 se

recogen algunos ejemplos de modificadores utilizados para una arcilla y sistema polímero/arcilla en concreto (de Paiva et al., 2008).

#### 1.2.4 Métodos de obtención

Entre los métodos más utilizados en la obtención de nanocomposites de matriz polimérica y refuerzo de arcilla, destacan tres. En ellos, las condiciones del método variarán en función del polímero y de la arcilla seleccionada (Ajayan et al., 2003; Bhattacharya et al., 2007).

##### **a. Polimerización “in situ”.**

En este caso las materias primas para la obtención de los nanocomposites, son las nanopartículas de arcilla que se utilicen como refuerzo y el monómero del polímero que se desee como matriz. A una solución del monómero se añade la cantidad de arcilla deseada y se inicia la polimerización, la cual dependerá del polímero. Muchas veces es necesario el uso de catalizadores que activen la reacción. Una vez terminado el proceso, se obtiene el nanocomposite. Con este método es más fácil la interacción entre la matriz y la arcilla, pero en la mayoría de los casos es necesario modificar superficialmente los componentes (organofilización).

La mayor ventaja que presenta este método, es que se pueden obtener nanocomposites con altos porcentajes de refuerzo, pero dado que la optimización de las propiedades de estos híbridos se produce con porcentajes de refuerzo en torno al 5% (Choudalakis y Gotsis, 2009; Rao y Pochan, 2007), no sería imprescindible usar este método. La principal desventaja que presenta es la dificultad de trasladar el proceso a la escala industrial, pues haría falta un reactor de grandes dimensiones.

### **b. Mezclado en solución**

En este caso, las nanopartículas tratadas de forma superficial previamente se disuelven en un disolvente orgánico polar. A éstas se les añade el polímero disuelto en otro disolvente que sea compatible tanto con la mezcla de las nanopartículas como con el polímero. Al tener los dos componentes en disolución, las cadenas del polímero se intercalan entre las capas o las fibras de la arcilla. Una vez conseguido el intercalado se elimina completamente el disolvente por evaporación bajo vacío y se obtiene el nanocomposite. El principal problema que presenta esta técnica es el gran volumen de disolventes que necesita para la obtención de una pequeña cantidad de nanocomposite. Por ello, este método no se emplea a escala industrial.

### **c. Mezclado en fundido**

En este caso al polímero fundido se le añade la cantidad de nanopartículas deseada. Generalmente, el mezclado se realiza en una extrusora con dos tolvas de alimentación y un tornillo sin fin (simple o doble) como husillo que se encarga del mezclado. Por la primera de las tolvas se adiciona el polímero que entra en la cámara donde se elevará su temperatura hasta su fusión mientras se desplaza a lo largo de ésta con ayuda del tornillo sin fin. Por la segunda tolva, se dosifican las nanopartículas directamente al material fundido. Los esfuerzos cortantes que produce el husillo en el material, hacen posible la dispersión de la arcilla en la matriz. Una vez mezclado el material se extrusiona en la forma deseada y se obtiene el nanocomposite. Una de las principales ventajas que presenta este método es que no es necesario el uso disolventes, lo que abarata los costes. Además, es el método más utilizado por ser fácilmente reproducible en la industria al llevarse a cabo

en un equipo básico de procesado y producir menos contaminación (Yang et al., 2008).

#### d. Empleabilidad

La Tabla 1.2-4 recoge algunas recomendaciones de que método de fabricación es más efectivo en diferentes sistemas polímero/arcilla.

**Tabla 1.2-4.** Selección de sistemas matriz/refuerzo y método de obtención de los mismos. Modificada de Zeng et al., 2005

<b>Matriz</b>	<b>Refuerzo</b>	<b>Método de obtención</b>
Ácido poliláctico	mmt/ sepiolita	Mezclado en fundido
Epoxy	hectorita	Polimerización in situ
Nylon 6	mmt / kaolinita / sepiolita	Polimerización in situ Mezclado en fundido
Nylon 12	fluoromica	Polimerización in situ
Nylon 66	mmt	Mezclado en fundido
Policarbonato	mmt	Mezclado en fundido
Poliimida	mmt/saponita	Mezclado en solución
Polipropileno/ polietileno/ poliestireno	mmt	Polimerización in situ Mezclado en solución Mezclado en fundido
Policarbonato	mmt	Mezclado en fundido
PET	mmt	Polimerización in situ
Poliuretano	mmt	Polimerización in situ Mezclado en solución Mezclado en fundido

### **1.3 DEGRADACIÓN DE NANOCOMPOSITES POR MEDIO DE FUENTES NATURALES**

Uno de los principales factores de riesgo del uso de los nanocomposites es la exposición a diferentes agentes externos, que actúan en el nanocomposite como una fuente de degradación natural.

En un polímero se define como degradación como la pérdida de parte de la estructura molecular a través de reacciones químicas que producen la ruptura de enlaces primarios provocando la pérdida de propiedades características. Es común que la degradación afecte a la cadena principal del polímero. La degradación provoca la ruptura de las cadenas formando nuevas especies de menor peso molecular o productos ramificados o, incluso, reticulados. Puede darse el caso, de que la degradación provoque la eliminación del monómero produciéndose una despolimerización (Bussière et al., 2013; Kumar et al., 2009; Pandey et al., 2005). La pérdida de las propiedades por efectos ambientales que modifican la estructura química (altas temperaturas, condiciones extremas de humedad, condiciones extremas de salinidad, exposición a radiación ultravioleta, entre otros) causando modificaciones físicas, químicas o mecánicas es lo que se denomina envejecimiento. La Tabla 1.3-1 recoge los agentes naturales capaces de producir degradación en un polímero y el tipo de degradación producida (Kumar et al., 2009).

En general, la descomposición irreversible que se produce en la degradación puede presentarse de muchas maneras: pérdida de grupos laterales, entrecruzamiento de cadenas, disminución del peso molecular,

producción de estructuras inestables, liberación sucesiva de monómeros a causa de la ruptura de cadenas, acumulación masiva de monómeros, entre otros (Pandey et al., 2005)

**Tabla 1.3-1.** Tipo de degradación producida en un polímero según el agente externo natural al que esté expuesto (Kumar et al., 2009)

<b>Agente externo natural</b>	<b>Tipo de degradación</b>
Luz solar	Fotodegradación
Alta temperatura	Térmica
Agentes atmosféricos	Oxidativa
Humedad	Hidrolítica
Hongos y microorganismos	Biodegradación
Luz solar + oxígeno	Foto-oxidativa
Alta temperatura + oxígeno	Termo-oxidativa
Luz solar + humedad	Fotohidrolítica

Todos estos posibles resultados adversos se incrementan cuando la atmósfera que acompaña a las condiciones extremas de exposición es oxidante. El oxígeno es un elemento muy reactivo y reacciona rápidamente con los radicales que se producen por la acción de la degradación. De este modo se acelera el proceso, produciéndose productos de degradación que contienen oxígeno, lo que los hace detectables con técnicas de caracterización vibracional (Dong y Gijsman, 2010). El estudio de la degradación térmica o fotodegradativa es mucho más realista si se realiza teniendo en cuenta el oxígeno como agente oxidante, puesto que una vez que los nanocomposites se usen es muy probable que estén a la intemperie o bajo una atmósfera con oxígeno, además la termodegradación en ausencia de oxígeno (pirólisis) necesita temperaturas mucho más altas de las que, generalmente, estará sometido el nanocomposite (McNeill, 1992).

### 1.3.1 Degradación termo-oxidativa

Los polímeros son estables solamente por debajo de ciertas temperaturas límite ( $T_B$ ,  $T_m$ , etc). Cuando la temperatura sobrepasa estos límites comienza la descomposición. La estabilidad térmica depende de dos mecanismos, uno de ellos reversible, y se conoce como el ablandamiento típico del material al ser calentado. El otro, correspondiente a la descomposición de las cadenas, es irreversible. Este último no sólo se ve afectado por la temperatura sino también por el tiempo de exposición y la atmósfera circundante.

Generalmente, el aumento de la temperatura en los polímeros ataca los enlaces covalentes más débiles que forman la cadena polimérica (por ejemplo, en el caso de las poliamidas afecta en primer lugar al carbono contiguo al grupo amida). El comienzo de la ruptura aparece con la formación de un radical libre. La degradación depende de la actividad química que presente el radical formado, así como de la temperatura alcanzada. En el caso de que la degradación transcurra en presencia de oxígeno (termo-oxidación) la reacción será de tipo radicalica. El oxígeno ataca a los radicales, dándose una reacción de oxidación-reducción mediante la cual se forman peróxidos, que evolucionan a otros grupos funcionales moleculares, como aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas, etc. El esquema del proceso de degradación radicalico típico (también válido para la fotodegradación) se muestra en la Figura 1.3-1 (Kamiya y Niki, 1978).

En la etapa de propagación se generan multitud de peróxidos e hidroperóxidos muy inestables, los cuales reaccionan entre sí o con radicales procedentes de las cadenas, dando lugar a productos de degradación estables.

La degradación termo-oxidativa es detectable visualmente gracias a que los productos de degradación finales, suelen contener grupos cromóforos (como el grupo carbonilo, C=O) que amarillean el polímero.

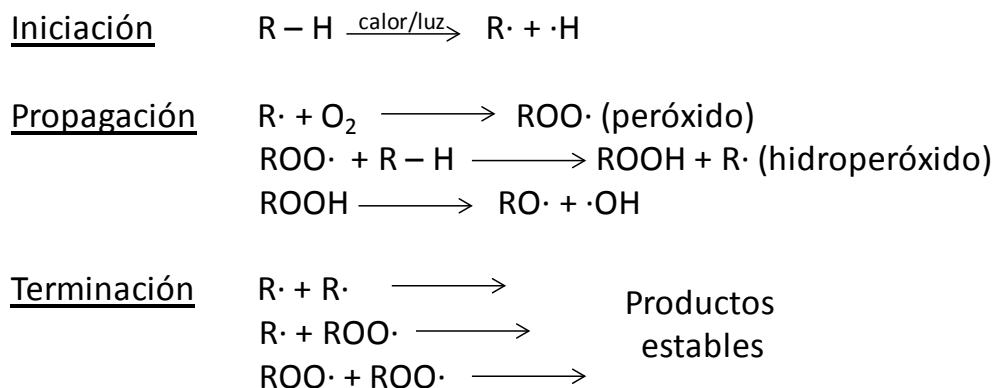


Fig. 1.3-1. Esquema de degradación general de los polímeros. Modificado de Kamiya y Niki, 1978.

Los polímeros más sensibles a este tipo de degradación son los obtenidos mediante un proceso de polimerización por adición, ya que es probable que la degradación termooxidativa comience en un extremo de la cadena. Por otro lado, los más estables a esta degradación son los más rígidos o cristalinos, ya que la difusión del oxígeno es peor en estas estructuras.

Como ya se ha dicho, las poliamidas y los nanocomposites fabricados a partir de ellas son ampliamente utilizados en automoción (Fig. 1.2-1). Una de su aplicación más común es la fabricación de piezas de protección en el motor. En esta zona, los materiales están continuamente expuestos a degradación termo-oxidativa. Por ello, numerosos autores centran sus investigaciones en el comportamiento de estos materiales bajo este tipo de degradación, estudiando la variabilidad del envejecimiento dependiendo del tiempo y la

temperatura de exposición. La Tabla 1.3-2 recoge algunos ejemplos de estas investigaciones.

**Tabla 1.3-2.** Estudios de degradación termo-oxidativa de las poliamidas para diferentes tiempos y temperaturas de exposición.

Sistema	Tiempo de exposición	Temperaturas de exposición	Referencia
PA66/ sales	7000 h (medidas aleatorias a diferentes tiempos)	110 °C	Cerruti y Carfagna., 2010
Poliamida 6 pura	72h (una medida cada 24h)	100, 115 y 130 °C	Gosh et al., 2000
Poliamida/ mmt	250 ( una medida cada 50h)	80,100,120 y 150 °C	Ito y Nagai, 2010
Poliamida 66 pura fibras	1750 h (medidas aleatorias a diferentes tiempos)	175 °C	Jain y Vijayan, 2002
	22h (una medida cada 2h)	245 °C	
Poliamida 6 /bentonita	35 d (una medida cada 7 d)	120, 150 °C	Kiliaris et al., 2009

### 1.3.2 Degradación foto-oxidativa

La energía que produce este tipo de degradación procede de los fotones de la radiación ultravioleta ( $\lambda < 400$  nm) procedente del Sol (radiación UV-Vis<sup>3</sup>). Para producir el inicio de la reacción (Fig. 1.3-1) es necesario que el contenido energético de la radiación sea el suficiente como para iniciarla (energía suministrada superior a la energía de disociación de los enlaces), lo que produce que en algunos polímeros exista mayor estabilidad frente a este tipo de degradación (Bussièrè et al., 2013). El problema de esta radiación, es

<sup>3</sup> Comprendida entre los 190-800 nm.

que la mayoría de los polímeros contienen en su estructura grupos cromóforos que absorben en el rango de UV-Vis (Tabla 1.3-3), por lo que son más sensibles a la ruptura (Zollinger, 1987).

**Tabla 1.3-3.** Relación entre algunos de los grupos cromóforos más comunes en los polímeros termoplásticos con la longitud de onda máxima que absorben ( $\lambda_{\max}$ ) (Zollinger, 1987).

Grupo Cromóforo	$\lambda_{\max}$ (nm)
C=C	171-177
C≡C	178-223
C=O	160-279
-C(CH)=O	208
-C(Cl)=O	220
-C(NH <sub>2</sub> )=O	178-220

Cuando en la radiación en presencia de oxígeno hay implicados fotones, como en este caso, es común encontrar varios mecanismos de ruptura (etapa de propagación del esquema de la Figura 1.3 -1). Una vez formado el doble enlace con el oxígeno (carbonilo) la ruptura puede producirse mediante dos mecanismos: Norrish I y Norrish II (Sam et al., 2013) (Fig.1.3-2). Mediante el mecanismo Norrish I, la ruptura se produce linealmente entre el grupo carbonilo y el grupo metileno adyacente, formándose dos radicales libres diferentes, uno con el carbonilo y otro con el metileno. En el mecanismo Norrish II la ruptura es más compleja, pues antes de la misma se forman intermedios cíclicos en equilibrio, que dan lugar a diferentes productos de degradación: carbonilos e hidróxidos (Fig. 1.3-2) (Sam et al., 2013; Thanki y Singh, 1998).



**Tabla 1.3-4.** Sistemas de polímeros y nanocomposites estudiados bajo condiciones de degradación foto-oxidativa.

Sistema	Longitud de onda	Tiempo de exposición	Referencia
Poliamida 6	>340 nm	19 d continuados	Carrocio et al., 2003
Poliamida 66 film	>340 nm	147 h continuadas	Carrocio y Puglisi, 2004
Poliamida 66/ HALS film Poliamida 66 /CuCl <sub>2</sub> film	<300nm	528 h continuadas	Cerruti et al., 2005
Polipropileno film Polietileno film Poliamida 6 film PET film	340 nm	102 min seco / 18 min mojado	Gijsman et al., 1999
Polietileno/ mmt	300 nm	200 h continuadas	Qin et al., 2003b
Poliestireno /mmt	300-800 nm	216 h continuadas	Remili et al., 2009

### 1.3.3 Efectos de las nanopartículas en la degradación

Dado el auge existente en las últimas décadas en el estudio de nanocomposites de matriz polimérica y refuerzo de arcilla, cada día son más los estudios acerca de la influencia de las nanopartículas en la degradación del nanocomposite (Kumar et al., 2009). Habitualmente, la introducción en el polímero de nanopartículas afecta negativamente a la durabilidad de éste bajo cualquier tipo de degradación de tipo oxidativo, pero no todas las posibilidades han sido estudiadas. De hecho, la influencia de las nanopartículas depende de muchos factores, entre los que se encuentran la morfología del nanocomposite, las condiciones de procesado y la naturaleza de los componentes por separado (Bussièrre et al., 2013).

Arcillas de tipo laminar, como la montmorillonita, producen un efecto negativo sobre el nanocomposite, pues aceleran el proceso de degradación e incluso disminuyen o inhiben el efecto de los posibles estabilizadores añadidos al nanocomposite. La principal causa de este efecto es la presencia de restos de amonio orgánico, el cual actúa de catalizador provocando puntos activos de degradación (Bocchini et al., 2010). El amonio procede del modificador orgánico utilizado en el proceso de organofilización. Esto implica que el efecto de la arcilla no dependa únicamente de la misma, sino también de los procesos previos a los que ésta haya sido sometida.

Otras de las impurezas presentes en las arcillas que afectan a la degradación, son los metales. Dependiendo del tipo de metal y de la cantidad existente del mismo, éste puede actuar como estabilizador o como catalizador (Bussièrre et al., 2013). Dado que la cantidad de impurezas no se puede controlar, en muchos casos que inhiba o acelere la degradación dependerá de la procedencia de la arcilla utilizada y de la cantidad utilizada como agente reforzante.



## **2.Objetivos**



La implantación de nanocomposites de polímero / arcilla en sectores industriales de todo tipo, tales como la aeronáutica, alimentaria, automovilística, construcción o farmacéutica, requiere el desarrollo de materiales viables en el proceso de fabricación, de los que se conozcan correctamente sus propiedades finales así como las variables y condiciones que las controlan, lo cual puede permitir fabricar “materiales a medida”. Además, su uso depende en gran medida del comportamiento del material bajo diferentes condiciones de trabajo, que en multitud de ocasiones pueden llegar a ser extremas. Los ensayos de degradación térmica acelerada y el envejecimiento foto-oxidativo por radiación ultravioleta simulan algunas de las condiciones extremas a las que se podrían ver sometidos este tipo de materiales. La caracterización del comportamiento y de las propiedades de los nanocomposites poliamida 66/sepiolita puede ser clave a la hora de seleccionarlos para una aplicación industrial en concreto. Algunos autores han comenzado a estudiar otros sistemas de poliamida reforzados con arcillas diferentes a la sepiolita bajo distintas condiciones de exposición (Cerruti y Carfagna, 2010; Kiliaris et al., 2009; Vilar et al, 2013), pero en sistemas donde se emplea PA66 como matriz y sepiolita como refuerzo, existen muy pocos datos en la literatura científica. De acuerdo con la hipótesis planteada y la laguna de conocimiento existente en este campo, los objetivos concretos a alcanzar son los siguientes:

- Analizar el cambio en las propiedades mecánicas, térmicas y cristalográficas de la matriz de poliamida cuando ésta se ve reforzada con diferentes porcentajes de sepiolita. Comparar las propiedades obtenidas entre cada uno de los nanocomposites estudiados.

- Determinar el grado de exfoliación y la dispersión del refuerzo dentro de la matriz para los diferentes nanocomposites. Comparar la dispersión de los nanocomposites según la cantidad de sepiolita añadida.
- Obtener un modelo estructural de la distribución espacial del refuerzo fibroso dentro de la matriz de poliamida, que permita predecir el comportamiento del nanocomposite cuando esté sometido a diferentes condiciones.
- Estudiar el cambio en las propiedades características del nanocomposite tras una exposición térmica prolongada a temperaturas extremas, con lo que se produce un envejecimiento acelerado. Analizar cómo afecta el envejecimiento a la distribución espacial y a las propiedades cristalográficas, con lo que se determinará en qué grado se produce la degradación en el nanocomposite para diferentes temperaturas de exposición.
- Estudiar la variación de las propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y cristalográficas tras una foto-oxidación por radiación ultravioleta. Analizar los cambios estructurales que se producen en el material, para averiguar el comportamiento del mismo tras su exposición continuada a radiaciones solares.

# **3. Materiales y Métodos**



## 3.1 MATERIAS PRIMAS

Para la fabricación de los nanocomposites de matriz polimérica y refuerzo inorgánico estudiados en esta Tesis Doctoral, se han seleccionado la poliamida 66 (PA66) como matriz y la sepiolita como refuerzo. A continuación, se describen las principales características de cada uno de los componentes por separado.

### 3.1.1 Poliamida 66

La poliamida, también conocida como nylon, es un polímero termoplástico de condensación, semicristalino, que presenta enlaces tipo amida en su estructura molecular. Todas las poliamidas son duras y resistentes al rozamiento y al desgaste, así como a la acción de los agentes químicos, excepto a fenoles, cresoles y al ácido fórmico. Generalmente, se presenta en dos formas: rígida, útil para fabricar tornillos, piezas de maquinaria, electrodomésticos, utensilios caseros, etc. y fibrosa, dada su gran capacidad para formar hilos, lo que la hace óptima para la industria textil. En las Figuras 3.1-1 y 2 se muestran ejemplos de usos de la PA.



**Fig. 3.1-1.** Tubos rígidos de PA66 diseñados para trabajar bajo altas temperaturas. Fuente: <http://www.mebraplastik.com>.



Fig. 3.1-2. Hilo torcido de nylon de aplicación naval. Fuente: <http://www.elpalangre.com>.

Dentro de las poliamidas existen muchos tipos, la mayor parte sintetizadas a partir de diaminas, ácidos dicarboxílicos, aminoácidos o lactamas. De entre las poliamidas se ha seleccionado la PA66 rígida como matriz. Este nylon se obtiene a partir de la condensación de la hexametilen diamina ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ) con ácido de adípico ( $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ) (Fig. 3.1-3). Su nombre se deriva de las posiciones que presentan los grupos funcionales amida dentro de la cadena, pues el átomo de carbono inicial y el sexto contienen el grupo  $\text{C}=\text{O}$ . La síntesis de este polímero se muestra en la Figura 3.1-3.

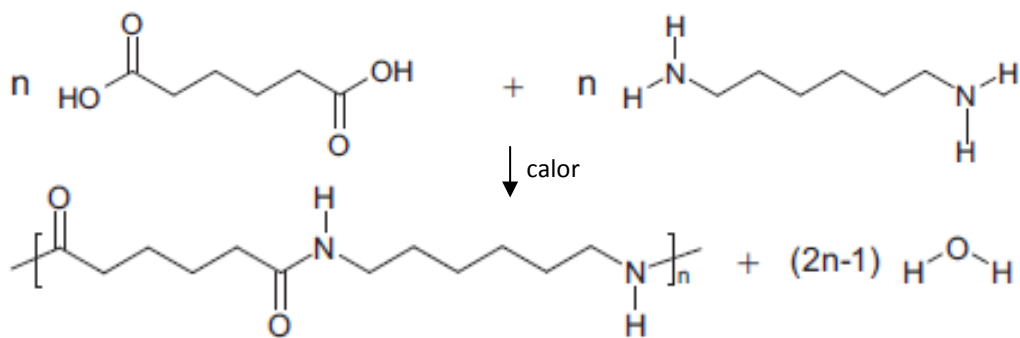
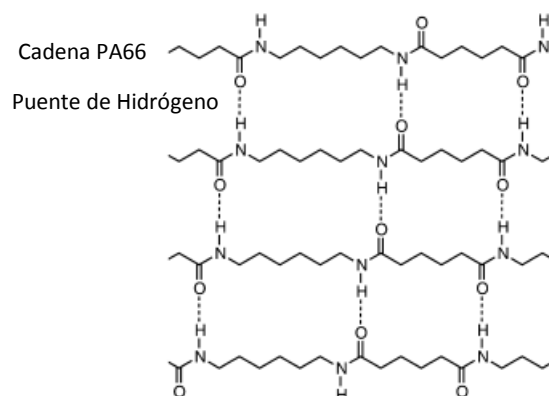


Fig. 3.1-3. Síntesis de la PA66 a partir de ácido de adípico y hexametilen diamina (arriba). Monómero de repetición formado (abajo).

Su nombre según la IUPAC es Poli[imino(1,6-dioxohexametilen) imnohexamethylen] y su fórmula molecular general es  $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$ . El peso molecular del monómero de repetición es de 226.32 g/mol (Fig. 3.1-3).

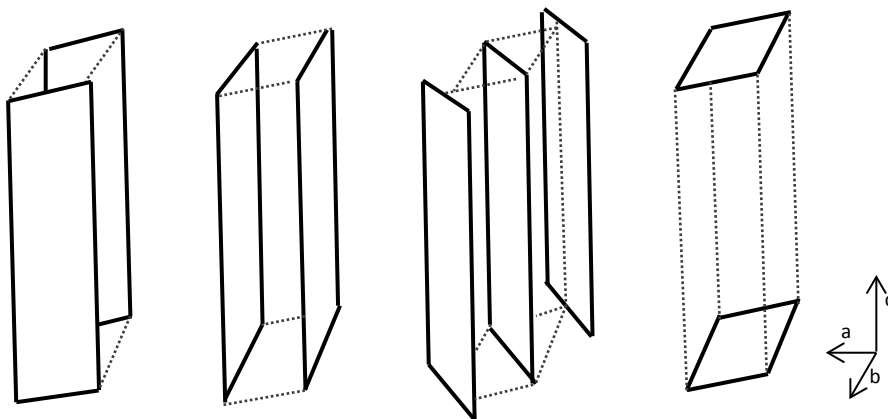
La PA66 rígida se caracteriza por presentar dureza, resistencia a la abrasión y gran estabilidad termo-dimENSIONAL. Sus propiedades mecánicas tienen un intervalo óptimo de utilización desde temperaturas bajas hasta por encima de 100 °C, intervalo en el cual mantiene su tenacidad y flexibilidad. Por encima de 130 °C, sufre procesos de decoloración e hidrólisis (Gómez-Antón y Gil-Bercero, 1998). Estas características físicas y mecánicas dependen de la microestructura del material, donde se incluyen parámetros como la cristalinidad, la perfección del cristal, la orientación, distribución de zonas cristalinas y amorfas, etc.

El carácter semicristalino de la PA66, del que dependen sus buenas propiedades mecánicas y de barrera, se debe a la disposición espacial que adquieren las cadenas y las lamelas del polímero, gracias a los puentes de hidrógeno que las unen tal y como se muestra en la Figura 3.1-4 (Vasanthan, 2012).



**Fig. 3.1-4.** Uniones de las cadenas de la PA66 mediante puentes de hidrógeno (H...O).  
Modificada de: Vasanthan, 2012.

Estos puentes de hidrógeno tienen gran influencia sobre las propiedades térmicas del polímero al depender de ellos las zonas cristalinas, y por lo tanto el orden interno. Son los encargados de la unión existente entre las cadenas del polímero produciendo lamelas bidimensionales, que a su vez están unidas entre sí aportando el carácter tridimensional a la estructura. La disposición espacial del conjunto depende de la temperatura (temperatura de equilibrio de fusión para PA66 pura, según la literatura, es 301 °C y el calor latente de fusión ( $\Delta H^0$ ) es de 196 J/g (Lee y Phillips, 2007). Además, en las zonas cristalinas de este polímero coexisten varios tipos de estructuras cristalográficas (denominados polimorfos), que dependen en gran medida de las condiciones de procesamiento del material. Por un lado, se encuentra la estructura  $\alpha$  triclinica y por otro la estructura  $\gamma$  monoclinica (pseudo-hexagonal, Fig. 3.1-5) (Kohan, 1995; Kang et al., 2005).



**Fig. 3.1-5.** Planos cristalográficos más característicos del polimorfo  $\gamma$ . Modificada de Kang et al., 2005.

En el polimorfo  $\alpha$  las cadenas presentan una conformación en zig-zag y la distribución es centrosimétrica, lo que lo hace muy estable. Debido a esto, en estado sólido normal, las cadenas de la PA66 se distribuyen de forma

triclínica (Murthy, 2006), en la mayoría de los casos formando el polimorfo  $\alpha$ , que a menudo coexiste con un tercer polimorfo, también triclínico, denominado  $\beta$ . La aparición del polimorfo  $\gamma$  se produce cuando la temperatura a la que se encuentra el polímero supera su  $T_B$ . En esta transición existe un desplazamiento de las lamelas de forma que la disposición espacial deja de ser triclínica para ser pseudohexagonal (Feldman et al, 2006; Vasanthan et al., 1998). En la Tabla 3.1-1 se recogen los parámetros cristalográficos de los tres posibles polimorfos de la PA6, en donde se aprecia, en los valores de los ángulos, el movimiento que sufre la estructura de la PA66 durante la transición de Brill. (Bunn y Garner, 1947; Kohan, 1995).

**Tabla 3.1-1.** Parámetros cristalográficos de la red cristalina de la PA66 en los diferentes polimorfos en los que se puede encontrar (Bunn y Garner, 1947; Kohan, 1995)

Parámetro	Fase $\alpha$	Fase $\beta$	Fase $\gamma$
a (Å)	4.9	4.9	5.15
b (Å)	5.4	8.0	5.15
c (Å)	17.2	17.2	17.2
$\alpha$ (°)	48.5	90	90
$\beta$ (°)	77	77	90
$\gamma$ (°)	63.5	67	60(120)

Existen tres planos característicos en la fase  $\alpha$ , (100), (010) y (110). El plano (010) es el más rígido, pues viene determinado por la posición espacial de las lamelas, por lo que está formado por los puentes de hidrógeno existentes entre los grupos amida (Fig. 3.1-4). La disposición existente entre las cadenas del polímero constituye los planos (010) y (110). En el cambio a la fase  $\gamma$ , los espaciados correspondientes a estos tres planos se igualan y dejan de ser tres los planos característicos para ser solo uno. De ahí la aparición en los

patrones de difracción de dos picos característicos para la fase  $\alpha$  ((010) y (010/110)) y de uno para la fase  $\gamma$  (Murthy, 2006; Vasanthan et al., 1998)

### 3.1.2 Sepiolita

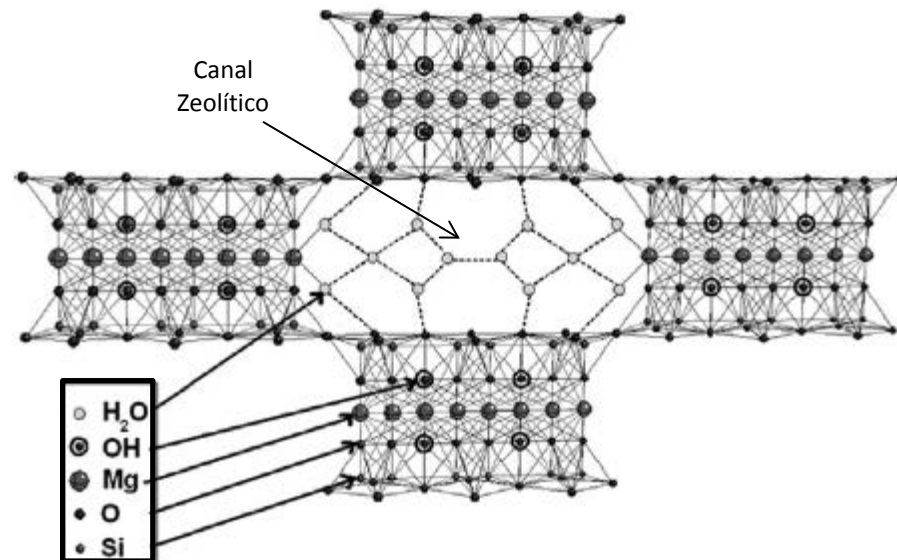
La sepiolita es un mineral que pertenece al grupo de los filosilicatos fibrosos. La Figura 3.1-6 muestra la sepiolita en su estado natural. Su nombre procede del griego sepia- “sepia” y -lithos “piedra”. La fórmula estequiométrica del término extremo rico en Mg es  $Mg_4(OH)_2Si_6O_{15} \cdot 6H_2O$  (peso molecular 613.82 g/mol), pudiéndose dar sustituciones isomórficas. Los porcentajes de cada uno de los elementos en el término extremo son 15.84, 27.45, 1.97, 54.74 % para el Mg, Si, H y O, respectivamente.



**Fig. 3.1-6.** Sepiolita en estado sólido natural.

La sepiolita pertenece al grupo de los filosilicatos fibrosos cuya estructura está formada por capas continuas de tetraedros de silicio cuyos oxígenos apicales está periódicamente invertidos (cada seis unidades). Como consecuencia de la inversión periódica de los oxígenos apicales de los tetraedros de silicio, la sepiolita desarrolla morfología fibrosa y canales estructurales que contienen moléculas de agua y cationes intercambiables.

Esta disposición espacial tan característica define su estructura cristalina, la cual se muestra en la Figura 3.1-7. Los parámetros de red son  $a = 0.528 \text{ nm}$ ,  $b = 2.695 \text{ nm}$  y  $c = 1.337 \text{ nm}$  (Jones y Galán, 1998).

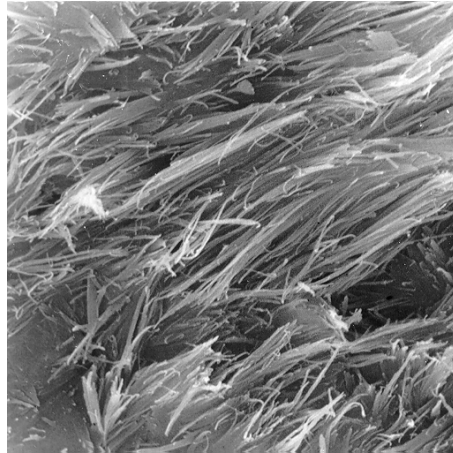


**Fig. 3.1-7.** Proyección de la estructura cristalina de la sepiolita sobre el plano (001). Modificada de Tartaglione et al., 2008.

Esta disposición de los tetraedros crea en la estructura los denominados canales zeolíticos, de dimensiones  $3.7 \times 10.6 \text{ \AA}$ . Muchas de las propiedades físicas que presenta esta arcilla dependen de ellos.

El hábito fibroso de la sepiolita, su pequeño tamaño de partícula y la porosidad de sus agregados (Fig. 3.1-8) aporta gran área superficial (en torno a los  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). El tamaño de las fibras es variado y presenta una media de  $800 \times 25 \times 4 \text{ nm}$  (Jones y Galán, 1988; Lazarević et al., 2009). García-Romero y Suárez-Barrios (2012) indicaron que son frecuentes las agrupaciones de fibras sueltas (laths) que mediante un proceso de agregación se acumulan formando rods; la

unión de rods da lugar a agregados de mayor tamaño que se denominan bundles.



**Fig. 3.1-8.** Fibras de sepiolita tomadas con un microscopio electrónico. Fuente: Yebra-Rodríguez, 2000.

En cuanto a sus propiedades, hay que destacar su excelente propiedad para captar iones, gran microporosidad, estructura capilar, alta área superficial y gran cantidad de grupos activos. La distribución espacial de los átomos dentro de ella producen que sea susceptible a tratamientos ácidos y /o térmicos. Los tratamientos ácidos aumentan la actividad catalítica y adsorbente de la sepiolita, en el primero de los casos porque aumentan el número de centros ácidos en la superficie de las fibras y en el segundo porque la sílice libre es responsable de parte del aumento de la capacidad de adsorción (Vicente-González et al., 1994; Yebra-Rodríguez et al., 2003). Los tratamientos térmicos aumentan igualmente la capacidad adsorbente, siempre y cuando no se alcance el límite por encima del cual se destruye la estructura cristalina de la sepiolita, y por tanto la totalidad de los microporos.

Hay que añadir que en los canales zeolíticos no suelen penetrar estructuras ajenas, sino que éstas suelen ser adsorbidas (González-Pradas et al., 1990).

La gran disponibilidad de este material en la Naturaleza, así como su bajo coste económico, su atoxicidad, su color neutral y sus grandes propiedades de barrera lo hacen idóneo para su uso como refuerzo de polímeros termoplásticos. Para este uso la sepiolita debe ser organofilizada para producir una buena adhesión interfacial entre los componentes orgánicos e inorgánicos (Bilotti et al., 2009). Algunos autores han comenzado a utilizarla sin organofilizar, dadas sus buenas propiedades superficiales, obteniendo resultados similares (Bocchini et al., 2010). En el proceso de organofilización, la arcilla se somete a un proceso mediante el cual las cargas de sus cationes se modifican de forma que se mejora la miscibilidad con el polímero. Esto se debe a que la matriz polimérica, de carácter hidrofílico, no es compatible con la superficie hidrofóbica de los silicatos que forman la sepiolita (Mert y Yilmazer, 2008). No obstante, las propiedades del nanocomposite obtenido variarían en función de las características de la arcilla tales como tamaño, presencia de agregados, orientación, distancia interlaminar, molécula orgánica de organofilización utilizada, etc.



## 3.2 MATERIALES: NANOCOMPOSITES

Los nanocomposites estudiados a lo largo de esta Tesis Doctoral fueron obtenidos a partir de PA66 comercial (Dinalon<sup>®</sup>, grupo Repol S.L.-España) y sepiolita organofilizada mediante la molécula dimetil di (hidratado) amonio, distribuida por Tolsa S.A. (España). Al polímero se le adicionaron diferentes porcentajes de refuerzo en peso de órgano-sepiolita, obteniéndose 6 muestras diferentes, cuyos porcentajes se recogen en la Tabla 3.2-1.

**Tabla 3.2-1.** Porcentajes de refuerzo en peso de sepiolita para las muestras de nanocomposites estudiadas.

Muestra	Porcentaje de sepiolita (%en peso.)
PA66-S-0	0
PA66-S-1	1
PA66-S-3	3
PA66-S-5	5
PA66-S-7	7
PA66-S-9	9

Los porcentajes de refuerzo oscilan en torno al 5% en peso y son inferiores al 10 wt.%, ya que las propiedades óptimas para este tipo de híbrido se optimizan para estos valores (Choudalakis y Gotsis, 2009; Rao y Pochan, 2007). Las muestras se obtuvieron mediante un proceso de mezclado en fundido en una extrusora de doble husillo a una velocidad de 250 rpm y una temperatura de mezclado de 250 °C. Mediante este proceso las muestras se obtuvieron en forma de granza (Fig. 3.2-1). La PA66 pura (muestra PA66-S-0) fue sometida también al proceso de extrusión para garantizar las mismas

condiciones de procesado en todas las muestras y así poder compararlas entre sí.



**Fig. 3.2-1.** Granza de PA66 pura (a) y nanocomposites: PA66-S-1 (b), PA66-S-3 (c), PA66-S-5 (d), PA66-S-7(e) y PA66-S-9 (f).

### 3.2.1 Tipos de probetas

Una vez obtenida la granza de los híbridos, ésta fue inyectada para obtener probetas de diferentes dimensiones.

Previo al proceso de inyección la granza fue deshumidificada en un deshumidificador industrial KKT 75 de KOCH. El material estuvo durante las 24 horas previas a la inyección a una temperatura de 80 °C. De este modo, se

eliminó la humedad de la granza, ya que el carácter higroscópico de la PA66 puede afectar al proceso de inyección.

Tras la deshumidificación se procede a la inyección del material. Para ello, se utilizó el equipo BABYPLAST 6/10P de CRONOPLAST. Éste es una máquina inyectora específica para material termoplástico y diseñada para la inyección de pequeñas piezas. Está provisto de una tolva de alimentación por donde se introduce el material. De ahí, el material pasa a la cámara de plastificación. Una vez en ella, el material se calienta hasta los 285°C y atraviesa un sistema de bolas de acero, que favorece el proceso de plastificación. La inyección se produce mediante el accionamiento de un pistón que empuja el material con una presión de 2630 kp/cm<sup>2</sup>. El material atraviesa una boquilla por la cual se va rellenando el molde deseado a una presión de inyección de 250 MPa. La fuerza de cierre del molde es de 6250 kp y la de apertura de 400 kp.

- **Molde “probeta de tracción”**

El molde utilizado fue el requerido por la Norma UNE-EN ISO 527-2 (procedimiento estándar que se seguirá en el ensayo de tracción). Se ha seleccionado el molde tipo 1BA. La forma y dimensiones de la probeta obtenida se muestran en la Figura 3.2-2 y se recogen en la Tabla 3.2-2 respectivamente.

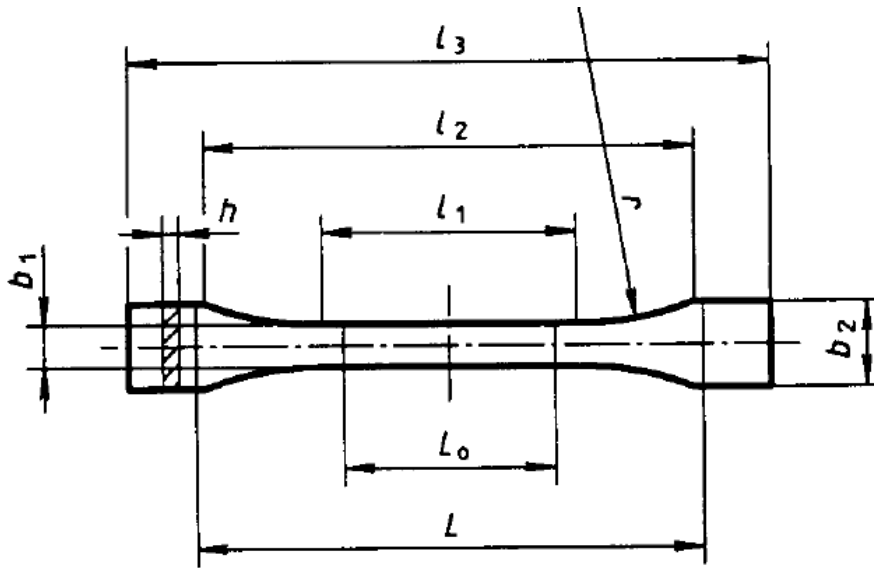


Fig. 3.2-2. Forma de la probeta tipo 1BA. Fuente: Norma UNE-EN ISO 527-2.

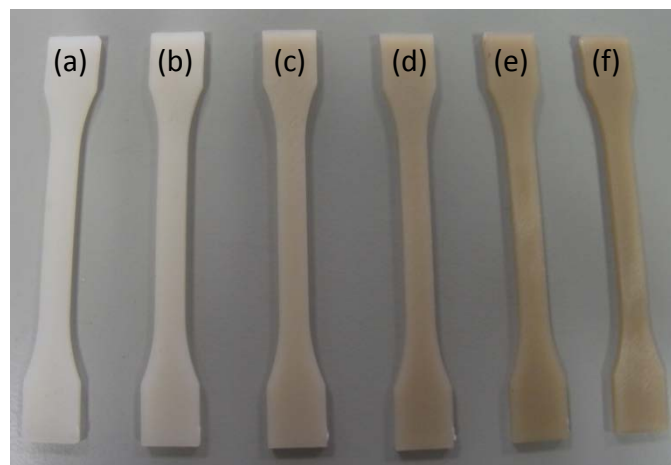
Tabla 3.2-2. Dimensiones de la probeta tipo 1BA. Fuente: Modificado de la Norma UNE-EN ISO 527-2.

Parámetro	Medida en milímetros
$l_3$	Longitud total $\geq 75$
$l_1$	Longitud de la zona paralela estrecha $30 \pm 0.5$
$r$	Radio $\geq 30$
$l_2$	Distancia entre zonas paralelas anchas $58 \pm 2$
$b_2$	Anchura en los extremos $10 \pm 0.5$
$b_1$	Anchura en la zona estrecha $5 \pm 0.5$
$h$	Espesor $\geq 2$
$L_0$	Distancia entre marcas $25 \pm 0.5$
$L$	Distancia inicial entre mordazas $l_{20}^{+2}$

Las probetas estuvieron en todo momento exentas de tensiones de torsión. Se comprobó que las superficies quedaran paralelas y recíprocamente perpendiculares. Además, éstas quedaron libres de ralladuras, oquedades, rechupes y rebabas. Mediante un control visual de las probetas se comprobó que no existiera ninguno de los defectos citados, que pudieran producir

errores a la hora de realizar el ensayo de tracción con ellas. Con la ayuda de un calibre se comprobó la rectitud, perpendicularidad y lisura de bordes y superficies. Las probetas con defectos o faltas (visibles o medibles) fueron desechadas según indica el procedimiento estandarizado de la norma UNE-EN ISO 527-2.

Una imagen de una de las probetas inyectadas para cada uno de los nanocomposites fabricados (Tabla 3.2-1) se muestra en la Figura 3.2-3.



**Fig. 3.2-3.** Probetas tipo 1BA de los nanocomposites: (a) PA66-S-0, (b) PA66-S-1, (c) PA66-S-3, (d) PA66-S-5, (e) PA66-S-7 y (f) PA66-S-9.

- **Molde “placa”**

Se seleccionó un segundo molde no normalizado en forma de placa. Las dimensiones de las placas obtenidas fueron 80 x 50 mm con un espesor de 1 mm (Fig. 3.2-4). Al igual que las descritas anteriormente, todas aquellas placas con defectos o faltas de tipo visual serán desechadas. En el caso de existencia de fallos dimensionales, las probetas no serán rechazadas; este tipo no será

sometido a ensayos en los que las dimensiones de la placa sean determinantes.



**Fig. 3.2-4.** Placa inyectada de la muestra PA66-S-5.

## 3.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 3.3.1 Degradación por fuentes naturales

Las muestras de nanocomposites de PA66/Sepiolita fueron degradadas mediante diferentes procesos oxidativos, los cuales se describen en los siguientes apartados.

- **Degradación termo-oxidativa**

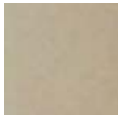


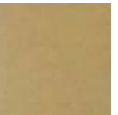
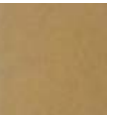
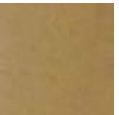
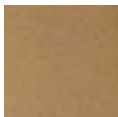
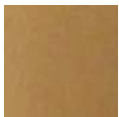
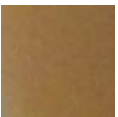
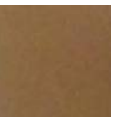
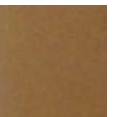
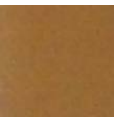
Muestras seleccionadas de PA66-S-0 y PA66-S-5 fueron degradadas termo-oxidativamente en un horno CARBOLITE® TLK38. Para producir no solo degradación térmica, el horno se mantuvo durante todo el proceso con flujo medio de aire del exterior. Con esto se produjo la existencia de oxígeno necesaria en la cámara, para provocar la oxidación de los nanocomposite.

La degradación termo-oxidativa se ha realizado a dos temperaturas diferentes, ambas por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Las temperaturas seleccionadas fueron 110 y 150 °C. La primera de ellas por debajo de la transición de Brill del polímero y la segunda por encima (Bernstein et al., 2005).


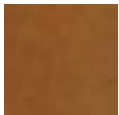

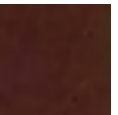
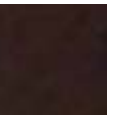
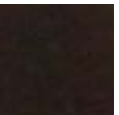
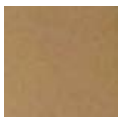
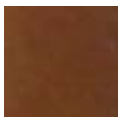
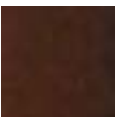
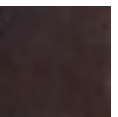
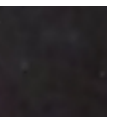
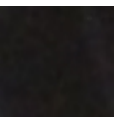
El proceso de degradación se ha realizado durante un periodo de 35 días. Durante este tiempo, se ha sacado del horno una muestra cada 7 días, obteniéndose muestras a 0 días, 7 días, 14 días, 21 días, 28 días y 35 días. Imágenes del color de las muestras tras la degradación se recogen en las Tablas 3.3-1 y 3.3-2. Previo al envejecimiento acelerado, las muestras fueron pretratadas en el mismo horno durante un periodo de 72 h a 60 °C (la muestra

a 0 días se sacó del horno tras este pretratamiento). El proceso de degradación se repitió para las dos temperaturas seleccionadas.

**Tabla 3.3-1.** Imágenes de las muestras degradadas a la temperatura de 110 °C donde se aprecia el cambio de color debido al envejecimiento acelerado.

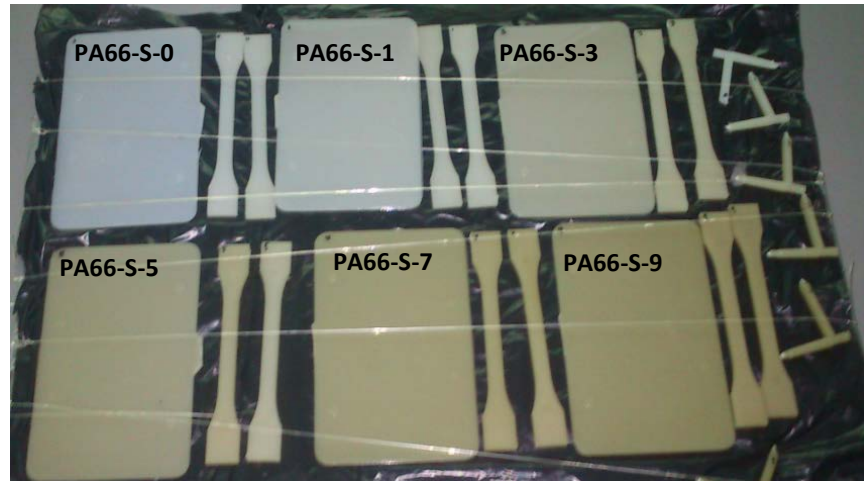
110 °C						
Muestra	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días	35 días
PA66-S-0						
PA66-S-5						

**Tabla 3.3-2.** Imágenes de las muestras degradadas a la temperatura de 150 °C donde se aprecia el cambio de color debido al envejecimiento acelerado.

150 °C						
Muestra	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días	35 días
PA66-S-0						
PA66-S-5						

- **Degradación foto-oxidativa**

En el caso de la degradación foto-oxidativa fueron envejecidas muestras de todos los nanocomposites estudiados. (Fig. 3.3-1).



**Fig. 3.3-1.** Disposición de algunas de las muestras antes de ser degradadas foto-oxidativamente.

Para ello, se seleccionó el método A de la Norma UNE-EN ISO 4892-1. El tipo ciclo fue el número 2 con una irradiación constante de arco de xenón de  $550 \text{ W/m}^2$  y una temperatura de BST (estándar de negro de temperatura) de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . El tiempo de degradación fue 240 h; cada 2 h las muestras fueron sumergidas en agua desionizada durante 18 min, según indica el procedimiento normalizado. Para este proceso se ha utilizado una cámara Solarbox 1500e RH. Algunas de las muestras degradadas se muestran en la Figura 3.3-2.



Fig. 3.3-2. Muestras de nanocomposites después de ser degradadas foto-oxidativamente.

### 3.3.2 Comportamiento mecánico

El estudio del comportamiento mecánico es esencial para definir a qué tipo y a qué cantidad de esfuerzos se puede someter el nuevo material sin que se produzca un fallo.

Estos ensayos, mayoritariamente destructivos, buscan averiguar el comportamiento del material bajo esfuerzos externos de diferente naturaleza (cargas longitudinales, transversales, de torsión, etc.). Además, al estar normalizados, se pueden comparar diferentes materiales entre sí. Suelen ser ensayos robustos en los que la mayor dificultad está en la selección y obtención de las muestras a ensayar, ya que suelen ser probetas específicas.

Entre todos los ensayos de carácter mecánico que existen (tracción, torsión, compresión, fatiga, dureza, etc.) es el ensayo de tracción del que se obtiene más y mejor información, ya que con los datos que aporta se puede caracterizar por completo un material de forma mecánica. (Beer et al., 2001).

- **Ensayo de tracción**

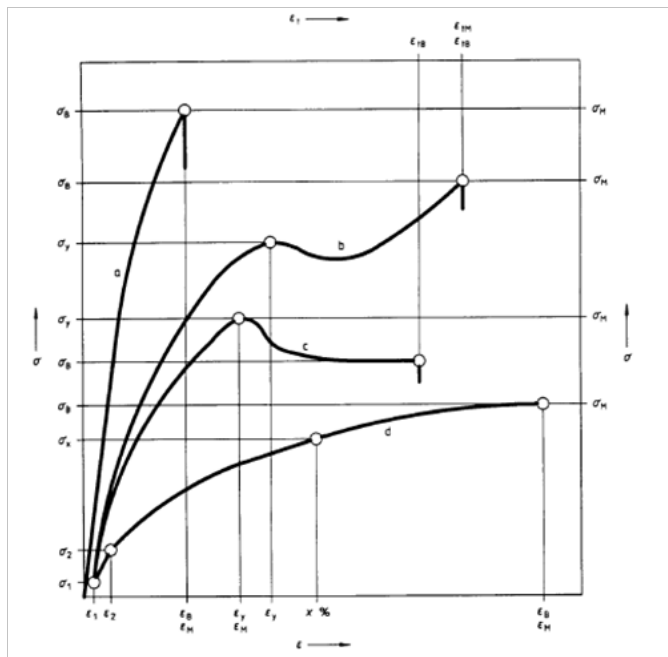
Las propiedades mecánicas de las muestras se han determinado a partir de un ensayo de tracción normalizado según las normas: UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN-ISO 527-2. El equipo utilizado para el ensayo fue una Máquina Universal de Ensayos MTS Insight™ de 5kN de capacidad de carga equipado con extensómetro, disponible en el Departamento de Ingeniería Química Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén.

En primer lugar se catalogó el material a ensayar para seguir las pautas correspondientes según el tipo de material. Éstas se especifican en la norma UNE-EN ISO 527-1. Los nanocomposites de PA66/sepiolita se incluyeron en la categoría de *materiales termoplásticos rígidos y semirrígidos para moldeo y extrusión, incluidas las composiciones cargadas y reforzadas, además de los tipos no cargados; hojas y películas de termoplásticos rígidos y semirrígidos* (UNE-EN-ISO 527-1). Este método es apto para probetas moldeadas tipo 1BA (Fig. 3.2-1).

Durante el ensayo, la probeta se somete a una carga axial de valor ascendente, durante este proceso la probeta se alarga a lo largo de su eje principal a velocidad constante hasta su rotura o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) hayan alcanzado un valor determinado previamente. En este caso los nanocomposites serán ensayados hasta su fractura. A medida que transcurre el ensayo, se miden la carga soportada y el alargamiento producido. En cada caso, se realizaron un número mínimo de cinco medidas (5 probetas por muestra), donde el resultado final del ensayo es la media de las cinco medidas. La Figura 3.3-3 muestra las diferentes gráficas

esfuerzo-deformación que pueden obtenerse para un termoplástico rígido o semirrígido.

De forma general, se distinguen dos zonas. En cada una de ellas el material presenta comportamientos distintos, ocasionados por el tipo de deformación que se haya producido bajo la carga aplicada. La primera zona (a bajas deformaciones) es el comportamiento elástico del material. Se caracteriza porque el material, al cesar la carga aplicada, recupera la forma y dimensiones iniciales, siendo las deformaciones proporcionales a los esfuerzos (líneas rectas). Las deformaciones correspondientes hasta el final de la proporcionalidad corresponden a su zona elástica, siendo la constante de proporcionalidad el módulo de Young, E (MPa); el cual aporta información acerca de la rigidez del material.



**Fig. 3.3-3.** Curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  características de materiales poliméricos termoplásticos: a) materiales frágiles; b y c) materiales dúctiles con punto de fluencia; d) materiales dúctiles sin punto de fluencia. Fuente: UNE-EN-ISO 527-1.

La segunda zona, empieza cuando termina la proporcionalidad y es una región de comportamiento plástico, en la que las deformaciones producidas son permanentes, es decir, el material no recupera la deformación producida en esta región.

De todas las propiedades que se pueden obtener mediante el ensayo de tracción a partir de la curva esfuerzo/deformación, se han seleccionado tres para caracterizar mecánicamente el material: el módulo de Young (E), la resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ) y elongación en la rotura ( $\epsilon_B$ ) según la Norma UNE-EN-ISO 527-1.

### 1. Módulo de Young

También conocido como módulo de elasticidad, se define como pendiente de la curva esfuerzo/deformación,  $\sigma(\epsilon)$ , en el intervalo de deformación ( $\epsilon$ ) comprendido entre  $\epsilon_1 = 0.05 \%$  y  $\epsilon_2 = 0.25 \%$ .

### 2. Resistencia a la tracción

Se define como el esfuerzo existente en el primer máximo local observado durante el ensayo de tracción.

### 3. Elongación en la rotura

Se define como la deformación en el último punto registrado antes de que el esfuerzo se reduzca a un valor inferior o igual al 10 % de la resistencia si se produce la rotura antes que la fluencia.

### 3.3.3 Comportamiento térmico

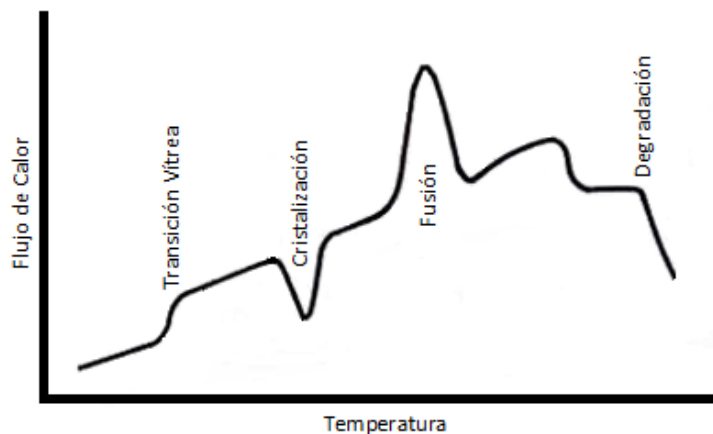
Es esencial conocer los cambios que se producen en los materiales cuando se someten a un aumento o disminución de la temperatura. Los polímeros presentan diferentes estados físicos dependiendo de la temperatura a la que se encuentren. Tienen diferentes temperaturas críticas antes de alcanzar la temperatura de fusión,  $T_m$ . Entre ellas se encuentra la transición de Brill ( $T_B$ ) en la que el polímero sufre un proceso similar a cuando se somete a bajas temperaturas. Si el polímero sobrepasa su  $T_B$  y se enfría tras ello, éste pierde sus propiedades dúctiles volviéndose rígido y quebradizo. Esto se debe a una reestructuración de las cadenas de la zona amorfa del polímero. Es necesario el conocimiento de esta temperatura, ya que superarla puede producir el fallo del material.

Dada la importancia de la temperatura en el comportamiento del material, existen multitud de técnicas de carácter térmico que ayudan a calcular estas temperaturas u otros parámetros que aporten información acerca del comportamiento del material bajo una temperatura conocida. Así, se podrá averiguar cómo afecta el refuerzo al polímero térmicamente, lo que la convierte en una estrategia importante en el ámbito de la investigación de nanocomposites.

Por la cantidad de información que aporta, no solo en cuanto a temperaturas, sino también en cuanto a flujo de calor suministrado/cedido, y por su precisión, se puede destacar la Calorimetría Diferencial de Barrido, como una técnica eficaz para caracterizar térmicamente el material. (Sastre y Ferreira, 2003).

- **Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC**

El equipo utilizado para el análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue el DSC 822e, Mettler Toledo, disponible en el Centro de Instrumentación Científico Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén. El análisis DSC se basa en la medida de una propiedad en la muestra en función de la variación de la temperatura, mediante un programa controlado de temperatura. El rango de temperaturas al que se somete la muestra es de tipo ascendente hasta un límite superior (determinado previamente), en el cual empieza a descender la temperatura hasta la inicial u otro valor marcado. De este modo se obtiene información del calentamiento y del enfriamiento. En ambos procesos la velocidad de subida/bajada de temperatura está controlada. El flujo de calor aportado por el equipo en cada proceso a la muestra, se compara con un blanco y se registra en un termograma (Fig. 3.3-4) (eje de ordenadas: potencia suministrada; eje de abscisas: temperatura o tiempo). El termograma recoge los procesos endotérmicos y exotérmicos que aparecen en la muestra al aumentarle/disminuirle la temperatura. Los endotérmicos aparecerán como un mínimo y los exotérmicos como un máximo (Sastre y Ferreira, 2003). La Figura 3.3-4 muestra un termograma típico de un polímero semicristalino.



**Fig. 3.3-4.** Termograma típico de un polímero semicristalino. Modificado de Horta y Llorrente, 1991

Para llevar a cabo el análisis de DSC de los nanocomposites, la muestra (ya sea en forma de probeta o de placa) se cortó en un trozo de aproximadamente 30 mg, intentando siempre que la zona seleccionada estuviera libre de tensiones o de defectos que pudieran alterar el análisis. Dado que la temperatura a la que se sometieron las muestras no superó la temperatura de fusión del aluminio, las cápsulas utilizadas como portamuestras fueron de este material. En todos los análisis realizados las rampas de temperaturas a las que se sometieron las muestras fueron:

- Calentamiento: la temperatura se elevó a una velocidad 5°C/min desde la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) hasta los 300°C, para asegurar que la poliamida se fusiona.
- Enfriamiento: la temperatura se disminuye desde los 300°C hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) a una velocidad de 5°C/min.

Además de la información que se obtiene de las fluctuaciones en las zonas exotérmicas y endotérmicas del termograma, se pueden obtener algunas propiedades características del material. Por un lado, se obtuvo el valor exacto de la temperatura de fusión del material ( $T_m$ ) y por otro el índice de cristalinidad. Éste se calculó a partir de la siguiente ecuación (Ec. 3.3-1):

$$W_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{196 (J/g)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.3-1}$$

El valor de 196 J/g corresponde a la entalpía de fusión de una muestra completamente cristalina de PA66 pura (Lee y Phillips, 2007). La entalpía de fusión de la muestra ( $\Delta H_m$ ) se obtiene al integrar el pico del termograma correspondiente al proceso de fusión del material.

### 3.3.4 Comportamiento óptico

Las propiedades ópticas de los polímeros están directamente relacionados con la estructura química y la morfología del material (por ejemplo, cuanto más transparente es un polímero más amorfo es). La introducción de nanopartículas a modo de refuerzo en un polímero modificará estos dos parámetros, ya que se crean nuevos enlaces y se destruyen otros.

En el caso de los nanocomposites, hay que tener especial cuidado con el comportamiento óptico, ya que la introducción de las nanopartículas hará que cambien de color y con ello, su comportamiento óptico. Con un espectrorradiómetro y las ecuaciones experimentales adecuadas se puede caracterizar ópticamente un material y averiguar así como afectan las nanopartículas en la matriz en este sentido (Soulestin et al., 2012).

- **Colorimetría**

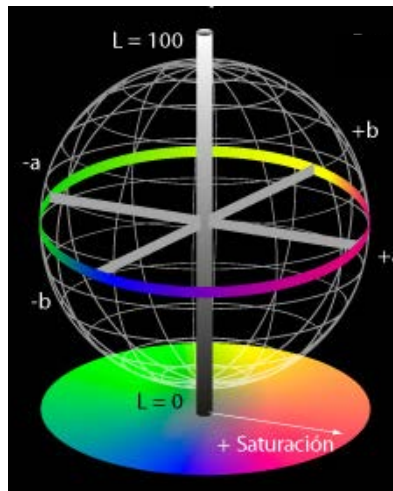
Dentro de todos los aspectos que abarca la colorimetría, se han tenido en cuenta dos parámetros a la hora de estudiar la variación de las propiedades ópticas en los nanocomposites de esta Tesis Doctoral. Éstos son la transparencia y el índice de amarilleamiento (YI). Ambos parámetros se obtienen por medio de una serie de cálculos, a partir de los valores triestímulo (X, Y, Z) de la muestra, los cuales se miden mediante un espectrorradiómetro. Se utilizó un espectrorradiómetro SpectraScan PR-704 (Photo Research, Chatsworth, USA) disponible en el Departamento de Óptica de la Universidad de Granada.

Los espectrorradiómetros miden cantidades radiométricas en función de la longitud de onda. En lo que respecta al color, sirven para determinar la distribución de energía radiante espectral de una fuente cualquiera, a partir de la cual se calculan sus coordenadas de color o valores triestímulo. El equipo lo forman un haz y un camino óptico que permite comparar el valor de radiación procedente de la muestra con una referencia que posee un espectro de radiación conocido.

1. Transparencia

Es la diferencia de color existente entre el color de la muestra cuando está sobre fondo blanco y cuando está sobre fondo negro. Un valor de transparencia de 0 indicaría que la muestra no deja pasar la luz, por lo que es opaca. A mayor valor de transparencia, más transparente será la muestra. Los valores de transparencia se han calculado siguiendo el método CIELAB (Ghinea

et al., 2010) que comprende la Figura 3.3-5 y las Ecuaciones 3.3-2, 3.3-3, 3.3-4 y Ec.3.3-5.



**Fig. 3.3-5.** Método de color CIELAB.  
L= luminosidad (0-100); a= +a(rojo)  
-a(verde); b= +b (amarillo)-b(azul)

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Ec. 3.3-2}$$

$$L^* = 116 \cdot (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad \text{Ec. 3.3-3}$$

$$a^* = 500 \cdot \left[ (X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3} \right] \quad \text{Ec. 3.3-4}$$

$$b^* = 200 \cdot \left[ (Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3} \right] \quad \text{Ec.3.3-5}$$

En la Ecuación 3.3-2 el valor de  $\Delta E_{ab}^*$  es la diferencia de color o transparencia. En las Ecuaciones 3.3-3, 3.3-4 y 3.3-5 los parámetros  $X_n$ ,  $Y_n$  y  $Z_n$  corresponden a los valores triestímulo de una muestra blanca de referencia (blanco ideal).

## 2. Índice de amarilleamiento, YI

El YI es una medida de lo amarilla que es una muestra. Mide el cambio de color de blanco o claro a amarillo. Se utiliza generalmente como medida de la degradación. En las muestras de nanocomposites el YI se ha calculado a partir de la Ecuación 3.3-6 siguiendo el método descrito en la norma ASTM E313-96 (ASTM, 1996). Los parámetros  $C_x$  y  $C_z$  son valores experimentales que dependen de las condiciones del laboratorio donde se llevaron a cabo las medidas y tienen un valor de 1.3013 y 1.1498 respectivamente.

$$YI = \frac{100 \cdot (C_x \cdot X - C_z \cdot Z)}{Y} \quad \text{Ec.3.3-6}$$

### 3.3.5 Análisis de la distribución de las fases

Ya se ha definido la importancia de la distribución de las fases dentro del híbrido. Saber si el nanocomposite está intercalado o exfoliado es crucial para averiguar cómo será el comportamiento final del material.

La forma más efectiva de saber en qué posición se encuentran las nanopartículas en el nanocomposite es realizar un análisis visual, para ello se utilizan técnicas microscópicas. Son más efectivas aquellas que permitan utilizar una propiedad, o del polímero o del refuerzo, para identificar los componentes.

La técnica más utilizada para diferenciar las fases dentro del híbrido es la Microscopía Electrónica de Transición (Fig. 1.3-4), ya que el carácter aislante del polímero lo hace invisible en esta técnica. Esto produce que en las imágenes que se obtienen se diferencien las láminas o fibras de la arcilla (Yebra-Rodríguez et al., 2009a).

#### **a. Microscopía confocal**

La microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera del foco que detecta el detector. Esto se consigue iluminando una zona de la muestra y recogiendo el haz luminoso que proviene del plano focal. Esto se realiza una vez que se han eliminado los haces procedentes de planos inferiores y superiores con ayuda de un sistema formado por dos diafragmas denominado pinhole (Boyde, 1988)

Para realizar las imágenes a los nanocomposites se utilizó un microscopio Nikon D-ECLIPSE C1, equipado con objetivos Nikon LU PLAN FLUOR. En este caso se seleccionó un método de trabajo de epi-iluminación por fluorescencia con escaneo bidireccional. En él, las muestras al ser incididas por el haz láser emiten luz a una longitud de onda superior, produciéndose el fenómeno de la fluorescencia. La selección de este método se realizó teniendo en cuenta el carácter natural fluorescente de los grupos fluoróforos que contiene la sepiolita y permiten ver las partículas de la misma dentro de la matriz, al ser la PA66 inerte a este tipo de radiación.

Para conseguir el efecto deseado se seleccionó un láser con una longitud de onda de 488 nm (al que es inerte en fluorescencia la PA66) a una potencia de 50 mW. La resolución de escaneo fue 1024 x 1024 píxeles. Los datos tomados se analizaron mediante el software EZ-C1 Gold (version 3.90 build 869).

#### **b. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM**

Los nanocomposites se han microfotografiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido, SEM, con diferentes objetivos. Por un lado, se prepararon para su visionado en SEM las superficies de rotura de las muestras de nanocomposites sin ningún tipo de degradación, lo que ha ayudado en su caracterización mecánica. Para la toma de imágenes de estas muestras se utilizó un SEM de presión variable Leo 1430 VPSEM, disponible en el Centro de Investigación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. El equipo está equipado con un filamento de Wolframio que le aporta una resolución espacial de 3.5 nm. La tensión de aceleración está comprendida entre 0.2 y 30 kV. Los

rangos de aumento oscilan entre los 15x y los 300kx dependiendo de las condiciones de trabajo deseadas.

Por otro lado, en el estudio exhaustivo de la exfoliación de la sepiolita en la matriz se fotografiaron las superficies de los nanocomposites. En este caso se utilizó un microscopio Quanta 3D FEG, con detector LVSED y 80 Pa de presión que se encuentra disponible en la Facultad de Química de la Universidad de Marie-Curie Skłodowska en Lublin (Polonia). Los rangos de aumento oscilan entre los 30x y los 1280kx y la tensión de aceleración está comprendida entre 0.2 y 30 kV.

Ambos equipos se basan en la misma metodología teórica. Un haz de electrones (con energía de hasta 40 kV) pasa a través de lentes condensadoras y un objetivo hasta la muestra. Un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Las lentes no forman parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz sobre la superficie, esto es un gran beneficio para esta técnica, ya que permite obtener un mayor rango de ampliación y mejor profundidad de campo de la imagen. Es esta última característica la que permite enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. Esto depende principalmente de la divergencia que presente el haz de electrones (definido por el diámetro de apertura de la lente objetivo y la distancia existente entre la muestra y la apertura). Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM es la emisión de electrones secundarios (emitidos por la muestra debido a procesos inelásticos de ionización) con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías (dependen del número atómico promedio de la

muestra). La selección de qué electrones se consideran para formar la imagen depende del tipo de detector del microscopio (Díaz et al., 2003).

Estas premisas de la técnica, requieren que la muestra sea conductora de electrones, por lo que es necesario una preparación previa de la muestra: las muestras se colocaron en un portamuestras con ayuda de cinta adhesiva de carbono (conductora) y se metalizaron con oro, quedando tal y como se muestran en la Figura 3.3-6.



**Fig. 3.3-6.** Probetas metalizadas con oro para su visionado con SEM.

### **c. Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM**

El microscopio electrónico de transmisión, TEM, se basa en la transmisión de electrones que presenta una muestra al ser irradiada por un haz de electrones producido por un cañón termoiónico o de emisión de campo. Los electrones, tras adquirir energía cinética al pasar por un voltaje de aceleración; son enfocados hacia la muestra. Cuando el haz interacciona con la muestra se producen procesos elásticos (dispersión de electrones) o inelásticos (los electrones ceden parte de su energía a los electrones del material). Los electrones dispersados son los encargados de producir la imagen aumentada, una vez que hayan sido focalizados. Para que la transmisión sea

adecuada y produzca la imagen, la muestra debe estar adelgazada y presentar un grosor inferior a los 100 nm (Díaz et al., 2003).

Para cumplir este requisito, las muestras de nanocomposites fueron cortadas con un ultramicrotomo Leica UC7 específico para la preparación de láminas delgadas para TEM. La cuchilla utilizada fue de diamante con un ángulo de 45°. Mediante este corte el espesor de las secciones obtenidas se encuentra entre los 70 y los 100 nm.

Las secciones se fotografiaron con un microscopio TEM JEOL JEM-1010 que tiene un voltaje de aceleración máximo de 100 kV y cañón de electrones termoiónico de B<sub>6</sub>La. La captación de imágenes se produce con el acople a una cámara fotográfica Gatan mod. 782, usando para ello el software DigitalMicrograph. Se empleó un voltaje de 80 kV, para evitar que el polímero se quemara por la acción del haz de electrones.

### 3.3.6 Análisis vibracional

Las espectroscopias de carácter vibracional, aplicadas a polímeros, proporcionan información acerca de las conformaciones de las macromoléculas, de la estructura estereoquímica, y acerca de la cristalinidad y orientación del polímero. También pueden aplicarse en el estudio de las interacciones existentes en la interfase polímero-arcilla.

Es importante realizar una caracterización de cada una de las bandas que aparece en el espectro obtenido en cualquier análisis vibracional que se realice sobre los nanocomposites a estudiar. Dado que en el espectro aparecen los diferentes enlaces que forman el material, la modificación, aparición y desaparición de bandas aporta información de qué enlaces se

modifican con la adición del refuerzo o cuáles aparecen o desaparecen. Es muy importante tener un patrón espectral de los componentes por separado para facilitar la asignación de bandas y descubrir cuáles son propias del nanocomposite (Horta y Llorrente, 1991).

**a. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR**

En la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) las bandas obtenidas a una frecuencia dada son proporcionales a la relación energética existente entre el estado vibracional excitado y sin excitar. Las bandas de absorción se encuentran entre 10 y 4 000  $\text{cm}^{-1}$ . Existen  $3n-6$  modos normales de vibración o vibraciones fundamentales en moléculas no-lineales que contienen  $n$  átomos (Schrader, 1995), aunque generalmente se podrán observar muchas otras correspondientes a bandas sobretono, combinación o bandas diferencia. Se basa en la transmitancia ( $T$ ) de la radiación que presenta una muestra. La  $T$  es la relación que existe entre la intensidad de la radiación que emerge de la muestra ( $I$ ) y la que ésta recibe ( $I_0$ ), la cual se usa para obtener el espectro de fondo o background y eliminar así las posibles contribuciones del equipo o del ambiente, en la medida (Ec. 3.3-7).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. 3.3-7}$$

El espectro obtenido procede de la absorción de fotones, los cuales generan una transición entre niveles vibracionales en la molécula estudiada. La interacción entre la radiación infrarroja y la molécula se produce cuando el vector de campo eléctrico de la radiación electromagnética oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar producido en la molécula al vibrar (López y Márquez, 2003).

Los análisis de infrarrojo de las muestras de nanocomposites se realizaron mediante un espectrómetro FTIR Bruker Tensor 27, disponible en el CICT de la Universidad de Jaén. El equipo tiene un rango espectral de 7500 - 370  $\text{cm}^{-1}$ , con un divisor del haz de bromuro potásico (KBr). Está provisto de un detector DLaTGS de alta sensibilidad y ventanas de KBr e interferómetro con alineación permanente Rocksolid<sup>TM</sup> de alta estabilidad. Se utilizó el método de Reflexión Total Atenuada o ATR para evitar posibles zonas de saturación del espectro. Este método se basa en la reflexión interna total cuando el haz incide en un medio con menor índice de reflexión y con un ángulo denominado crítico. En estas condiciones la radiación se refleja totalmente (Mirabella, 2001). Aunque no exista propagación, sí que existe absorción por parte de la muestra. La absorción producirá la atenuación de la radiación formando el correspondiente espectro. Todas las muestras se analizaron con ATR en el rango entre los 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y un simple scan time de 100 scans en modo absorbancia.

La caracterización del espectro se lleva a cabo asignando cada una de las bandas que aparecen en él. Para ello, se han utilizado las Tablas 3.3-3 y 3.3-4. La Tabla 3.3-3 recoge las principales correlaciones vibración-grupo funcional entre los 4000 y los 200  $\text{cm}^{-1}$  y en la Tabla 3.3-4 se recogen las vibraciones características de la PA66 pura en el mismo rango.

**Tabla 3.3-3.** Relación entre las zonas del espectro y los grupos funcionales más frecuentes. Obtenida a partir de Colthup et al. (1990).

Zona (cm <sup>-1</sup> )	Grupos Funcionales	Comentarios
3700 – 3100	OH, NH y ≡CH	Agua, alcoholes y fenoles. El triple enlace aparece cerca de los 3300 cm <sup>-1</sup> . Pueden aparecer sobretono <sup>4</sup> de C=O
3180 – 2980	Arílicos, olefínicos y tricíclicos CH	En 3000 cm <sup>-1</sup> se encuentra el límite superior de aparición de la tensión <sup>5</sup> CH
3000 – 2700	Alifáticos CH	El CH <sub>3</sub> alifático aparece a 2960 cm <sup>-1</sup> y el CH <sub>2</sub> a 2930 cm <sup>-1</sup>
3100 – 2400	Ácidos y puentes de hidrógeno	Sales de aminas, y ácidos fosforosos absorben en esta región
2600 – 2100	SH, BH, PH y SiH	-
2300 – 1900	X=Y y X=Y=Z	-
2000 – 1700	Sobretonos arílicos y olefínicos	Aparece un sobretono de la vibración wagging <sup>6</sup> de CH <sub>2</sub>
1900 – 1550	C=O	Los más electronegativos absorben a 1760 cm <sup>-1</sup> , los ésteres a 1740 cm <sup>-1</sup> , aldehídos a 1725 cm <sup>-1</sup> y las cetonas a 1715 cm <sup>-1</sup>
1700 – 1550	C=C y C=N	Aparecen todos los que contengan este grupo funcional menos los de simetría tipo trans
1660 – 1450	N=O	-
1660 – 1500	NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> y CNH	Deformación por parte de la vibración scissoring <sup>7</sup> de NH <sub>2</sub> aparece entre 1660-1590 cm <sup>-1</sup> . El grupo NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> aparece a 1600 cm <sup>-1</sup> y el NH <sub>3</sub> <sup>-1</sup> entre 1600 y 1520 cm <sup>-1</sup>
1620 – 1420	Aromáticos y Anillos heteroaromáticos	Las bandas aparecen a 1600, 1580, 1500 y 1460 cm <sup>-1</sup>
1500 – 1250	CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub>	El desplazamiento dentro del intervalo depende del tipo de sustituyente en el caso del CH <sub>2</sub> . La deformación asimétrica del CH <sub>3</sub> aparece entre los 1500-1400 cm <sup>-1</sup>
1470 – 1310	B-O, B-N, NO <sup>3-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> y NH <sup>4+</sup>	El ión amonio aparece a 1400 cm <sup>-1</sup>
1350 – 1120	CF <sub>3</sub> y CF <sub>2</sub>	-
1350 – 1150	CH <sub>2</sub> y wagging CH	El desplazamiento de las bandas depende del sustituyente
1300 – 1100	C-O	Aparece la resonancia de ésteres, fenoles, fenil y vinil éteres. Entre 1075-1000 cm <sup>-1</sup> aparecen alcoholes primarios
1100 – 830	Si-O y P-O	-
1000 – 600	Olefínica y Acetilenica CH wagging	-
900 – 700	Aromáticos wagging CH	Dependiendo del número de sustituyentes y su disposición la aparición de las bandas varía.
830 – 500	CCl, CBr y Cl	-
900 – 500	OH, NH y NH <sub>2</sub> wagging	Aparecen los puentes de hidrógeno de aminas, amidas y alcoholes
800 – 200	Otros	Los óxidos metálicos aparecen en esta región

<sup>4</sup> Denominado comúnmente como overtone<sup>5</sup> Denominado comúnmente como stretching<sup>6</sup> Deformación fuera del plano<sup>7</sup> Deformación en forma de balanceo

**Tabla 3.3-4.** Asignación de bandas para la PA66 pura. Modificada de Vasanthan, 2012.

Número de onda cm <sup>-1</sup>	Vibración
3444	Tensión N-H
3300	Tensión N-H producida por el puente de hidrógeno
3070	Sobretono del N-H
2930	Tensión asimétrica del CH <sub>2</sub>
2860	Tensión simétrica del CH <sub>2</sub>
1640	Tensión de C=O
1550	Deformación en el plano del N-H
1478	Vibración scissors CH <sub>2</sub>
1373	Vibración wagging CH <sub>2</sub>
1200	Torsión CH <sub>2</sub>
1180	Vibración wagging CH <sub>2</sub>
1136	Tensión C-C
936	Deformación en el plano CO-NH
924	Deformación en el plano CO-NH

Gracias a esta técnica vibracional se detectan los productos ajenos a la estructura molecular inicial de los constituyentes de los materiales. Por ello, ésta técnica es muy utilizada en la búsqueda de productos de degradación, mediante el cálculo del índice del carbonilo (Dong y Gijsman, 2010).

- Índice del Carbonilo, CI

Uno de los índices utilizado en la caracterización de las muestras degradadas es el índice del carbonilo (CI), ya que es una medida que cuantifica los productos de degradación que se forman en el híbrido durante el envejecimiento acelerado. El CI se calcula a partir de los resultados de absorbancia en la región del carbonilo (grupos C=O). La Ecuación 3.3-8 muestra el cálculo del CI de acuerdo con el método seguido por Dong y Gijsman (2010).

---

$$CI = \frac{\text{Máxima Absorbancia en región C=O (1710-1760) cm}^{-1}}{\text{Maxima Absorbancia en región invariable (1458-1468) cm}^{-1}} \quad \text{Ec. 3.3-8}$$

En ella la absorbancia máxima en la región comprendida entre 1710-1760  $\text{cm}^{-1}$  (donde aparecen los principales productos de degradación de la PA66) se compara con una región del espectro en la que los grupos funcionales que aparecen no se ven afectados por la degradación o en la que no aparecen bandas características de la PA66 pura (Dong y Gijsman, 2010; Ahlblad et al., 1997). En este caso se ha seleccionado la región comprendida entre 1458-1468  $\text{cm}^{-1}$  siguiendo el método utilizado por Dong y Gijsman (2010).

#### **b. Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier, FT-Raman**

La espectroscopía Raman se utilizó en combinación con la técnica FTIR, ya que ambas técnicas son complementarias. No todos los grupos funcionales que forman las moléculas son excitables mediante radiación infrarroja (ya que no se polarizan correctamente). Por el contrario, todas las moléculas son excitables mediante radiación Raman, ya que esta técnica de carácter fotónico se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz que llega a la muestra se dispersa inelásticamente experimentando cambios de frecuencia. Éstos son característicos del material irradiado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Esta pequeña porción de radiación aportará información sobre la estructura molecular de la muestra. Esto se debe a que la diferencia de energía entre la radiación incidente y la radiación dispersada inelásticamente (desplazamiento Raman) es del mismo orden de magnitud que la diferencia de energía entre los niveles vibracionales. (Smith y Dent, 2005).

En este tipo de espectroscopía existen problemas de fluorescencia por parte de algunas muestras, como en la sepiolita. La fluorescencia produce un espectro de absorción inservible. Para evitar este fenómeno, se utilizó un equipo dotado con tecnología “Transformada de Fourier” que elimina los problemas de fluorescencia. El equipo utilizado fue el espectrómetro FT-Raman, MultiRAM de Bruker equipado con detector de diodo de Germanio refrigerado con nitrógeno líquido, disponible en el CICT de la Universidad de Jaén. El equipo consta de un sistema de Transformada de Fourier, cuya fuente de excitación es un láser de Nd:YAG de 1064 nm, pudiéndose aplicar una potencia máxima del láser de 1000 mW. Para corregir el background consta de una fuente estándar de luz blanca, además de otra interna para corregir la alineación. La excitación de la muestra puede hacerse de forma estándar a 180° o a 90°. La resolución espectral puede llegar hasta los 0.5 cm<sup>-1</sup> y la precisión en el número de onda hasta los 0.1 cm<sup>-1</sup>.

El análisis a cada muestra de nanocomposites se llevó a cabo con una potencia de láser de 100 mW. El rango de barrido fue desde los 400 a los 4000 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y un simple scan time de 200 scans. Las frecuencias características donde aparecen las bandas características de cada grupo funcional se recogen en las Tablas 3.3-3 y 3.3-4.

### 3.3.7 Análisis de las fases cristalinas

De la estructura cristalina de un material dependen las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas del mismo. Dado que la mayoría de los termoplásticos, utilizados como matrices en este tipo de nanocomposites, son semicristalinos la dificultad de descifrar la estructura cristalina aumenta. Para facilitar el proceso es necesario conocer los patrones de difracción del

polímero en cuestión con y sin refuerzo, para compararlos y averiguar cómo se han modificado los planos cristalinos o si se han formado nuevos. Estos planos, a su vez, definen las fases cristalinas presentes en el polímero.

Las técnicas de difracción de rayos X permiten obtener el patrón de difracción y deconvolucionar los picos para saber qué cambios se han producido con la adición del refuerzo. En el caso de que aparezcan picos de la arcilla (generalmente más cristalina que los polímeros) con mayor intensidad que los del polímero, sería un indicio de la falta de exfoliación de la misma, ya que esto indicaría la falta de desorden de la arcilla (Chavarria y Paul, 2004).

Otras técnicas aportan información acerca de la orientación de los cristales o el índice de cristalinidad, ayudan a averiguar el comportamiento del material tras la adición de la arcilla (Mascarós, 2003).

La Difracción de Rayos X se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética. Gracias a la Difracción de Rayos X se pueden resolver estructuras cristalinas o diferenciar formas alotrópicas o isomórficas dentro de una muestra, ya que la red cristalina funciona como una rejilla de difracción para los rayos X. Esto se debe a que los átomos o las moléculas se encuentran empaquetados de forma regular en los cristales y a que la radiación es monocromática, por lo que la imagen obtenida está formada sólo por puntos que constituyen el llamado patrón de difracción (Mascarós, 2003).

Los rayos X se generan cuando un haz de electrones de alta energía incide en una superficie de un metal (generalmente cobre, molibdeno o hierro). El haz generado posee un espectro que consta de dos partes, una banda ancha de radiación continua y unas líneas características, llamadas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ . Estas líneas pueden ser separadas por filtros apropiados para obtener

radiación de rayos X monocromática. La cantidad de radiación absorbida por la muestra viene dada por el coeficiente de absorción ( $\mu$ ), mediante la ecuación, de tipo de Lambert-Beer, que se muestra en la Ecuación 3.4-9:

$$I/I_0 = e^{-\mu \cdot l} \quad \text{Ec. 3.3-9}$$

donde  $I_0$  es la intensidad del haz incidente,  $I$  la del haz transmitido y  $l$  el espesor de la muestra (Horta y Llorrente, 1991).

#### a. Difracción de rayos X de polvo

La difracción de rayos X de polvo se basa en la Ley de Bragg (Ec. 3.3-10), con la cual se relaciona el haz incidente con la distancia existente entre los diferentes planos que forma la red cristalina:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Ec. 3.3-10}$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron mediante un difractómetro X-ray Empyrean (PANalytical, The Netherlands) dotado con un detector tipo PIXcel<sup>3D</sup>, efectivo en nanomateriales. El rango del ángulo de Bragg del equipo abarca desde los  $2\theta = -111^\circ$  hasta los  $2\theta = 168^\circ$ , con una resolución de  $\pm 0.01^\circ$ . Tiene un sistema óptico de última generación de tipo DOPS 2. Además, el equipo contiene una cámara de temperatura XRK 90 (Anton Paar) para realizar medidas aumentando o disminuyendo la temperatura de la muestra.

Los nanocomposites se analizaron en el rango del ángulo de Bragg comprendido entre los  $2\theta = 3-35^\circ$ , con un voltaje e intensidad de 40 kV y 35 mA respectivamente. La radiación fue de cobre:  $\text{CuK}_\alpha$  (1.54178 Å). Además, muestras seleccionadas de los nanocomposites se analizaron mediante esta técnica a diferentes temperaturas, lo que aporta información de las muestras durante un calentamiento dinámico. El rango de temperaturas fue entre los 30-230 °C, y las medidas se tomaron cada 30 °C (30 °C, 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C, 210 °C y 230 °C). El tiempo entre cada escalón de calentamiento fue de 30 minutos.

### **c. Difracción de rayos X bidimensional**

Este tipo de sistemas está dotado de un tipo de difractómetro que es capaz de rotar la muestra alrededor de un eje  $\varphi$ , mientras que ella se inclina en diferentes ángulos  $\psi$  (Rodríguez-Navarro, 2007). Mediante la Ley de Bragg (Ec. 3.3-10) se obtienen anillos o arcos concéntricos (Debye-Scherrer) que se producen a partir de la superposición de las reflexiones creadas por los cristales de la muestra, al ser ésta iluminada por un haz de rayos X. Los cambios morfológicos de los anillos aportan información acerca la microestructura. Con esta técnica se obtiene información de la orientación preferente de los cristales de la muestra y del tamaño del cristal.

La microdifracción de rayos X bidimensional de las muestras se llevó a cabo en el equipo SC-XRD Smart APEX D-8 Bruker (Karlsruhe, Alemania); equipado con un difractómetro automático con detector areal Bruker Smart Apex, un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance y un difractómetro automático de cuatro círculos para monocristal Stoe-Siemens AED 2 y Siemens P4. El control automatizado del equipo y la toma de datos se realiza,

principalmente, mediante los paquetes de programas STADI4 y XSCANS. En el método de análisis se utilizó fuente de molibdeno, a un voltaje de 50 kV y una intensidad de 30 mV. El modo fue en reflexión y la velocidad de frame de 10 s/frame.

**d. Patrones de difracción de los materiales por separado**

Numerosos autores han estudiado los patrones de difracción de la PA66 y de la sepiolita por separado. Se han seleccionado como referencia en esta Tesis Doctoral los datos de ángulo de Bragg ( $2\theta$ ), espaciado (d) y planos hkl de Bunn y Garner (1947) para la PA66 y los de Brauner y Preisinger (1956) para la sepiolita. La Tabla 3.3-5 recoge estos valores para ambos materiales.

**Tabla 3.3-5.** Patrones de difracción de referencia para la PA66 pura (Bunn y Garner, 1947) y la sepiolita (Brauner y Preisinger, 1956)

PA66			Sepiolita		
$2\theta$ (°)	d (Å)	hkl	$2\theta$ (°)	d (Å)	hkl
6.90	12.81	001	7.37	11.985	110
			11.90	7.433	130
13.82	6.41	002	13.20	6.700	040
			17.81	4.977	150
			19.51	4.545	031
20.35	4.361	100	20.62	4.305	131
24.07	3.694	010			
24.41	3.644	110	23.92	3.7165	260
			25.24	3.5262	241
			26.59	3.3500	080
			27.98	3.1859	331
			29.36	3.0391	261
			34.39	2.6060	281
			35.21	2.5464	122
			37.14	2.4188	222

---

### e. Dispersión de rayos X a bajo ángulo, SAXS

Esta técnica se basa en analizar la dispersión de rayos X producida por un material cuando el haz pasa a ángulos muy próximos a cero. La dispersión está caracterizada por una ley recíproca entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión de la radiación electromagnética incidente. Los objetos con dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán máximos en el patrón de dispersión a ángulos muy pequeños (Glatter y Kratky, 1982). La representación de la intensidad ( $I(q)$ ) obtenida con respecto del vector  $q$  (Ec. 3.3-11), que depende de la longitud de onda de la radiación y del ángulo de dispersión (Koch et al., 2003), da un patrón de SAXS característico de cada material.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Ec. 3.3-11}$$

En el análisis de los nanocomposites mediante SAXS se ha utilizado un equipo con cámara compacta Kratky y sistema óptico SWAXS de HECUSMBRAUM (Austria). La radiación seleccionada fue de cobre y el filtro de níquel. La radiación es detectada mediante un detector de posición OED-51, con una resolución de hasta 750 Å. El tratamiento de datos fue realizado mediante el software EasySAXS:

- Cálculo de la diferencia de densidad electrónica

Los datos de dispersión obtenidos mediante SAXS pueden relacionarse con la diferencia de densidad electrónica ( $\Delta\rho$ ) que presentan las partículas dentro de una muestra siguiendo el método usado por Lee y Phillips (2007). Para ello se utiliza la invariante de Porod,  $Q$  (Ec.3.3-12) que se define como el

exceso del cuadrado de la densidad escaneada. Ésta permanece constante ante deformaciones y es independiente de la muestra (Koch et al., 2003). En este caso se ha calculado mediante aproximación lineal, usando para ello el software EasySAXS.

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot dq \quad \text{Ec.3.3-12}$$

La obtención de  $\Delta\eta$  se realiza relacionando Q con  $W_c$  (calculado mediante DSC, Ec. 3.3-1), siguiendo la expresión definida por Lee y Phillips (2007) que se muestra en la Ecuación 3.3-13:

$$Q = W_c \cdot (1 - W_c) \cdot \Delta\eta^2 \quad \text{Ec.3.3-13}$$

## **4. Resultados y Discusión**



## 4.1 MECHANICAL AND CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF INJECTION MOLDED POLYAMIDE66/SEPIOLITE NANOCOMPOSITES WITH DIFFERENT CLAY LOADING

The content of this chapter have been published in the journal Polymer Composite. The work is shown in Anexo.

El contenido de este capítulo ha sido publicado en la revista Polymer Composites. El trabajo se muestra en el Anexo.

### **Abstract**

Polyamide66 (PA66) and polyamide66/sepiolite (PA66/sepiolite) nanocomposites at 1, 3, 5, 7 and 9 wt.% clay loading were prepared and injected to simulate industrial processing. Tensile tests were performed in the samples, and scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the fracture surface. The samples were also examined by X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and vibrational spectroscopy analysis (FT-IR and FT-Raman). Higher tensile strength and stiffness and reduction of the strain to failure are observed in the nanocomposites with higher sepiolite content. Two-dimensional XRD analyses show that the sepiolite also enhances the orientation of PA66 crystals. XRD and spectroscopic analyses corroborate that the nanoclay fibers are placed between the lamellar superstructure of the PA66 without affecting the polymer chains. DSC confirms that the presence of sepiolite does not influence the crystallinity or the nucleation of PA66 as the arrangement of the fibers between the PA66 lamellae hinders the nucleation

of new crystals. We propose a model for the crystallographic organization of the organic and inorganic phases in the PA66/sepiolite nanocomposites.

## **Resumen**

Poliamida66 (PA66) y nanocomposites poliamida 66/sepiolita (PA66/sepiolita) con 1, 3, 5, 7 y 9 de porcentaje en peso de refuerzo fueron obtenidos e inyectados simulando procesos industriales. Las muestras fueron ensayadas mediante un ensayo de tracción normalizado, y las superficies de rotura fueron caracterizadas usando la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las muestras también se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y diferentes técnicas de espectroscopia vibracional (FT-IR y FT-Raman). Las muestras con mayor porcentaje de refuerzo presentan una alta resistencia a la tracción, gran rigidez y una reducción en la deformación a la fractura. Los análisis de XRD bidimensional muestran como la sepiolita mejora la orientación de los cristales. Los análisis de XRD y vibracionales corroboran que las fibras de nanoarcilla se colocan entre la supraestructura lamelar de la PA66 sin afectar a las cadenas del polímero. Los análisis DSC confirman que la disposición de las fibras de sepiolita no influye ni en la cristalinidad, ni en la nucleación de nuevos cristales de PA66. Se propone un modelo de organización cristalográfica entre las fases orgánica e inorgánica de los nanocompososites PA66/sepiolita.

## **Keywords**

Polyamide66, sepiolite, mechanical properties, crystallographic properties, polymer/clay nanocomposites.

---

#### 4.1.1 Introduction

Polymer/clay nanocomposites are advanced materials of great interest in engineering and materials science since Toyota's first patents in the 80's of the last century (Okada et al., 1987). The purpose of the introduction of previously organophilised nanoclay particles in a polymeric matrix is the improvement of the technical characteristics of the polymer, such as mechanical, thermal and barrier properties, among others (Fukushima et al., 2012; Gyoo et al., 2006). The improvement of the polymer depends on the type of clay used as a reinforcing agent, the type of quaternary salt used in the organic treatment of the clay (García-López et al., 2013) and on the dispersion of the organoclay in the polymer matrix (de Paiva et al., 2008; Kotek et al., 2008). The crystal structure in continuous tetrahedral-octahedral-tetrahedral layers makes montmorillonite appropriate as a reinforcing agent in the manufacture of clay/polymer nanocomposites (Sibold et al., 2007 and references therein) as it produces an increase in the strain at break up to 26% when adding a small amount to a polymer matrix such as polyamide66 (Liu and Wu et al., 2002). Recently some authors have used fibrous clays (e.g. sepiolite) in the manufacture of thermoplastic matrix nanocomposites such as polyimide (Yu et al., 2011), polyurethane (Chen et al., 2012), polyamide6 (García-López et al., 2013; Xie et al., 2007) and polylactic acid (Fukushima et al., 2012). Sepiolite is a hydrated Mg phyllosilicate with fibrous morphology resulting from the molecular organization of an ideal unit  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . The crystals are composed of sheet silicate units, which consist of two layers of  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons in which the unshared oxygen atoms face each other. The tetrahedral layers are bonded with a discontinuous octahedral layer in which magnesium atoms are coordinated. Hence the structure contains open

channels (zeolitic channels) running parallel to the axis of the fiber (the crystallographic c axis) (Jones and Galán, 1988). The tiny laths of sepiolite form bundles of lath-shaped rods from nanometers up to several microns in length (Suárez and García-Romero, 2011). According to the formula, sepiolite contains H<sub>2</sub>O molecules coordinated with bordering octahedral cations and OH groups at the centre of the 2:1 ribbons. The zeolitic channels provide high porosity and high BET surface area (above a 300 m<sup>2</sup>/g) and are responsible for the adsorptive properties of the sepiolite fibers.

Polyamide 66 (PA66) is a versatile polymer with high strength and wear resistance. The technical properties of this polymer depend on its crystal structure, as it presents two polymorphs:  $\alpha$  structure (triclinic) and  $\gamma$  (monoclinic pseudo-hexagonal). The structural difference between them lies in the arrangement of the hydrogen bonds between the carbonyl group of a polyamide chain and the nitrogen of the adjacent chains. The  $\alpha$  structure consists in planar sheets of hydrogen-bonded chains with the sheets stacked upon one another and displaced along the chain direction. In the  $\gamma$  structure the sheets of methylene units are folded, with the hydrogen bonding between them (Bunn and Garner, 1947; Dasgupta et al., 1996). The crystalline regions are due to the arrangement of the chains in sheets, spaced 2.5 nm (Lee and Phillips, 2007). The presence of certain clay minerals (e.g. montmorillonite) triggers the crystallization of the thermodynamically less stable  $\gamma$  structure at room temperature. Moreover, the nanoclay layers increase the crystallization rate and have a strong hetero phase nucleation effect on PA66 matrix (Liu et al., 2002).

The aim of this work is to analyze the role of sepiolite as a reinforcing agent in nanocomposites manufactured with PA66 matrix, and the influence of

this fibrous clay on the mechanical properties of the nanocomposites. As the mechanical properties are related with the crystallographic organization of the phases in the nanocomposites, some specific efforts have been devoted to the proposal of a model for the internal organization of the sepiolite fibers in the PA66 matrix. For that purpose we used mechanical characterization techniques, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermal characterization techniques and spectroscopy for the analysis of injection molded PA66/sepiolite nanocomposites with different clay loading.

#### 4.1.2 Experimental

##### **Materials**

The nanocomposites were manufactured via melt intercalation of commercial PA66 (Dinalon®, Grupo Repol, Spain) and organophilised sepiolite (Tolsa S.A., Spain) using a double screw extruder (250 rpm, 250 °C). The average size of the sepiolite is in the range of 300-800 nm length and 15-30 nm width (García-López et al., 2013; Suárez and García-Romero, 2011). We obtained six nanocomposites with different weight percent of sepiolite: 0% (PA66-S-0), 1% (PA66-S-1), 3% (PA66-S-3), 5% (PA66-S-5), 7% (PA66-S-7) and 9% (PA66-S-9). The pure PA66 (PA66-S-0 sample) was also extruded to guarantee identical preparation conditions (stress and temperature treatment during processing) as in the nanocomposites. The injection molded plates were obtained according to standard procedure UNE-EN ISO 527-2, 1BA in an injection molding machine (BABYPLAST 6/10P, CRONOPLAST) at a pressure of 25 bar, at 285 °C in the cylinder of the extruder and 50 °C tool temperature.

## **Characterization and measurements**

Mechanical properties were determined using a Universal Testing Machine MTS Insight<sup>TM</sup> with 5 kN load capacity equipped with extensometer. The fracture surfaces after tensile analysis were observed in a variable pressure scanning electron microscope (SEM) Leo 1430 VPSEM equipped with tungsten filament which provides a spatial resolution of 3.5 nm. X-ray diffraction (XRD) was carried out in a single-crystal diffractometer SC-XRD Smart APEX D-8 Bruker (Karlsruhe, Germany). Samples were aligned perpendicular to the incident X-ray beam and parallel to the CCD area detector. For each sample, a transmission diffraction pattern was recorded using MoK $\alpha$  radiation and the following experimental conditions: 50 kV acceleration voltage, 30 mA filament current, 0.5 mm collimator diameter, 30 s exposure time and 60 mm distance to detector. The two dimensional X-ray diffraction (2DXRD) patterns were analyzed using the XRD2D Scan Software (Liu et al., 2002). Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed with 10 mg samples after drying by vacuum heating at 80 °C during 48 h in an equipment DSC 822e, Mettler Toledo under air flow (50ml/mm), heating rate 5 °C/min over a T range of 25-300 °C. Crystallinity indices ( $W_c$ ) of pure PA66 and nanocomposites were calculated from the ratio between the enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ) and that of a fully crystalline sample, as shown in reference (Lee and Phillips, 2007). Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) was carried out in a FT-IR Bruker Tensor 27. The spectra were recorded in the spectral range of 2000–4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 100 co-added scans/spectrum. Raman spectroscopy was done by means of Bruker FT-Raman (MultiRAM) spectrometer using the 1064 nm line of the Nd:YAG laser at 100 mW of power and a Ge detector

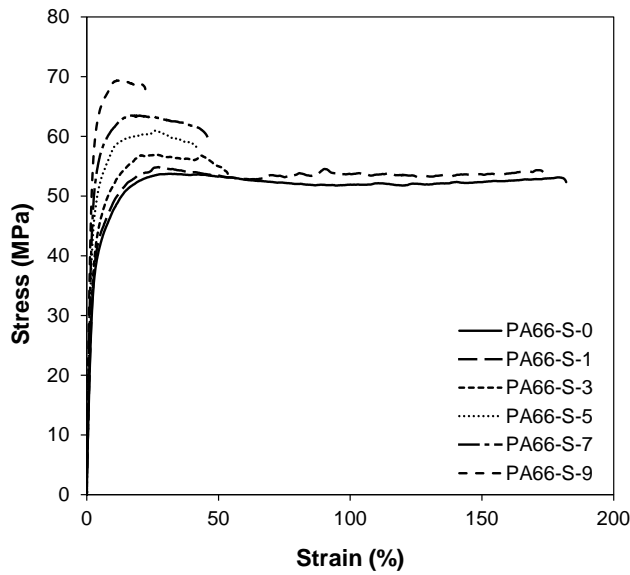
---

operating at liquid nitrogen temperature. The spectra were recorded in the spectral range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and 200 scans. The samples were dried at 75 °C for 48 h in a vacuum oven prior to each measurement.

### 4.1.3 Results and Discussion

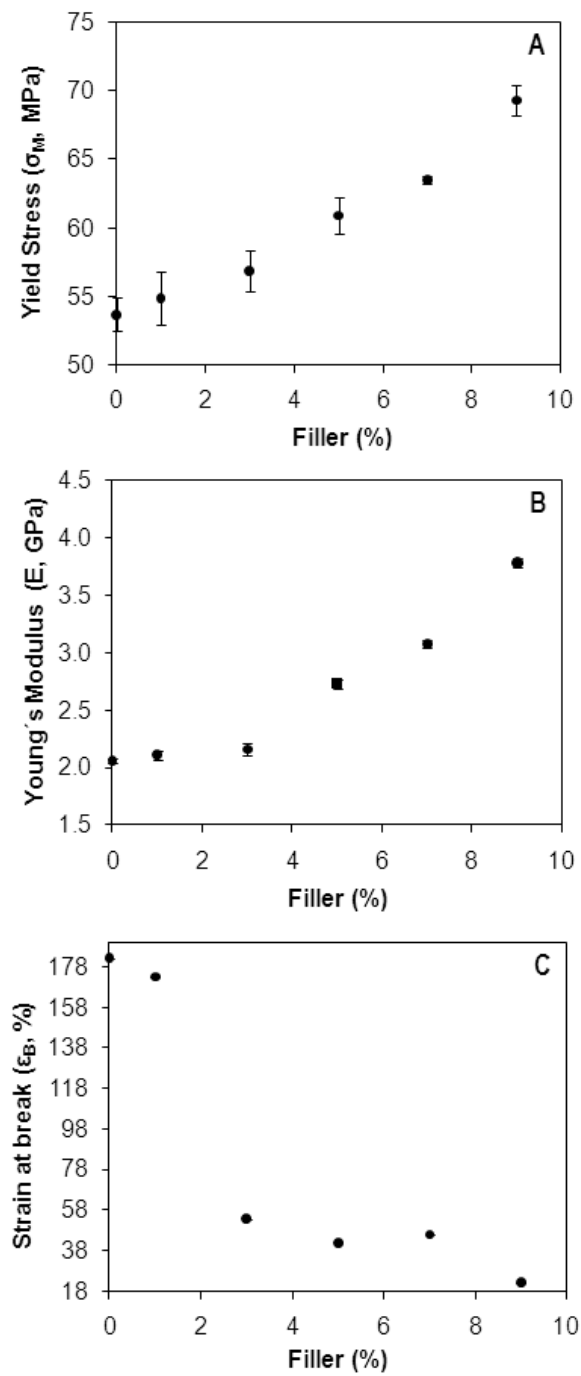
#### **Mechanical properties**

Figure 4.1-1 shows the stress-strain curve ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) of each sample. Samples with the lowest percentage of sepiolite (PA66-S-0 and PA66-S-1) behave as ductile plastics with a large plastic deformation. The specimens stretched and triggered necking of the samples, which is not stable because the local alignment of the polymer chains hardens the neck region, therefore reducing the deformation rate. The necking decreases at increasing percentage of sepiolite. The  $\sigma$ - $\epsilon$  curves of PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7 and PA66-S-9 correspond to a brittle material that breaks soon after reaching the yield point (Fig. 4.1-2A). Figure 4.1-2 also shows the Young's modulus ( $E$ ) and the deformation at break ( $\epsilon_B$ ) of the studied samples. Samples PA66-S-3, PA66-S-5 and PA66-S-7 exhibit a deformation of ca. 50%. However, the sample PA66-S-9 clearly shows a brittle behavior because the material breaks without or scarcely plastic deformation ( $22.276 \pm 0.001$  %). The embrittlement of the nanocomposites with higher reinforcement percentage has also been observed in polyamide-montmorillonite systems, however these being less brittle than the nanocomposites manufactured with sepiolite as reinforcing agent (Bilotti et al., 2009; Mert and Yilmazer, 2008; Araújo et al., 2009). The SEM images (Fig. 4.1-3) corroborate the reversal of ductile to brittle. PA66-S-0 breaks as a ductile material and the failure occurs slowly after a large plastic

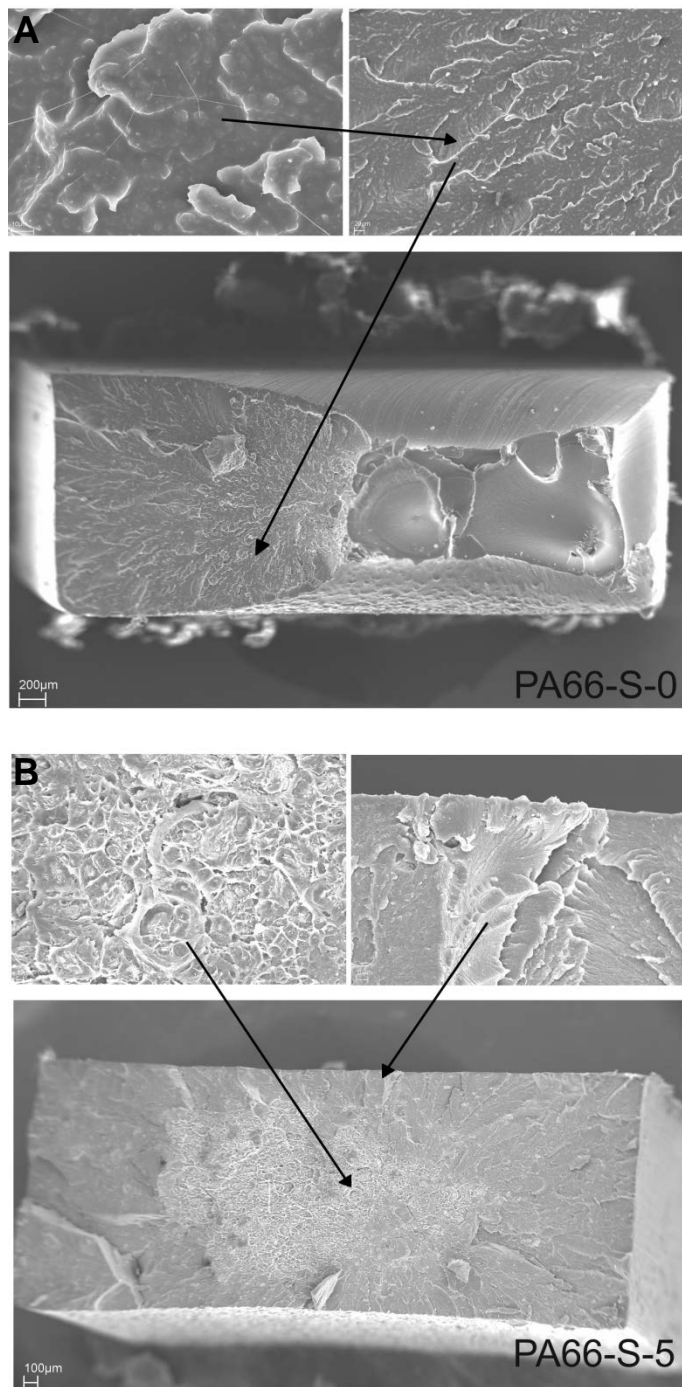


**Fig. 4.1-1.** Strain-stress ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) curves of pure PA66 (PA66-S-0) and the nanocomposites at different clay percent.

deformation, beginning at a point of fracture located in one corner of the specimen. The initial surface of the specimen (necking) significantly decreases, as is clearly evident in the SEM micrograph. In the nanocomposites with lower percentage of reinforcement microcavities appear, typically corresponding to the break of ductile materials. In the plastic deformation due to uniaxial loading, a series of irregular fibrous dimples appear, in the region where the fracture later begins (Callister et al., 2008). With higher sepiolite content the area of microcavities decreases. The brittle fracture zones are much flatter, and characterized by the presence of crests that indicate where the break has occurred without plastic deformation.



**Fig. 4.1-2.** Yield stress ( $\sigma_M$ ), Young's modulus (E) and deformation at break ( $\epsilon_B$ ) of pure PA66 and the nanocomposites at different clay loading (A, B and C, respectively).



**Fig. 4.1-3.** SEM images of some selected samples. The micrographs show the specimen's surfaces after break. In PA66-S-0 the fracture begins at a point located in the corner of the specimen. The crests in PA66-S-5 indicate where the break has occurred without plastic deformation.

Table 4.1-1 shows the values of Young's modulus ( $E$ , GPa), for each sample. Young's modulus increases with the percentage of sepiolite in the nanocomposites (more than 1.7 GPa when comparing pure polyamide with the nanocomposite with the highest percentage of sepiolite). That is, the sepiolite enhances stiffness of the material. The yield strength ( $\sigma_M$ ) also increases with higher percentages of reinforcing sepiolite, up to 30% for PA66-S-9 with respect to the pure polyamide. However, this increase in  $\sigma_M$  values are lower than those obtained by other authors using a different organoclay (based on Na-montmorillonite) (Liu and Wu, 2002; Chavarria and Paul, 2004).

**Table 4.1-1.** Mechanical properties of pure polyamide (PA66-S-0) and nanocomposites with different sepiolite loading: yield stress ( $\sigma_M$ ), Young's modulus ( $E$ ) and elongation at break ( $\epsilon_B$ ).

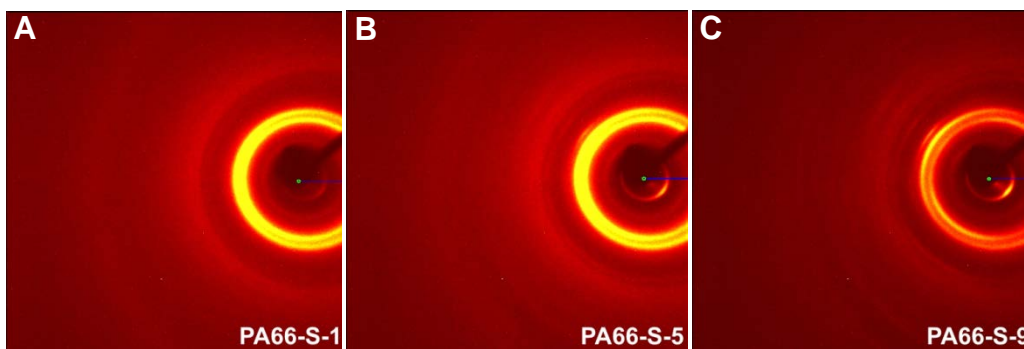
Sample	$\sigma_M$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\epsilon_B$ (%)
PA66-S-0	53.7±1.2	2.06±0.02	182.357±0.075
PA66-S-1	54.9±1.9	2.11±0.04	173.224±0.004
PA66-S-3	56.9±1.5	2.16±0.05	56.685±0.035
PA66-S-5	60.9±1.3	2.73±0.04	41.841±0.006
PA66-S-7	63.5±0.3	3.08±0.03	45.841±0.006
PA66-S-9	69.3±1.1	3.78±0.04	22.276±0.001

The yield strength of the polyamides increase more dramatically after reinforcing with montmorillonite (a platelet shape clay mineral) than when sepiolite (a fibrous clay mineral) is added. Yang et al. (2009) reported tensile modulus values of 7.00, 9.59, 7.42 and 6.74 GPa for polyamide66/montmorillonite nanocomposites with 1, 3, 5 and 7 wt.% clay content, respectively. In polyamide/montmorillonite nanocomposites the nanoclay particles align with polyamide chains through pseudo-epitaxial mechanisms (Yebra-Rodríguez et al., 2009b). However, our results indicate

that the sepiolite fibers are placed in the polymer matrix in a substantially different manner than the montmorillonite platelets.

### **XRD analyses**

Figure 4.1-4 shows the Debye-Scherrer rings of some selected samples. Typical diffraction patterns consist of concentric rings which result from the intersection of diffraction cones with the flat detector. The ring radius is related to a set of crystallographic planes in the sample satisfying the Bragg diffraction condition. In samples with a low percentage of reinforcement the rings have a homogeneous spot density, which is related to randomly oriented PA66 crystals.



**Fig. 4.1-4.** Two dimensional X-Ray diffraction patterns of some selected samples.

The sample PA66-S-1 displays an arc of a new Debye ring at a low  $2\theta$  angle corresponding to the sepiolite, which becomes more intense as the percentage of sepiolite in the matrix increases. The sample PA66-S-5 shows an arc at a high  $2\theta$  angle whose intensity increases at increasing sepiolite content. This is ascribed to an incipient crystal orientation of the PA66 crystals, more evident in the sample PA66-S-9. This increase in crystal orientation of PA66

with the addition of clay as reinforcement has also been observed in PA66/montmorillonite nanocomposites (Gyoo et al., 2006).

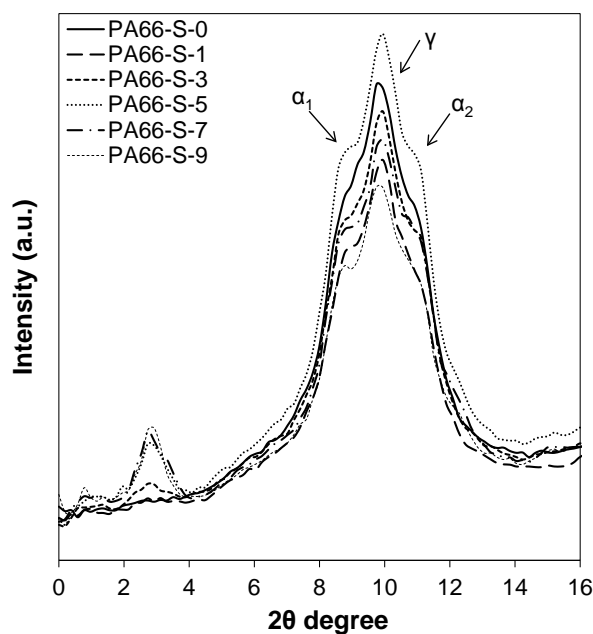


Fig. 4.1-5. X-Ray Diffractograms of pure PA66 and nanocomposite samples

The XRD2D Scan Software was used to convert the 2D patterns into the equivalent 1D powder diffractograms (e.g.  $2\theta$  scans) from Figure 4.1-5. In all samples, the peaks observed in the range between 8 and 12 °  $2\theta$  correlate to  $\{hkl\}$  planes of the two polymorphs of PA66. The peaks appearing at 8.0 and 11.0 °  $2\theta$  correspond to the  $\alpha$  phase (peak  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ , respectively), the peak at 9.7 °  $2\theta$  is related to the  $\gamma$  phase (Liu and Wu, 2002). The peaks  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  sharpen and increase in resolution as sepiolite is added to the PA66 matrix, contrary to polyamide/montmorillonite nanocomposites, where  $\alpha_2$  attenuates in favor of  $\alpha_1$  peak (Vasanthan et al., 1998). The  $\alpha_1$  peak corresponds to the distance between adjacent polyamide chains bonded by hydrogen bonds, while the peak  $\alpha_2$  is attributed to the distance between lamellae. In

montmorillonite reinforced nanocomposites the nanoclay platelets are placed between PA66 chains aligned along the a-axis crystallographic direction, linked to the amide groups and breaking hydrogen bonds, which diminishes the intensity of the peak  $\alpha_1$ . In sepiolite reinforced nanocomposites, the clay interrupts the lamellar superstructure of the PA66 and the distance between the polyamide chains within a lamella is more homogeneous, which leads to higher definition of the peaks, particularly the  $\alpha_1$  peak. Therefore the fibers trigger higher order degree between adjacent lamellae in the nanocomposites. The peak of the thermodynamically less stable  $\gamma$  phase remains unchanged in all samples. In polyamide/montmorillonite systems the clay layers acted as nucleating agents for the  $\gamma$  phase due to the arrangement of the amide groups of the polymer that match the disposition of ionic groups in the montmorillonite surface. Thereby the polyamide takes the morphology more suitable for binding to the montmorillonite (Liu and Wu, 2002; Yebra-Rodríguez et al., 2009b and references therein). However, the arrangement of the sepiolite in PA66 matrix would not explain the presence of the  $\gamma$  phase nor the stability of the  $\gamma$  crystals with respect to the percentage of reinforcing agent. Liu and Wu (2002) assign to the  $\gamma$  phase a second peak at ca.  $3^\circ 2\theta$ . The spectra in Figure 4.1-5 also display a weak diffraction peak at ca.  $3^\circ 2\theta$  in the samples with high percentage of reinforcement. However, the absence of the reflection in pure PA66 and nanocomposites up to 3 wt.% reinforcement suggests that the reflection peak appearing at very low  $2\theta$  angle corresponded to the organophilised sepiolite, whose original  $d_{001}$  spacing has been increased with the organic modifier and with the intercalation of the polymer during the manufacture of the nanocomposite. The diffraction peak appears in PA66-S-5, PA66-S-7 and PA66-S-9, where the sepiolite is partially exfoliated and partially intercalated into the polymer matrix. Chavarria and Paul (2004) reported

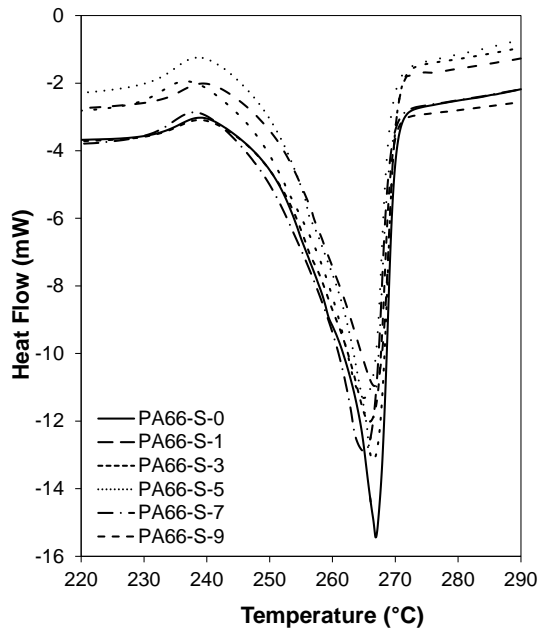
---

better affinity between organoclay (based on montmorillonite) and the polymer matrix when PA6 was used instead of PA66, probably due to the effect of melt viscosity differences. The arrangement of the atoms in polyamide 66 (chains with no directionality) also favors the hydrogen bonding compared to polyamide 6, and thus polyamide 66 organizes in a dense structure due to shorter hydrogen bonds. Moreover, in platelet shape silicates (e.g. montmorillonite) the organophilisation process increases the interlayer distance and weakens the attraction between adjacent layer platelets, so that the melt intercalation of the polymer during the manufacturing of the nanocomposite induces interactions endowing better silicate dispersion, even at high montmorillonite content (Yebra-Rodríguez et al., 2009b). However, it is known that the sepiolite is bonded to the polymer matrix through strong hydrogen bonding between Si-OH groups located at the edge of fibrous crystals and the amide groups of the polymer matrix. Hence, the enhancement of mechanical properties of sepiolite reinforced polyamides can be achieved even though the exfoliation of the nanoclay is not complete (Bilotti et al., 2009).

### **DSC analyses**

DSC heating scans were performed in order to determine the influence of the sepiolite fibers as reinforcing agent on the thermal behavior and crystallinity of the nanocomposites. Figure 4.1-6 shows the DSC heating curves of pure PA66 and the nanocomposites with different clay loading. Table 4.1-2 shows melting temperature values ( $T_m$ ) and crystallinity index for the studied samples. PA66-S-0 has the  $T_m$  at 266.1 °C. In the nanocomposites, the  $T_m$  slightly diminishes at increasing sepiolite content, which is related to the

reduction in the crystallite size of the PA66 with the filler (Liu et al., 2002 and references therein). However, contrary to montmorillonite, the presence of sepiolite does not favor the nucleation of PA66 crystals (Kang et al., 2005; Song et al., 2008). Pure PA66 (PA66-S-0 sample) exhibits the highest crystallinity value. The arrangement of the sepiolite fibers between the PA66 lamellae hinders the nucleation of new PA66 crystals.



**Fig. 4.1-6.** DSC results (heating process) of pure PA66 and nanocomposites with different sepiolite content.

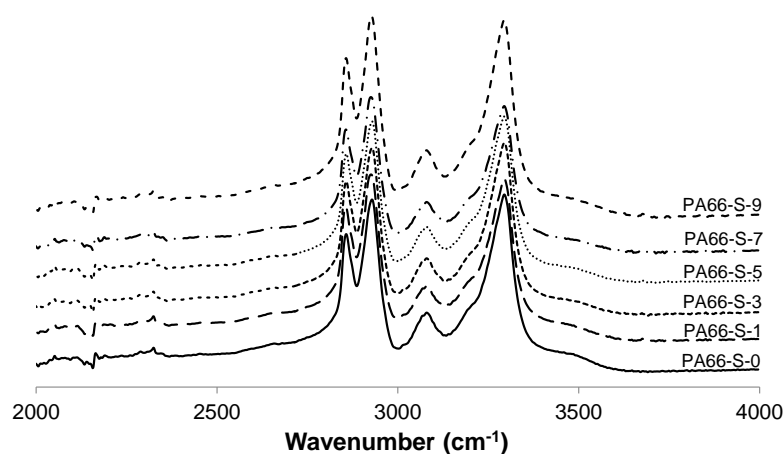
**Table 4.1-2.** Crystallinity index ( $W_c$ ) and melting temperature ( $T_m$ ) of the samples.

Sample	$W_c$ (%)	$T_m$ (°C)
PA66-S-0	39.0	266.1
PA66-S-1	34.4	266.1
PA66-S-3	30.3	265.8
PA66-S-5	36.8	265.3
PA66-S-7	32.5	264.4
PA66-S-9	30.1	264.4

However, the induced ordering in the nanocomposites provokes the melting in a temperature range around  $T_m$  and not at a particular temperature, as shown in the curves of Figure 4.1-6. The presence of incompletely exfoliated sepiolite in the samples with a higher percentage of reinforcement also influences the crystallinity of the samples, as observed in XRD analysis. DSC analyses show also a shoulder at about 240 °C, corresponding to the recrystallization of PA66 crystal nuclei remaining to nearly the  $T_m$  of the polymer. According to Murthy (2006), PA66 shows the "memory effect" in the crystallization process due to a large part of the amide groups that remain bonded through hydrogen bonds to temperatures very near, or even over the melting temperature.

### Vibrational Spectroscopy Analyses

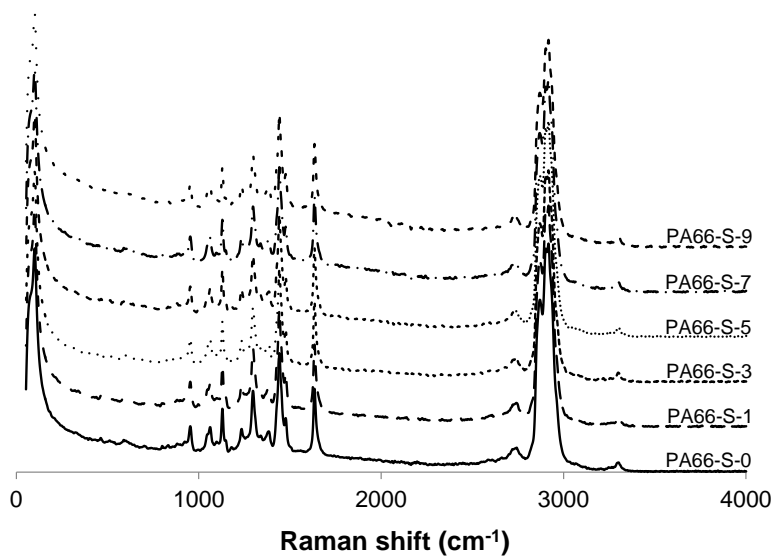
Figure 4.1-7 shows the FT-IR spectra of the studied samples in the range 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$ , where the stretching of the NH groups, hydrogen bonds and  $\text{CH}_2$  groups can be observed (Vasanthan, 2012).



**Fig. 4.1-7.** FT-IR spectra of pure PA66 and the nanocomposites in the range 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

The percentage of reinforcing sepiolite does not affect the symmetrical ( $2856\text{ cm}^{-1}$ ) and asymmetrical ( $2927\text{ cm}^{-1}$ ) stretching of the  $\text{CH}_2$  group. Neither the stretching of the hydrogen bonds ( $3294\text{ cm}^{-1}$ ) is shifted or attenuated.

FT-Raman analyses (Fig. 4.1-8) do not show any difference in the spectra corresponding to the pure PA66 (PA66-S-0) and the nanocomposites. The vibrations of the functional groups of the PA66 are not affected by the presence of the clay, which indicates that the sepiolite is placed between PA66 chains without changing the vibrational structure or affecting the hydrogen bonds between adjacent polymer chains, according to the XRD results. This would explain the absence of premature fragility and higher tensile strength of the nanocomposites with higher percentage of sepiolite. Vibrational analyses also reveal a good dispersion of the sepiolite in the PA66.

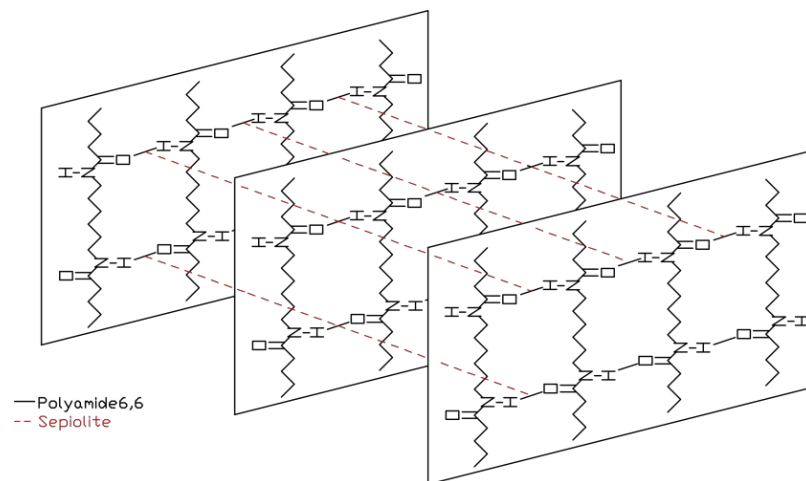


**Fig. 4.1-8.** FT-Raman spectra of PA66 and the nanocomposites with different percentage of sepiolite.

The formation of clusters would imply the occurrence of stress concentrators or internal stresses in the PA66. Therefore the clusters would

provoke the premature break of the specimens at increasing sepiolite in the matrix, as it occurs in other systems polymer/inorganic reinforcing agent (Hassouna et al., 2011).

Based on the above discussed results from mechanical tests, XRD, DSC and spectroscopic analyses, we propose a model for the crystallographic organization of the organic and inorganic phases in the nanocomposites PA66/sepiolite as shown in Figure 4.1-9. The sepiolite rods are placed perpendicular to the PA66 lamellae through hydrogen bonds without modifying the polymer chains, breaking H bonds between adjacent lamellae, but creating new ones. The sepiolite and the PA66 are arranged as a reticulated semicrystalline structure. In general, the higher sepiolite content, the more reticulated nanocomposite. Therefore, the chemical bonds taking place in the polyamide/sepiolite nanocomposites are similar to those in the polyamide/montmorillonite systems even though the crystallographic arrangement between the organic and inorganic phases is substantially different.



**Fig. 4.1-9.** Proposed model of crystallographic arrangement of the PA66 lamellae and the sepiolite fibers as a reticulated system in injection molded PA66/sepiolite nanocomposites.

#### 4.1.4 Conclusions

PA66 nanocomposites were manufactured using sepiolite as filler at different clay loading. Samples with the lowest percentage of reinforcing agent behave as ductile plastics with a large plastic deformation. The increasing percentage of sepiolite induces an embrittlement of the material, and enhances Young's modulus and tensile strength. However the enhancement of the mechanical properties is lower than that obtained for nanocomposites manufactured with other clay fillers. XRD analyses reveal a higher orientation of PA66 crystals in the nanocomposites at increasing filler content. It can be inferred from XRD and vibrational spectroscopy analyses that the clay interrupts the lamellar superstructure of the PA66, so that the sepiolite fibers also trigger higher order degree between adjacent lamellae in the nanocomposites. Contrary to montmorillonite, DSC data suggest that the presence of sepiolite does not favor the nucleation of PA66 crystals as the fibers between the lamellae hinder the nucleation of new PA66 crystals. The behavior of the PA66/sepiolite nanocomposites can be explained as the sepiolite and the PA66 lamellae bond forming a reticulated semicrystalline structure, without affecting the polymer chains.

## 4.2 STRUCTURAL ANALYSIS OF SEPIOLITE/ POLYAMIDE 66 NANOCOMPOSITES BY MEANS OF STATIC AND DYNAMIC THERMAL TREATMENT

The content of this chapter have been sent to the journal *Macromolecules*.

El contenido de este capítulo ha sido enviado a la revista *Macromolecules*.

### **Abstract**

Polymer/clay nanocomposites are suitable industrial materials since the hybrid shows improved technical characteristics with respect to the counterparts. Polyamide66 (PA66) is one of the most widely used as matrix in this type of nanocomposites. The so-called  $\alpha$  structure (triclinic) is the most common polymorph of PA66, which undergo into the  $\gamma$  structure (pseudo-hexagonal) in a solid-to-solid transition when exposed to high temperatures. In recent years, the fibrous clay sepiolite has been used as reinforcing agent in polymer matrix as it enhances thermal properties of the nanocomposites without modification in the hydrogen bonds between PA66 chains. In this work we provide information about the structural changes occurring in the neat polyamide and the nanocomposite before and after the degradation process through a thermo-dynamic study combined with X-ray diffraction methods.

## **Resumen**

Los nanocomposites polímero/arcilla son materiales industriales adecuados para multitud de aplicaciones desde que se demostró que sus propiedades técnicas se mejoran respecto a las de sus componentes por separado. La poliamida66 (PA66) es una de las matrices más ampliamente utilizada en este tipo de nanocomposites. La estructura cristalográfica más común de la PA66 es el denominado polimorfo  $\alpha$  (triclínico), el cual se convierte en  $\gamma$  (pseudohexagonal) en una transición sólido-sólido cuando la PA66 se somete a altas temperaturas. En los últimos años, la sepiolita (arcilla fibrosa) ha comenzado a utilizarse como agente de refuerzo en nanocomposites de matriz polimérica, mejorándose las propiedades térmicas de los mismos, sin modificar los puentes de hidrógeno entre las cadenas de PA66. En este trabajo, se proporciona información acerca de los cambios estructurales que se producen en la PA66 pura y en nanocomposites PA66/sepiolita antes y después de un proceso de degradación a través de un estudio termodinámico combinado con difracción de rayos X.

## **Keywords**

PA66, sepiolite, cristal structure, nanocomposite.

### **4.2.1 Introduction**

Nanocomposites of polymeric matrix and inorganic reinforcement are new advanced materials which are investigated in recent decades, since Toyota's patent in 1980 (Okada et al., 1987), due to the fact that polymer improves its characteristic properties with the introduction of an amount of

---

nanofiller. Thus, a new material with suitable properties for a specific industrial application can be prepared.

Polyamides are one of the most widely used as polymeric matrix in this type of nanocomposites, because of their good mechanical properties and processability (Usuki et al., 2005; Okada and Usuki., 2006). These characteristics are determined by the presence of the crystalline area in the solid state. Polyamide 6,6 (PA66) is a semicrystalline polymer in which the crystal region organizes in three different structures: the triclinic  $\alpha$  (Bunn and Garner, 1947, Kang et al., 2005), the monoclinic (pseudo-hexagonal)  $\gamma$  (Kohan, 1995) and the third polymorph  $\beta$  (Jones et al., 2000, Zhang et al., 2003).

The structural analysis of PA66 indicates the presence of three main lattice planes, namely (100), (010) and (110), in the triclinic  $\alpha$ -form (Bunn and Garner, 1947). The plane (010) corresponds to the rigid lamella since it is stabilized by the N-H...O hydrogen bonds formed between amide groups of the parallel polymer chains. The shift of this plane causes correlated reorientation of the (100) and (110) planes, which pass through polyamide chains of the neighbouring (010) planes. The phase transition from the triclinic  $\alpha$  to the pseudo-hexagonal  $\gamma$  structure requires similar interplanar distances between the planes in [010], [100] and [110]. This change provokes the movement of the (001) and (002) lattice planes which are defined by the chains of the hydrogen bonds from the lamellae. Thus, the planes (001)/ (002) of the pseudo-hexagonal  $\gamma$  structure should be perpendicular to (010). The strongest interchain forces are the N-H...O hydrogen bonds within the (010) plane, while the C-H...O hydrogen bonds between the (010) planes are weak. Therefore the phase transition is a low-energy process. The phases formed above the room temperature are those with the highest symmetry and are metastable.

When polymers are exposed to high temperatures, a process of glass transition occurs. This process is called Brill transition (Brill et al., 1942). When the temperature of the PA66 exceeds the Brill temperature ( $T_B$ ), the arrangement of the chains in the crystalline region change and a nonisothermal  $\alpha$ - $\gamma$  phase conversion takes place as a solid-state reaction (Brill Transition type) with no amorphous-mediated step (Vasanthan et al., 1998). The value of  $T_B$  depends on the crystallization conditions (Ramesh et al., 1994). Some authors describe the  $T_B$  as appearing between 170-220 °C (Jones et al., 2000 and references therein; Howard and Starkweather, 1989). Typical Brill temperatures change due to the presence of fillers in reinforced PA66 systems. When the reinforcing agent is a layered nanoclay (i.e. montmorillonite), the value of  $T_B$  decreases due to the interaction of the PA66 lamellae with the filler which modifies the crystallite orientation (Feldman et al., 2006; Liu et al., 2002). Under normal circumstances it is impossible to recognize the Brill transition with thermal techniques, i.e. Differential Scanning Calorimetry. Thus, it is necessary to perform a dynamic thermal analysis with the help of X-ray diffraction techniques to observe the phase conversion and the temperature at which it takes place (Howard and Starkweather, 1989). In recent years, the fibrous clay sepiolite has been used as reinforcing agent in polymer matrix: polyamide 6,6 (Fernández-Barranco et al., 2014), polyamide 6 (Bilotti et al., 2009; García-López et al., 2010;), poly(lactic acid) (Fukushima et al., 2012), poly(vinyl alcohol) (Huang et al., 2012) and polyurethane (Chen et al., 2007). Sepiolite influences the mechanical, thermal, crystallographic and vibrational properties of the PA66 (Fernandez-Barranco et al., 2014). Sepiolite enhances the orientation of PA66 crystals at increasing filler content, without modification in the hydrogen bonds between PA66 chains. Moreover, the sepiolite fibres also trigger higher degree of order between adjacent lamellae

in the nanocomposites. In a previous work, we observed that after ageing at temperatures below the  $T_B$  (i.e. 110 °C and 150 °C) the thermal stability of neat polyamide and nanocomposite is preserved throughout all stages of the degradation process (Yebra Rodríguez et al., 2014). The degradation process of the nanocomposite samples stabilized after 21 days of ageing. The behaviour of the nanocomposite at different temperatures and stages of a degradation process indicates that between two selected temperatures exist same structural changes in the samples that explain the variation of properties in the aged samples. A thermo-dynamic study combined with X-ray diffraction methods will provide information about the structural changes occurring in the neat polyamide and the nanocomposite before and after the degradation process.

#### 4.2.2 Materials

Polyamide66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite/polyamide66 nanocomposites with 5 wt.% clay loading (PA66-S-5 samples) were manufactured as described by Yebra-Rodríguez et al. (2009a), using neat polyamide66 (Dinalon®, GrupoRepol, Spain) and organophilized sepiolite (Tolsa S.A., Spain) as reinforcement agent. The pellets were injected (BABYPLAST 6/10, CRONOPLAST) according to standard UNE-EN ISO 527-2, in plates with 2 mm thickness. Injection molded was performed at 258 MPa, at 285 °C in the cylinder of the extruder and 50 °C tool temperature.

#### 4.2.3 Experimental

The samples were pretrated at 60 °C during 72 h. The thermal ageing on static conditions was carried out as described in Yebra-Rodríguez et al.

(2014) at 110 °C and 150 °C in a CARBOLITE® TLK38 oven with airflow from the external environment in order to favour the existence of oxygen inside the chamber. Samples of pure polyamide and nanocomposite were taken out the oven every 7 days up to 35 days exposure time.

The powder diffraction data were collected on an X-ray Empyrean diffractometer with the PIXcel-3D detector (PANalytical, The Netherlands). The diffraction patterns were recorded using CuK $\alpha$  radiation (1.54178 Å), 40 kV and 35 mA. The range of the Bragg angle  $2\theta$  was between 3 - 35°. The thickness of powder sepiolite and nanocomposite samples was 2 mm.

The temperature of the sample was controlled in a XRK 90 reactor chamber (Anton Paar). The starting and aged samples of PA66-S-0 and PA66-S-5 were heated dynamically in the range 30-230 °C, at the following temperatures: 30 °C, 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C, 210 °C and 230 °C. Each step of heating took ca. 30 min. The diffraction pattern of the samples after cooling was also collected.

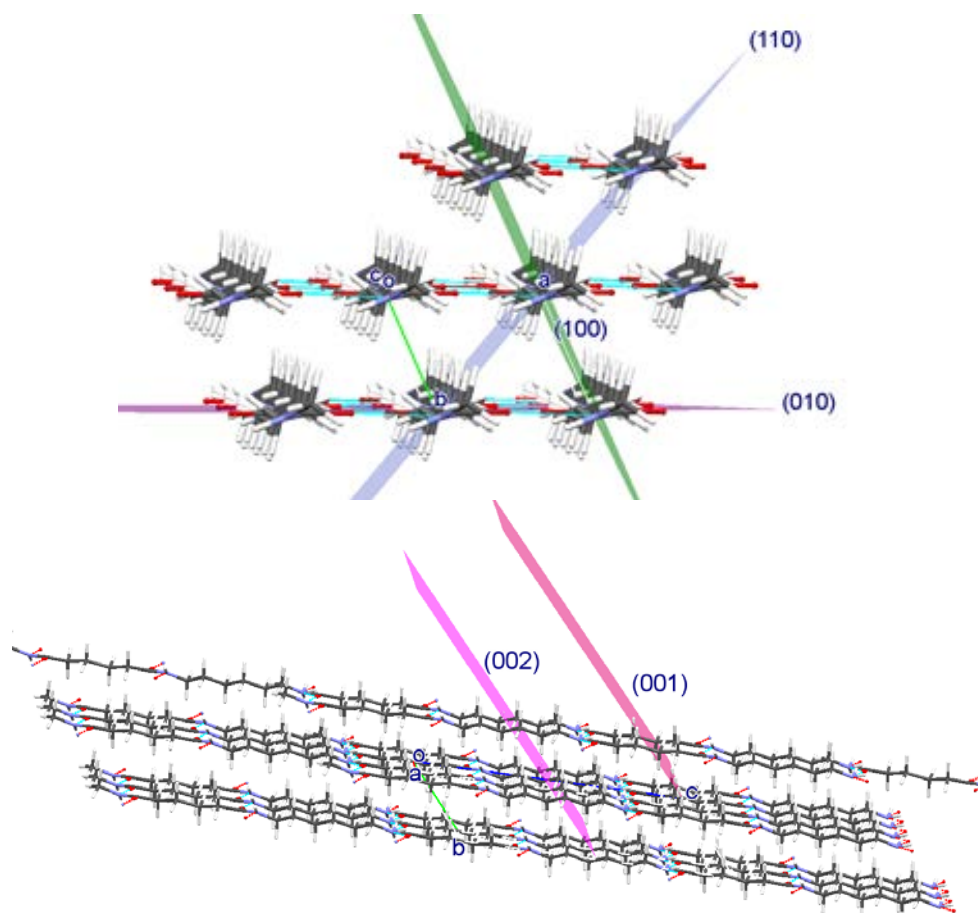
#### 4.2.4 Results

##### **A. X-ray powder diffraction**

###### 1. Starting samples

The powder diffraction patterns of the starting samples (PA66-S-0, sepiolite Tolsa and PA66-S-5) were collected. The data have been compared with the reference structures of PA66 (Bunn and Garner, 1947) and sepiolite (Brauner and Preisinger, 1956) for which the diffraction patterns were calculated using Diamond (Brandenburg and Putz, 2009). According to these

data, the structural arrangement of the (100), (010) and (110) planes in the polymer structure was obtained (Fig. 4.2-1).



**Fig. 4.2-1.** The lattice planes (010), (100), (110), (001) and (002) defined in the PA66 crystal structure (Bunn and Garner, 1947). Drawings were prepared using the Mercury 3.1.1 program (Macrae et al., 2006).

The comparison of the values of Bragg angles  $2\theta$  and interplanar distances  $d$  (Fig. 4.2-2 and Table 4.2-1) indicates several peaks corresponding to the hybrid material. These diffraction peaks appeared at  $8.70^\circ 2\theta$ ,  $17.55^\circ 2\theta$ ,  $26.03^\circ 2\theta$ ,  $32.86^\circ 2\theta$  ( $10.16 \text{ \AA}$ ,  $5.050 \text{ \AA}$ ,  $3.420 \text{ \AA}$ ,  $2.723 \text{ \AA}$ , respectively), and they differ by the  $2\theta$  angle or the intensity from the characteristic peaks observed for pure PA66 and sepiolite.

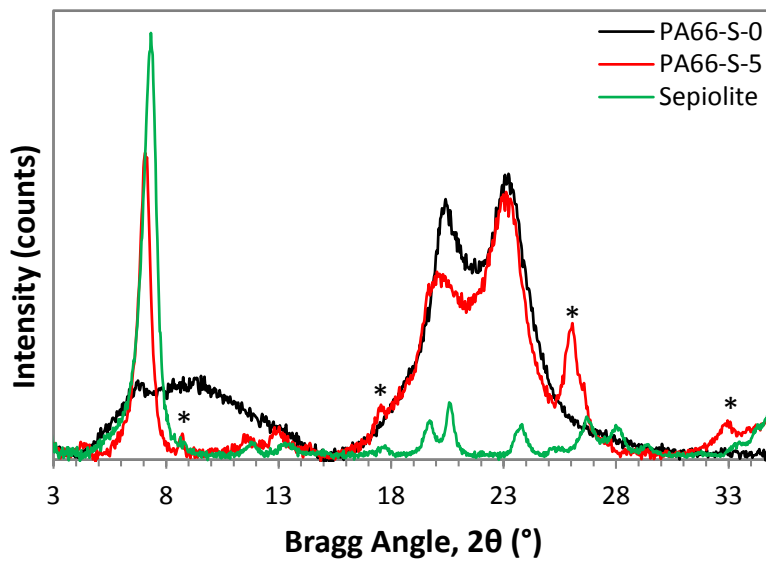


Fig. 4.2-2. Diffraction patterns of starting samples and sepiolite without any treatment. (\*) peaks of nanocomposite.

The most representative diffraction peaks of PA66 appear at  $20.50^{\circ}2\theta$  and  $23.28^{\circ}2\theta$ , and indicate the presence of the crystalline  $\alpha$ -phase. The peak at  $20.50^{\circ}2\theta$  ( $\alpha_1$ ,  $d = 4.328 \text{ \AA}$ ) corresponds to the diffraction of the (100) plane. The second ( $\alpha_2$ ,  $d = 3.818 \text{ \AA}$ ) results from the diffraction on two planes (010/110). The broad shoulder at  $4\text{--}14^{\circ}2\theta$  appears only in the sample PA66-S-0, due to the diffraction on the disordered lattice planes (001) and (002) of the  $\alpha$ -phase (Bunn and Garner, 1947).

**Table 4.2-1.** The X-ray diffraction patterns of reference PA66 (Bunn and Garner, 1947) and sepiolite (Brauner and Preisinger; 1956), sepiolite of Tolsa (Spain) used in present studies, and the starting samples of PA66-S-0 and PA66-S-5. (\*) Peaks of nanocomposite. (\*\*) The most intense peaks of PA66. (\*\*\*) The most intense peaks of sepiolite.

PA66 (Bunn and Garner, 1947)			PA66-S-0		PA66-S-5		Sepiolite Tolsa		Sepiolite (Brauner and Preisinger, 1956)		
2 $\theta$ (°)	d (Å)	hkl	2 $\theta$ (°)	d (Å)	2 $\theta$ (°)	d (Å)	2 $\theta$ (°)	d (Å)	2 $\theta$ (°)	d (Å)	hkl
6.90	12.81	001	6.50	13.52	4.25	20.76					
					7.04	12.54	7.28 <sup>***</sup>	12.133	7.37 <sup>***</sup>	11.985	110
					8.70 <sup>*</sup>	10.16					
			9.32	9.48							
					11.59	7.63	11.82	7.484	11.90	7.433	130
13.82	6.41	002	13.00	7.06	12.95	6.83					
							13.37	6.616	13.20	6.700	040
					17.55 <sup>*</sup>	5.05	17.65	5.021	17.81	4.977	150
							19.7	4.502	19.51	4.545	031
20.35 <sup>**</sup>	4.361	100	20.50 <sup>**</sup>	4.328	20.18	4.396	20.61 <sup>***</sup>	4.307	20.62 <sup>***</sup>	4.305	131
24.07 <sup>**</sup>	3.694	010			22.88	3.884					
24.41 <sup>**</sup>	3.644	110	23.28 <sup>**</sup>	3.818	23.50	3.783	23.74	3.7453	23.92	3.7165	260
							25.32	3.5141	25.24	3.5262	241
					26.03 <sup>*</sup>	3.420	26.72	3.3342	26.59	3.3500	080
							27.98 <sup>***</sup>	3.1865	27.98 <sup>***</sup>	3.1859	331
							29.35	3.0404	29.36	3.0391	261
					32.86 <sup>*</sup>	2.723					
							34.44	2.6020	34.39	2.6060	281
							35.01	2.5613	35.21	2.5464	122
							36.82	2.4388	37.14	2.4188	222
			38.06	2.362							
			40.82	2.209							

## 2. Thermally aged samples

To verify the structural changes in the nanocomposite after the static process of degradation, the analysis by X-ray diffraction was carried out. The

results for the neat polyamide and nanocomposite heated at the temperature of 110 °C are shown in the Figure 4.2-3. After the degradation process (0 to 5 weeks) any significant changes in the diffraction patterns of both sets of samples are observed. The degradation process of the nanocomposite samples stabilized after 21 days of ageing (Yebrá-Rodríguez et al., 2014). Therefore the dynamic heating process was performed in the samples after 21 days exposure time (PA66-S-0\_21d\_110, PA66-S-5\_21d\_110, PA66-S-0\_21d\_150 and PA66-S-5\_21d\_150).

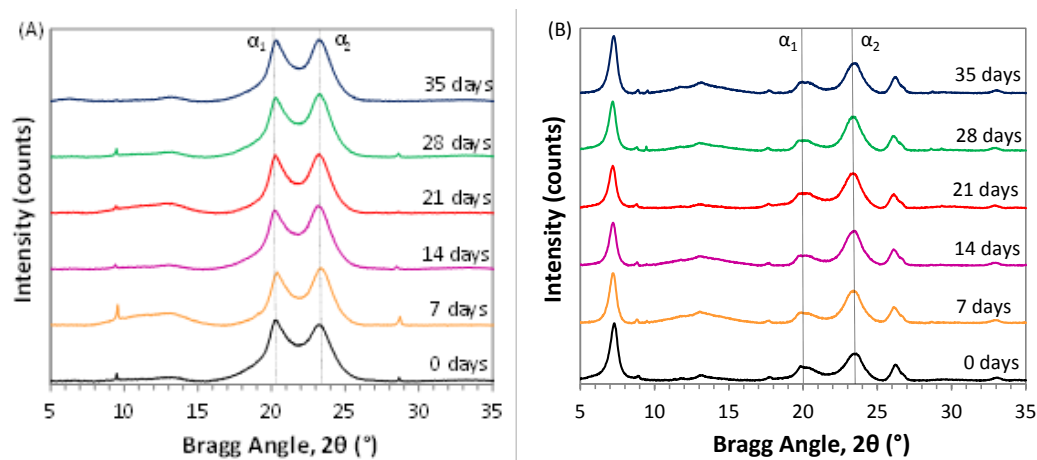
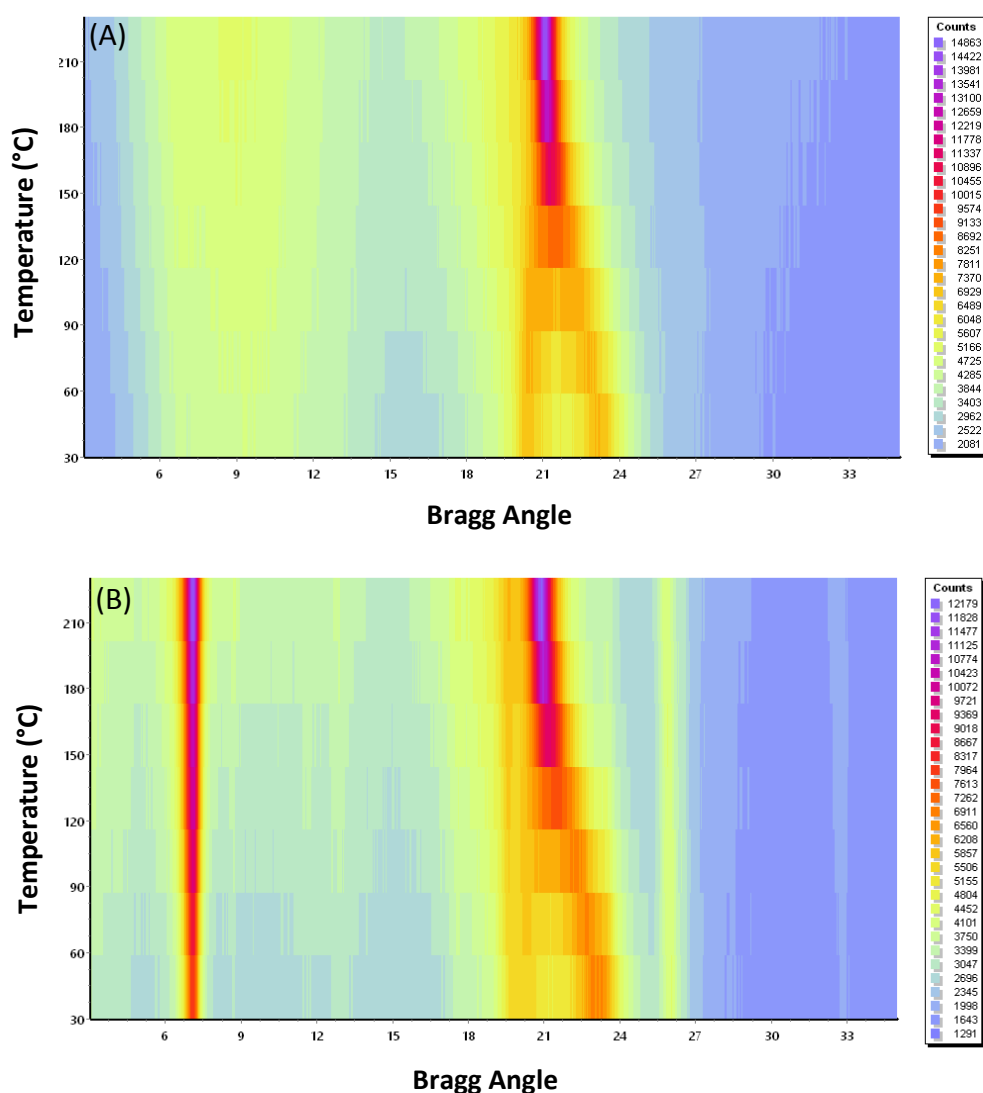


Fig. 4.2-3. Diffraction patterns of PA66-S-0 (A) and PA66-S-5 (B) after static process of ageing at 110 °C

## B. Structural changes of PA66 upon dynamic heating

### 1. Starting samples

With increasing temperature, the structure of PA66 in the samples PA66-S-0 and PA66-S-5 undergoes important changes (Fig. 4.2-4).



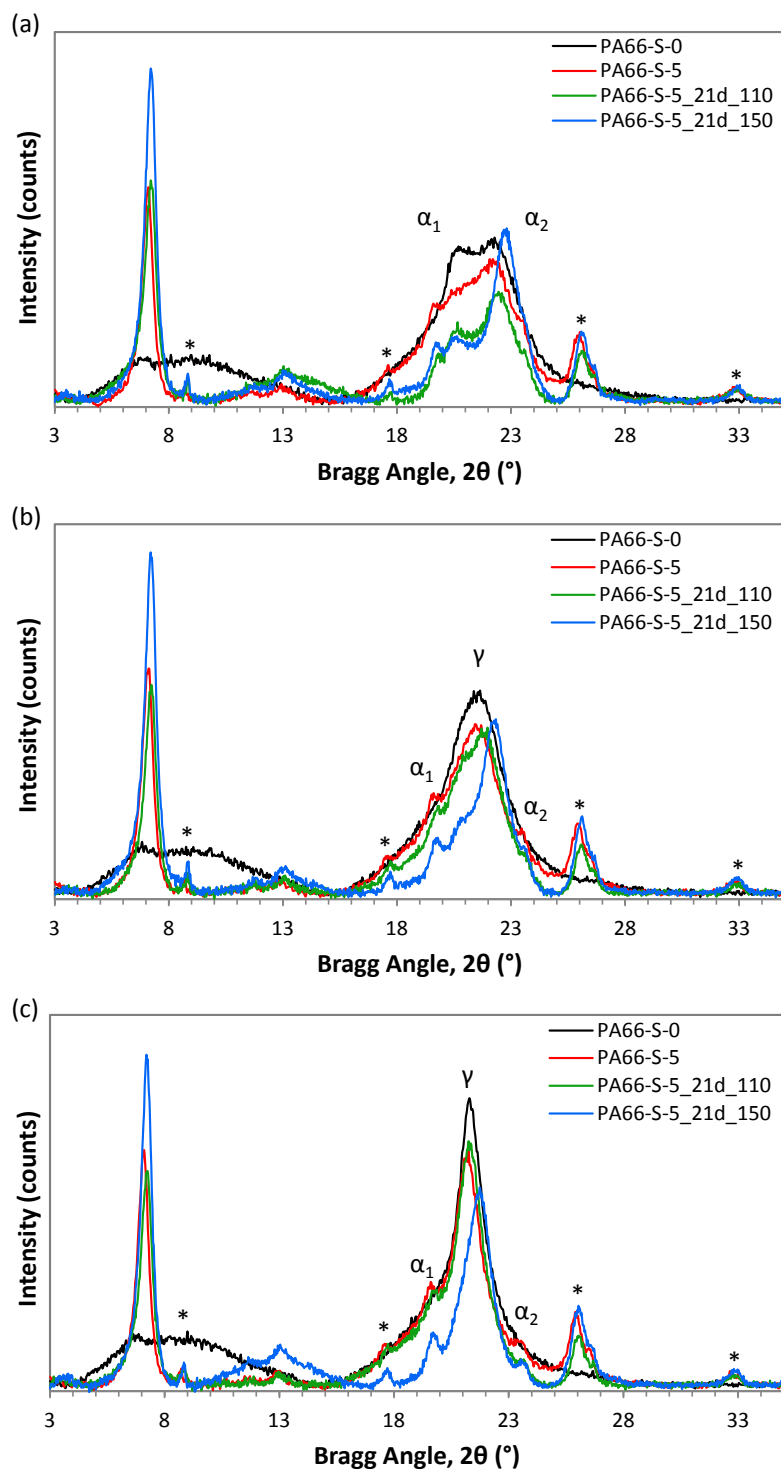
**Fig. 4.2-4.** Map of thermo-dynamic diffraction of PA66-S-0 (A) and PA66-S-5 (B).

In both sets of samples the most important change takes place at 20 - 24  $^{\circ}2\theta$ , corresponding to the characteristic  $2\theta$  Bragg angle of the  $\alpha$  phase. Moreover, the intensity of the peaks at 4–14  $^{\circ}2\theta$  diminishes due to the presence of sepiolite in the PA66-S-5 (Fig. 4.2-4), which depletes the polymer amorphous region. With the increasing temperature, a peak in the amorphous

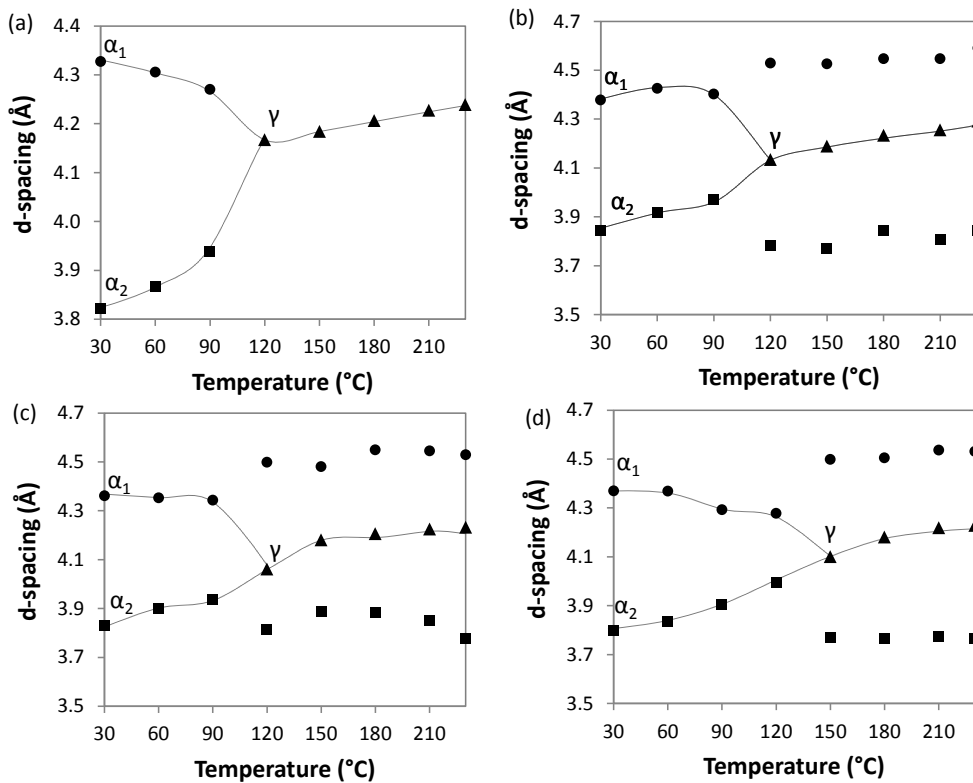
region remains around  $2\theta = 13^\circ$ . This peak belongs to the reflection on the plane (002) of neat polyamide (Table 4.2-1).

Figure 4.2-5 shows the X-ray diffraction patterns of PA66-S-0 and PA66-S-5 at 90, 120 and 150 °C. Neat PA66 shows a significant structural change. A new peak corresponding to the  $\gamma$  phase appears at  $2\theta = 21.48^\circ$  ( $d = 4.134 \text{ \AA}$ ). The intensity of this new peak gradually increases with temperature with a concomitant decrease in the intensities of the  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  peaks, corresponding to the distance between adjacent hydrogen bonded PA66 chains and the distance between lamellae, respectively (Fernández-Barranco et al., 2014). The XRD patterns of the nanocomposite samples show three peaks at 120 °C (Fig. 4.2-5b), corresponding to the  $\gamma$  phase ( $2\theta = 21.48^\circ$ ,  $d = 4.134 \text{ \AA}$ ) and the  $\alpha$  phase ( $\alpha_1$  at  $19.59^\circ 2\theta$ ,  $d = 4.529 \text{ \AA}$ ;  $\alpha_2$  at  $23.51^\circ 2\theta$ ,  $d = 3.781 \text{ \AA}$ ). The triclinic and pseudo-hexagonal polymorphs coexist in the nanocomposites in the temperature ranging from 120 °C to 230 °C. At high temperatures, the  $\gamma$  structure is the most efficient in terms of packing (and therefore more stable) because the volume per chain is smaller, and consequently the cohesive energy density is slightly larger than in the  $\alpha$  structure (Dasgupta et al, 1996; Lincoln et al., 2001; Murthy et al., 1991).

Volumetric dilatation of the lattice of the high temperature  $\gamma$  polymorph takes place in PA66-S-0 and PA66-S-5 (Fig. 4.2-6 a y b). Moreover, the interplanar distances  $d_{100}$  and  $d_{010/110}$  of the  $\alpha$  phase slightly increase after the Brill transition in the nanocomposite sample.



**Fig. 4.2-5.** Diffraction patterns of starting and aged samples: (a) at 90  $^{\circ}$ C; (b) at 120  $^{\circ}$ C; (c) at 150  $^{\circ}$ C. (\*) peaks of nanocomposite.



**Fig. 4.2-6.** Variation of the interplanar distances  $d_{100}(\alpha_1)$  and  $d_{010/110}(\alpha_2)$  with the temperature upon heating from 30 °C to 230 °C in the starting and aged samples PA66-S-0 (a), PA66-S-5 (b), PA66-S-5\_21d\_110 (c) and PA66-S-5\_21d\_150 (d).

## 2. Aged samples

The changes observed in the aged samples (degraded during thermal dynamic diffraction analysis) are similar to those observed in the nanocomposite without degradation (Fig. 4.2-7 and Fig. 4.2-4, respectively). However, in the case of the aged samples, the characteristic peaks in the diffraction pattern sharpen; e.g. the peak of the sepiolite (at ca.  $7.04^\circ 2\theta$ ) stabilizes in the sample PA66-S-5\_21d\_150. Moreover, the diffraction peak of the (002) plane (at ca.  $13^\circ 2\theta$ ) becomes more intense in the aged samples (Fig. 4.2-5). The reflections defined as characteristics of nanocomposite (marked with \*) also stabilize during the heating process (Fig. 4.2-7B).

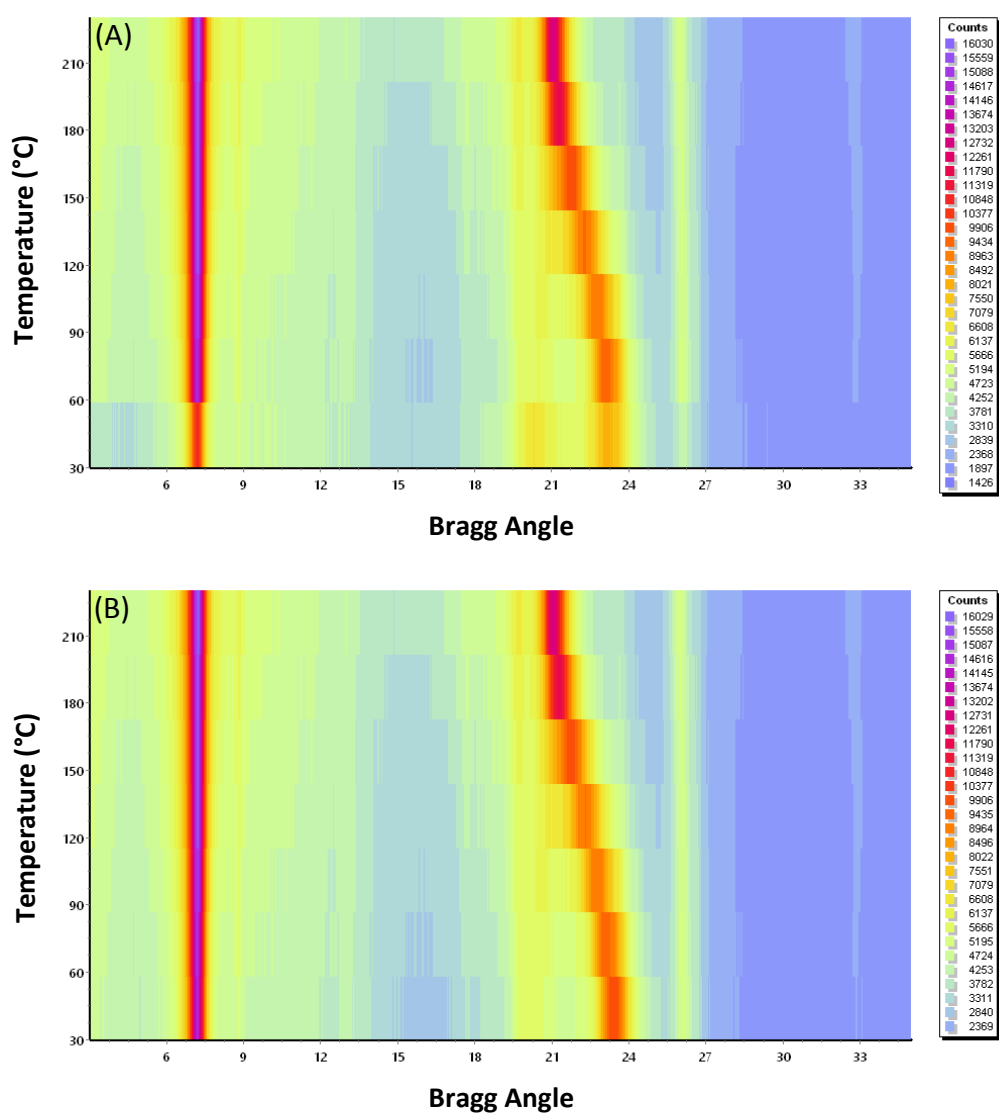
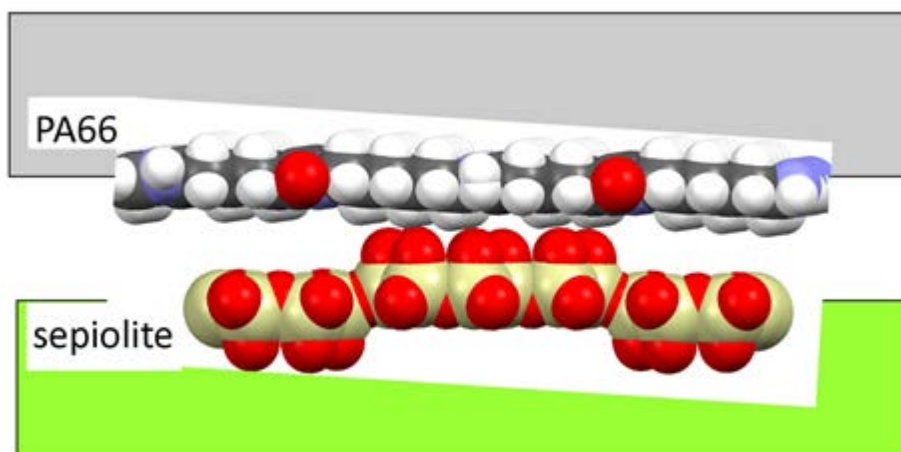


Fig. 4.2-7. Map of thermo dynamic diffraction of PA66-S-5\_21d\_110 (A) and PA66-S-5\_21d\_150 (B).

#### 4.2.5 Discussion

The arrangement of the sepiolite between the PA66 lamellae (Fernández-Barranco et al., 2014) explains the stability of the polyamide66  $\alpha$ -phase in the nanocomposites (PA66-S-5 samples). Feldman et al. (2006) showed that PA66 maintains the  $\alpha$  structure when it is reinforced with platelet

shape phyllosilicates (i.e. montmorillonite). However, the sepiolite fibres place both between the polymer amorphous regions and between the lamellae and favours the preservation of the  $\alpha$  structure through the formation of hydrogen bonds ( $C-H_{PA66}\dots O-Si_{sepiolite}$ ) on the polymer-clay boundary (Fig. 4.2-8). Thus the sepiolite restricts the parallel movement between lamellae during the Brill transition in the PA66 resulting in a transition from  $\alpha$  to  $\gamma$  structure. Moreover, the occurrence of the (002) peak in the nanocomposite (Fig. 4.2-1) indicates that the distance between hydrogen bonded chains of neighbouring lamellae becomes more homogeneous. The PA66 layers do not have sufficient freedom to move and therefore the polymorphs  $\alpha$  and  $\gamma$  coexist in the polyamide66 nanocomposites when sepiolite as reinforcing agent is involved.



**Fig. 4.2-8.** Arrangement of the PA66 lamella and the tetrahedral sheet of sepiolite on the polymer-clay boundary. The polyamide66...sepiolite contact promotes the occurrence of the C-H...O hydrogen bonds.

The limitation of the movement of the lamellae has also been reported for montmorillonite reinforced PA66 (Lu et al., 2004). In the PA66-sepiolite nanocomposite samples the injection moulding process induces a sliding or shearing. The sepiolite fibres locate between lamellae in a sloping suitable

position, without involving large distortions in the lattice of PA66, and forming specific substructures (Fig. 4.2-8). Some consequences of this orientation of sepiolite in the matrix are the peaks at  $8.70^\circ 2\theta$  and  $17.55^\circ 2\theta$  ( $10.16 \text{ \AA}$  and  $5.05 \text{ \AA}$ , respectively) which appear only in PA66-S-5 before and after degradation. This restriction of the re-arrangement also appears in the aged samples and is confirmed by the presence of the characteristic peaks:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  and  $\gamma$  (Figs. 4.2-5 and 9). Moreover, the diffraction pattern indicates that after ageing the samples are more crystalline (i.e. the peaks sharpen) in the early stage of ageing due to a reordering of the amorphous PA66 molecules after the polymer chain cleavage during annealing (Yebra-Rodríguez et al., 2014).

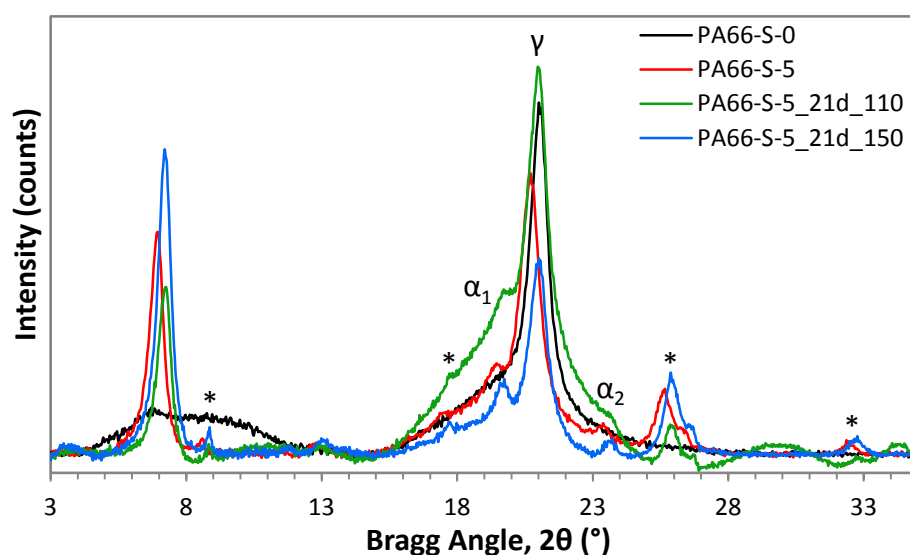


Fig. 4.2-9. Diffraction patterns of the samples at 230 °C. (\* - peaks of nanocomposite)

The  $\gamma$  structure disappears in all samples after the dynamic heating and cooling during 24 hours. Therefore, the  $\gamma$ -phase is metastable and is formed only at temperatures above  $120^\circ \text{C}$ . The reordering of PA66 into  $\alpha$  structure was also observed by Ramesh et al. (1994). Table 4.2-2 shows the interplanar

distances of the  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  peaks before and after dynamic heating. There are no significant changes ( $\Delta < 0.03 \text{ \AA}$ ) in the value of  $d_{100}$  for all samples. On the contrary,  $d_{010/100}$  decreases by  $0.06 - 0.11 \text{ \AA}$  in all cases after dynamic heating, which implies that the distance between the PA66 lamellae decreases after the heating process.

**Table 4.2-2.** Interplanar distances for PA66 peaks of samples before and after of dynamic heating

Sample	$d_{100} (\alpha_1) (\text{\AA})$		$d_{010/110} (\alpha_2) (\text{\AA})$	
	Starting	After dynamic heating	Starting	After dynamic heating
PA66-S-0	4.327	4.342	3.823	3.748
PA66-S-5	4.378	4.352	3.843	3.736
PA66-S-5_21d_110	4.361	4.373	3.830	3.734
PA66-S-5_21d_150	4.369	4.394	3.796	3.736

#### 4.2.6 Conclusions

The arrangement of the sepiolite between the PA66 lamellae as a reticulated system explains the stability of the polyamide66  $\alpha$ -phase in injection moulded PA66/sepiolite nanocomposites through the formation of hydrogen bonds ( $\text{C-H}_{\text{PA66}} \dots \text{O-Si}_{\text{sepiolite}}$ ) on the polymer-clay boundary. The distance between hydrogen bonded chains of neighbouring lamellae becomes more homogeneous. Moreover, the injection moulding process induces a shearing and the sepiolite fibres locate between the polymer lamellae in a sloping suitable position, without involving large distortions in the lattice of PA66. This restriction of the re-arrangement of  $\alpha$  crystals into  $\gamma$  crystals also appears in the samples after ageing up to  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Volumetric dilatation of both  $\alpha$  and  $\gamma$  lattices takes place in neat PA66 and unaged nanocomposite (PA66-S-0 and PA66-S-5 samples). The breaking of the chains at high temperatures (i.e. 230 °C) produced during the static ageing hinders the free volume needed for the dilatation of the lattice in PA66-S-5\_21d\_110 and PA66-S-5\_21d\_150 samples.



### 4.3 STUDY OF SPATIAL DISTRIBUTION OF SEPIOLITE IN POLYAMIDE66 / SEPIOLITE NANOCOMPOSITES

In preparation. The content of this chapter will be sent to the journal Applied Clay Science.

En preparación. El contenido de este capítulo será enviado a la revista Applied Clay Science.

#### **Abstract**

Polymer/clay nanocomposites are new industrial materials in which the hybrid material exhibits enhanced properties with respect to the counterparts. The amount of clay as reinforcement and the homogeneity and dispersion of the filler within the polymer matrix are crucial for their effectiveness and therefore the enhancement of the technical properties is highly dependent of the extent of exfoliation of the clay filler into their primary nanometer scale size. In this work we studied samples of pure polyamide 66 (PA66) and reinforced PA66 with 1, 3, 5, 7 and 9 wt.% of sepiolite. The samples have been qualitatively analysed with different microscopy techniques and with X-Ray diffraction and scattering techniques. The images obtained by confocal microscopy show that the sepiolite is homogeneously distributed in the PA66 matrix. The micrographs taken by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) show that sepiolite fibers are oriented and equidistantly distributed even in the samples with high percentages of sepiolite. TEM images revealed the absence of clusters of sepiolite and good dispersion of the reinforcement within the matrix. The quantification of the

dispersion, calculated from the results of Small Angle X-Ray Scattering (SAXS), indicates that the polymer chains are expanded due to the arrangement of sepiolite within the PA66 matrix and that the clay is properly exfoliated in the polymer.

## **Resumen**

Los nanocomposites polímero/arcilla son nuevos materiales utilizados en aplicaciones industriales específicas, para las cuales el material híbrido presenta propiedades muy superiores a las de los componentes por separado. La cantidad de refuerzo y la homogeneidad y dispersión del mismo dentro de la matriz son cruciales para su efectividad, pues de ello dependen las propiedades finales del material. En este trabajo hemos estudiado muestras de poliamida 66 pura (PA66) y PA66 reforzada con sepiolita con 1, 3, 5, 7 y 9 % en peso de refuerzo. Las muestras se han analizado cualitativamente mediante diferentes técnicas microscópicas y de difracción y de dispersión de rayos X. Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal muestran que la sepiolita se encuentra distribuida uniformemente en la PA66. Las micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) revelan que las fibras de sepiolita están orientadas y distribuidas homogénea y equidistantemente incluso en muestras con altos porcentajes de sepiolita. Las imágenes de TEM revelan la inexistencia de clusters de sepiolita y la buena dispersión del refuerzo dentro de la matriz. La cuantificación de la dispersión, calculada a partir de los resultados de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), indica que las cadenas del polímero están expandidas debido a la disposición de la sepiolita dentro de la matriz y que existe una correcta exfoliación de la arcilla dentro del polímero.

**Keywords**

Nanocomposites, polyamide66, sepiolite, exfoliation

**4.3.1 Introduction**

The number of industrial applications that requires new and improved materials is has been increasing in the last decade. Polymer/clay nanocomposites (PCN) are being extensively studied by many authors, since Toyota's patented in the 80s (Okada et al., 1987). The most interesting of the PCNs is that their technical properties are much more desirable for some industries than the counterparts; e.g. mechanical (Kojima et al., 1993), optical (Soulestin et al., 2012), thermal stability (Zabaleta et al., 2011), barrier (Yeh et al., 2009), among others. Thus, PCNs are used in aerospace (Balakrishnan and Raghavan, 2003), automotive (Hong et al., 2005a) and textile (Joshi et al., 2005) industries. The enhancement of these properties is highly dependent of the extent of exfoliation of the filler into their primary nanometer scale size (Alix et al., 2012; LeBaron et al., 1999). For that reason, layered phyllosilicates like montmorillonite have been widely used for the production of polymer/clay nanocomposites based on different polymer matrices (Mittal, 2009 and references therein). There are several methods to synthetize PCNs as intercalated or exfoliated structure, using a variety of surfactants, dispersion techniques and polymerization conditions (Nguyen and Baird, 2006; Usuki et al., 2005). Melt intercalation is a simple method to achieve high dispersion degree in the resulting hybrids (Bhattacharya et al., 2007; Dennis et al., 2001; Fornes et al., 2002; Liu et al., 1999). In addition, this method provides the

reproducibility needed in the manufacture of materials at the industrial scale (such as extrusion or injection molding).

Recently, the fibrous clay sepiolite has been taken into consideration for the manufacture of thermoplastic matrix nanocomposites (Chen et al., 2012; Fernández-Barranco et al., 2014; Fukushima, 2012; García-López et al., 2010; Yu et al., 2011). Sepiolite ( $\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) organizes in T-O-T layers consisting in two layers of  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons in which the unshared oxygen atoms face each other. The tetrahedral layers are bonded with a discontinuous octahedral layer in which magnesium atoms are coordinated. Hence the structure contains open channels (zeolitic channels) with zeolitic water (Galán-Huertos, 1990b). The size of the sepiolite fibers ranges between 0.5 - 7  $\mu\text{m}$  and the specific surface is estimated around 900  $\text{m}^2/\text{g}$  (Jones and Galán, 1988; Martínez-Martínez et al., 2011). In addition, in the molecular structure of this clay there are fluorophores groups that are sensible under certain radiations.

Although some montmorillonite based nanocomposites are already commercially used (e.g. polyamide6/montmorillonite in Mitsubishi GDI motors, polyolefine/montmorillonite in the Chevrolet Astro, among others), some fundamental studies have to be performed in sepiolite/polymer nanocomposites prior to the commercial use of these materials in order to better control their properties and behavior. The aim of this work is to evaluate the spatial distribution in polyamide66/sepiolite (PA66/sepiolite) nanocomposites with different clay loading manufactured in via melt intercalation. For that purpose, different microscopy techniques were used in order to obtain images with different magnifications (Rivnay et al., 2012) and reveal the different phases. Moreover, the extent of exfoliation of the sepiolite

---

filler was analyzed with X-Ray diffraction and scattering techniques and quantified using the electron density difference (Lee and Phillips, 2007).

#### 4.3.2 Materials and methods

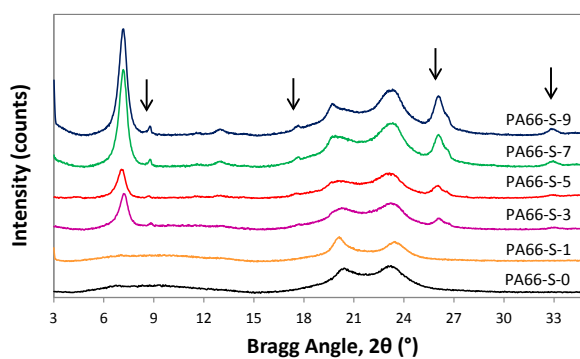
PCN samples were manufactured via melt intercalation of commercial polyamide66 (PA66, Dinalon®, Grupo Repol, Spain) and sepiolite organophilized with dimethyl di(hydrotallow) ammonium chloride (Tolsa S.A., Spain). The pellets were obtained using a double screw extruder (250 rpm, 250 °C). After this process, the pellets were injection molded in a BABYPLAST 6/10, CRONOPLAST at 25 MPa, 285 °C in the cylinder and 50 °C tool temperature) into plates 2 mm thickness. PA66 was reinforced with different weight percent of organosepiolite. The obtained nanocomposites were PA66-S-1, PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7 and PA66-S-9, with 1, 3, 5, 7 and 9 sepiolite wt.%, respectively. The neat PA66 (sample PA66-S-0) was also extruded prior to the injection molding process to guarantee identical manufacture conditions (stress and temperature treatment during processing).

X-Ray diffraction (XRD) patterns of the samples were collected in a X-Ray Empyrean Diffractometer with PIXcel-3D detector (PANalytical, The Netherlands), with the following experimental conditions: CuK $\alpha$  radiation (1.54178 Å), 40 kV, 35 mA and 2 $\theta$  range between 3 - 35°. Microphotographs were taken with the help of different microscopy techniques. A confocal microscope (Nikon D-ECLIPSE C1) was used, equipped with objectives Nikon LU PLAN FLUOR and laser with 488 nm wavelength and 50 mW power as light source. The resolution of the scans was 1024 x 1024 pixels. The data were analyzed with the EZ-C1 Gold Software (version 3.90 build 869). Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtained with a microscope Quanta

3D FEG, detection LVSED at 30kV and 80 Pa pressure. Images were also obtained with a Transmission Electron Microscope (TEM JEOL JEM-1010) with a photography camera Gatan mod. 782 and DigitalMicrograph software at 80 kV voltage. Prior to the TEM analyses, the samples were cut with an ultramicrotome Leica UC7 equipped with a diamond blade of 45°. The thickness of the cuttings ranged between 70-100 nm. Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) was performed in a compact Kratky camera equipped with the SWAXS optical system of HECUSMBRAUN (Austria) at the following experimental conditions: Cu radiation, Ni filter, UZ40 kV and IZ30 mA (PW1830 Philips generator). The scattered radiation was detected by the linear position sensitive counter OED-51. The resolution of the measurements was 750 Å.

### 4.3.3 Results and Discussion

The XRD patterns of neat polyamide and PCN samples are shown in Figure. 4.3-1. According to our previous work (Chapter 4.2) some peaks correspond to the microstructure of the hybrid (at 8.70°, 17.55°, 26.03° and 32.86 °2 $\theta$ ). These peaks are more intense as the percentage of reinforcement increases. In addition, an intense peak at 7.04 ° 2 $\theta$  (attributed to the (110)



**Fig. 4.3-1.** XRD patterns of PCN samples with different clay loading (the curves have been vertically displaced for clarity). The arrows represent the characteristic peaks of the combined structure form by neat PA66 and sepiolite.

reflection of sepiolite, Brauner and Preisinger, 1956) appears in the sample with 3 wt.% sepiolite. As the sepiolite content increases, the peak sharpens and increases the intensity. However, sufficient exfoliation degree to bring out enhancement in properties can be achieved at high filler content (Goitisoló et al., 2009). Moreover, the lack of the XRD peaks corresponding to the sepiolite in PA66-S-1 does not mean a high degree of exfoliation by itself since the stacks or bundles of fibres can be small and/or disordered into the polymer matrix (Hotta and Paul, 2004). In order to further understand the real exfoliation of the samples, they have been photographed with different microscopy techniques.

Figure 4.3-2 shows the confocal microscopy images of some selected samples, where the fluorescent character (green parts) of the reinforcement can be seen. In PA66-S-1 the distribution of sepiolite is homogeneous, despite

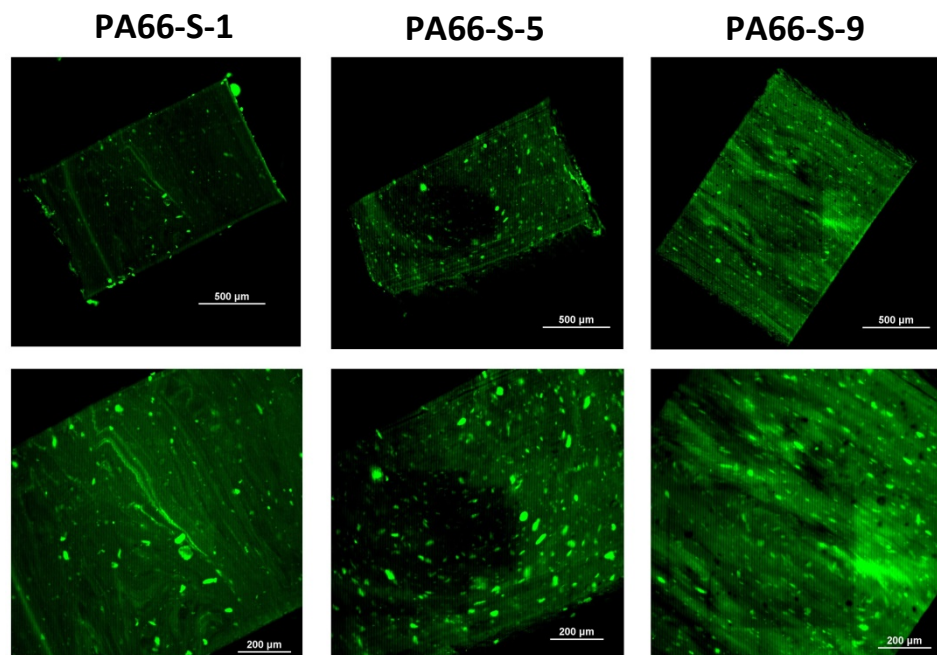
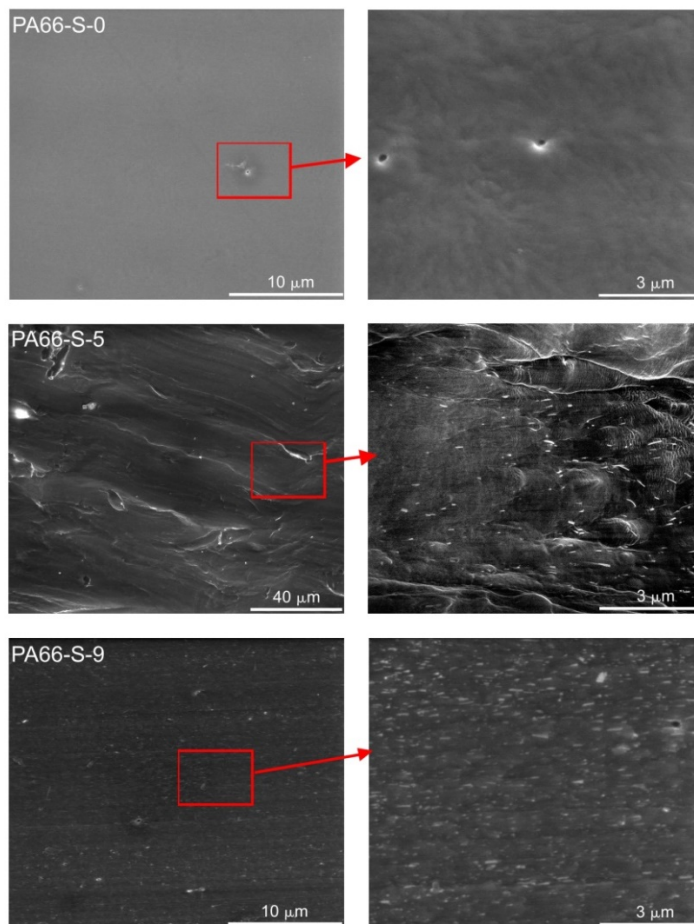


Fig. 4.3-2. Confocal images of PA66-S-1, PA66-S-5 and PA66-S-9.

the presence of elongated agglomerates approximately 50  $\mu\text{m}$  length. PA66-S-5 and PA66-S-9 exhibit similar agglomerates, however they are smaller in PA66-S-9. Moreover, the small aggregates are also homogeneously distributed and highly oriented in the PCN, and therefore contribute to the enhancement of some mechanical properties as observed in a previous work (Fernández-Barranco et al., 2014).

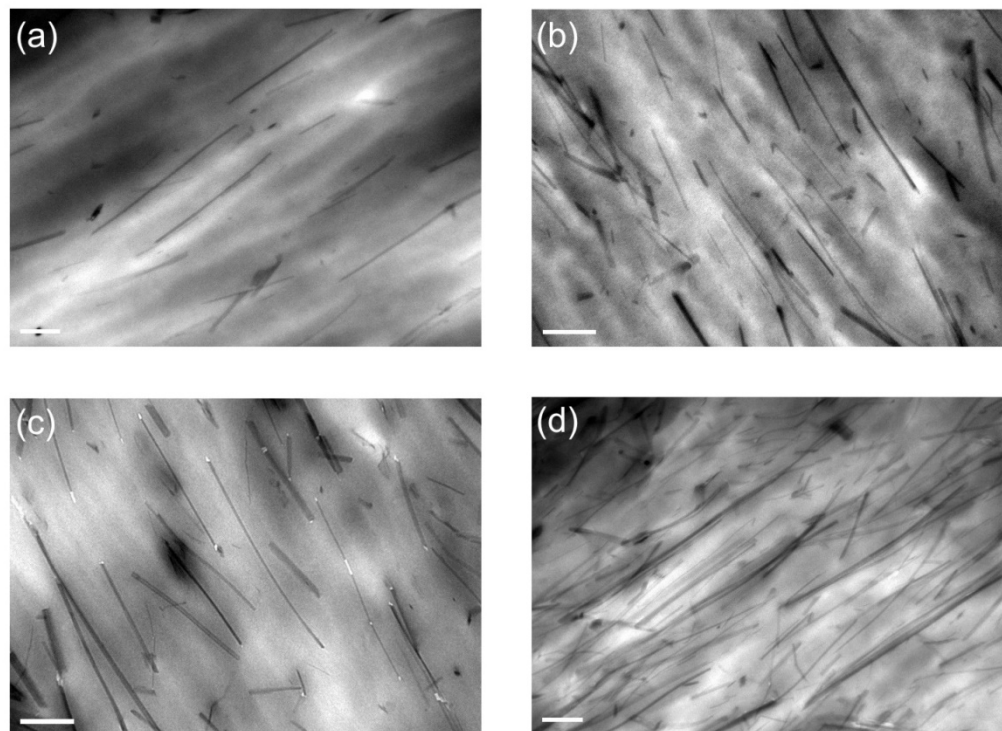
The SEM micrographs of some selected samples are shown in Figure 4.3-3.



**Fig. 4.3-3.** SEM images with different magnifications for the samples PA66-S-0, PA66-S-5 and PA66-S-9

Neat polyamide (PA66-S-0 sample) appears undistorted and the surface is apparently smooth and uniform. On the contrary, the addition of sepiolite as reinforcing agent increases roughness of the samples and some homogeneously distributed oriented sepiolite fibres can be observed at higher magnification.

Figure 4.3- 4 displays the TEM images of the PCN samples. According to the Confocal Microscope and SEM analyses the fibres of sepiolite are highly oriented in the direction of the injection moulding process. The size of the fibres ranges between 0.5 – 1  $\mu\text{m}$ , according to Martínez-Martínez et al. (2011). Surprisingly the TEM micrographs do not show the clusters as seen in



**Fig. 4.3-4.** TEM micrographs for the samples: (a) PA66-S-1, (b) PA66-S-3, (c) PA66-S-5 and (d) PA66-S-9. The white bar is the scale and its size is 0.2  $\mu\text{m}$  in all the images.

Fig. 4.3-1. We infer that the confocal microscope showed ordered bundled sepiolite fibers. Thereby, at increasing sepiolite content, the number of bundles also increases (PA66-S-9 sample), without affecting the orientation and dispersion of the fibres in the matrix.

In addition, SAXS analysis (Fig. 4.3-5) was carried out in order to assess the extent of exfoliation of the clay fibres in the PA66/sepiolite nanocomposites. In an attempt of quantification, we used the logarithm of intensity ( $I(q)$ ) respect to the vector obtained by SAXS ( $q$ , Eq. 4.3-1, Koch et al., 2003), which is highly dependent on the scattering ( $\theta$ ).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq.4.3-1}$$

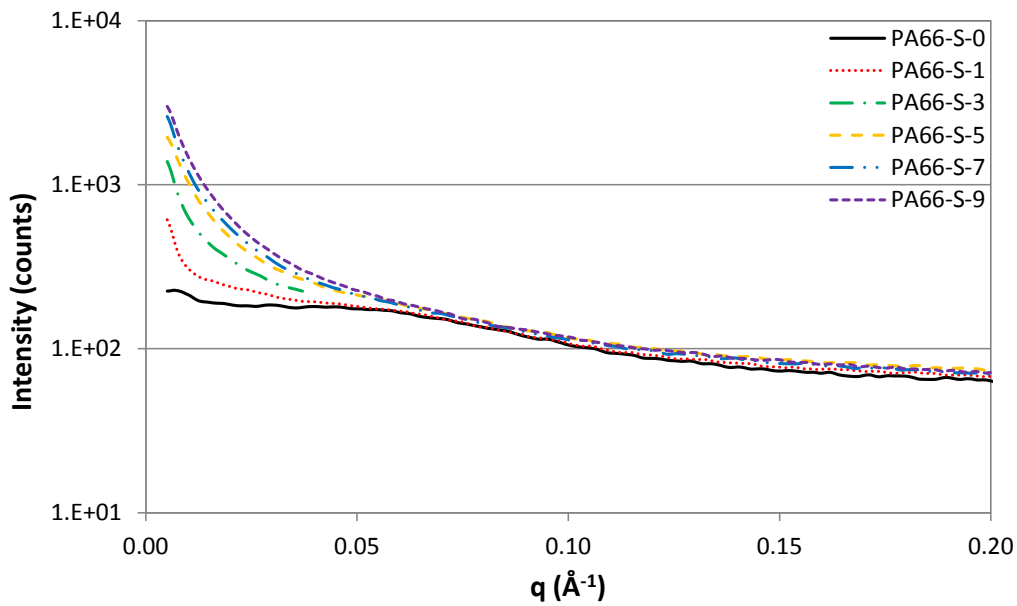


Fig. 4.3-5. Small angle X-Ray scattering of neat PA66 and PCN samples with different clay loading.

At higher  $q$  values ( $q > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ) the differences between the samples attenuate. At lower  $q$  values the intensity of the scattering increases with

increasing clay loading in the PCN. According to Becker et al. (1998), inorganic particles with silica molecules in its structure present higher intensity in SAXS. Therefore, the agglomeration of particles (oriented sepiolite bundles) provokes an increment in the intensity at lower values of  $q$  (Silva et al., 2011).

With the above obtained data from SAXS, the electron density difference ( $\Delta\eta$ ) has been calculated, following the method used by Lee and Phillips, (2007). Invariant function or Porod's invariant ( $Q$ ) was calculated with linear approximation using the Software EasySaxs.  $Q$  is defined as the excess of square scanned density, being independent of the sample (Eq. 4.3-2, Koch et al., 2003).

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot dq \quad \text{Eq.4.3-2}$$

It is possible to link together  $Q$ ,  $\Delta\eta$  and the crystallinity index ( $W_c$ ) by expression of Eq. 4.3-3 (Lee and Phillips, 2007).

$$Q = W_c \cdot (1 - W_c) \cdot \Delta\eta^2 \quad \text{Eq.4.3-3}$$

$W_c$  of the studied samples was already reported in a previous work (Fernández-Barranco et al., 2014). Table 4.3-1 shows the obtained  $W_c$  values and the calculated values of  $Q$  and  $\Delta\eta$ .

**Table 4.3-1.**  $W_c$  (experimental, Fernández-Barranco et al., 2014),  $Q$  and  $\Delta\eta$  (calculated) of neat PA66 and PCN samples. Error less than  $\pm 0.11$ .

Sample	$W_c$	$Q$	$\Delta\eta$
PA66-S-0	0.39	1.57	2.57
PA66-S-1	0.34	1.47	2.55
PA66-S-3	0.30	1.85	2.96
PA66-S-5	0.37	1.90	2.86
PA66-S-7	0.33	2.01	3.09
PA66-S-9	0.30	2.11	3.17

$\Delta\eta$  value of neat PA66 (PA66-S-0 sample) is  $2.57 \pm 0.11$ . At very low reinforcement wt.% (i.e. PA66-S-1 sample) the value does not change significantly. At higher sepiolite content the value of  $\Delta\eta$  increases up to 3.17 in PA66-S-9 (23 % increasing of the  $\Delta\eta$  value). These results indicate that the sepiolite produces dilation in the polymer structure. The electrons of the polymer remain in the same position if the spatial arrangement of polymer lamellae and chains do not changed with the reinforcing process, and thus the value of  $\Delta\eta$  remains unchanged. On the contrary,  $\Delta\eta$  increases at increasing sepiolite content. In the case of big clusters of sepiolite or areas in the PCN without clay, the value of  $\Delta\eta$  would not change compared to that of neat PA66 since the most electronically loaded areas would remain together. These statements indicate that the population of electrons (PA66 chains and lamellae) is separated with the addition of sepiolite, indicating an expansion in the lattice. This dilation occurs in an ordered manner (due to the injection process) and dispersed, producing a well exfoliated material. In this way, we can quantitatively corroborate the well dispersion as shown with microscope techniques.

#### 4.3.4 Conclusions

The samples have been qualitatively analyzed with different microscopy techniques. The images obtained by confocal microscopy show that the sepiolite is homogeneously distributed in the PA66 matrix and in some cases organizes in fibre bundles. The SEM and TEM micrographs show that the sepiolite fibres are oriented and equidistantly distributed even in the samples with high percentages of sepiolite. TEM images corroborated the

absence of clusters of sepiolite and the good dispersion of the reinforcement within the polymer matrix.

In an attempt of quantification, we used data from X-Ray diffraction and scattering techniques. We calculated the electron density difference ( $\Delta\rho$ ), which indicates that the polymer chains in the samples with higher reinforcement percentage are expanded due to the arrangement of sepiolite within the PA66 matrix and that the clay is properly exfoliated in the polymer.



## 4.4 THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF INJECTION-MOLDED SEPIOLITE/ POLYAMIDE66 NANOCOMPOSITES

The content of this chapter have been published in the journal Mineralogical Magazine. The work is shown in Anexo.

El contenido de este capítulo ha sido publicado en la revista Mineralogical Magazine. El trabajo se muestra en el Anexo.

### **Abstract**

Clay/polymer nanocomposites (CPN) exhibit improved technical properties compared to their micro- and macro-counterparts. Nevertheless, thermal degradation of CPN may limit the applicability of these hybrid materials. In this paper accelerated ageing (110 °C and 150 °C) has been performed in injection molded pure polyamide66 (PA66-S-0 samples) and polyamide66 reinforced with 5 wt.% sepiolite (PA66-S-5 samples) CPN. Polymer degradation was monitored by the amount of newly formed carbonyl bonds. The obtained carbonyl indices indicate that degradation occurs to a greater extent as the temperature of the ageing process increases. Moreover, the degradation increases with time at the highest treatment temperature (150 °C). On the other hand, the occurrence of carbonaceous silicates in the nanocomposite samples at high temperatures yields higher thermal stability of sepiolite/PA66 nanocomposites compared to pure PA66. Moreover, the sepiolite nanofibers maintain their position in the reticulated semicrystalline structure. In agreement with those results, DSC and XRD analyses show that

the motion of the amide groups in the polymer chains are constrained by the well-dispersed sepiolite.

## **Resumen**

Los nanocomposites arcilla/polímero (CPN) presentan mejores propiedades técnicas que los micro- y macro- composites. Sin embargo, la degradación térmica de los CPN puede limitar la aplicabilidad de estos materiales híbridos. Muestras inyectadas de poliamida66 pura (PA66-S-0) y poliamida66 reforzada con un 5% en peso de sepiolita (PA66-S-5) han sido envejecidas térmicamente (110 °C and 150 °C). La degradación del polímero fue monitorizada a través de la cuantificación de los nuevos enlaces carbonilos formados. Los resultados del índice de carbonilo indican que la degradación ocurre en mayor medida cuanto mayor es la temperatura de exposición. Además, la degradación aumenta en el tiempo a la temperatura más alta del proceso de envejecimiento (150 °C). Por otro lado, la aparición de silicatos basados en carbono, en muestras de CPN aporta mayor estabilidad térmica a los nanocomposites sepiolita/ PA66 en comparación con la PA66 pura. Por otra parte, las nanofibras de sepiolita mantienen su posición dentro de la estructura reticulada semicristalina. De acuerdo con estos resultados, los análisis de DSC y DRX demuestran que el movimiento de los grupos amida de las cadenas del polímero está limitado debido a la buena dispersión que presenta la sepiolita.

## **Keywords**

Sepiolite, nanocomposites, polyamide66, thermal degradation

---

#### 4.4.1 Introduction

Clay/polymer nanocomposites (CPN) are hybrid materials in which a small amount of nanoclay is uniformly dispersed in the polymer matrix, providing improved technical properties compared to those of the neat components (Usuki et al., 2005). Clay minerals are naturally hydrophylic, therefore they are immiscible in hydrophobic polymers. Moreover, the cations in the interlayer hold the layers together, hindering (1) the penetration of polymer macromolecules, and (2) the dispersion of the clay nanolayers in the polymer matrix. Compatibility between the clay minerals and the polymer is achieved through ion exchange reactions by replacing the interlayer cation in the clay with organic surfactants, mainly quaternary salts (Araújo et al., 2007; Uribe-Calderon et al., 2008). The organophilization process makes the clay hydrophobic and thus compatible with the polymer matrix.

Since the first CPN manufactured by Toyota (Usuki et al., 1993), these materials have gradually become more widely used in different industrial applications (Alena et al., 2013; Balakrishnan and Raghavan, 2003; de Sousa Rodrigues et al., 2013; Hong et al., 2005a; Sancaktar and Kuznicki, 2011; Rhim et al., 2013). Although CPN materials can be affected by biological agents, ultrasound and high energy from different radiation, photooxidation and thermodegradation are the main causes of degradation of nanocomposites (Pandey et al., 2005). The degradation process causes irreversible structural changes (mainly in the polymer matrix) that affect the technical properties of the material (Ito and Nagai, 2010; Kiliaris et al., 2009).

Polyamides are among the most commonly used thermoplastics in engineering applications. Polyamide chains organize in well-defined two-

dimensional H-bonded sheets forming three-dimensional structures (lamellae) linked through van der Waals interactions. The most common commercial aliphatic polyamides are polyamide 6 (PA6) and polyamide 66 (PA66) which designations refer to the number of carbon atoms of the monomers involved in the polymerization mechanism. PA6 generally has one amine and one carboxylic acid group at the end of each chain. The amide bonds lay in the same direction and the number of methylene groups between them is invariably five. PA66 chains can contain only amines, only acid groups or both at their ends. The direction of the amide bond reverses alternately, and thus the polymer chains contain six and four methylene groups between the amide bonds. The different organization of the molecules results in higher melting point, glass-transition temperature and tensile modulus for PA66, among other properties (Dasgupta et al., 1996). Although different polymorphic phases can be found depending on the crystallization conditions, the  $\alpha$  and  $\gamma$  have been identified as the main polymorphs (Bunn and Garner, 1947; Howard and Starkweather, 1989). Both structures result from different arrangement of the H-bonds between the oxygen in the carbonyl group of one chain and the hydrogen attached to the nitrogen in the next chain. The  $\alpha$  structure is in fully extended zig-zag conformation while the amide groups of the  $\gamma$  structure are rotated.

The industrial applications of PA66 have been growing in the last century since they were considered to be among the new and exciting industrial materials of the late 1930s. Degradation of polyamides has been widely studied (Shamey and Sinha, 2003 and references therein). Degradation starts when the articles are produced and continues through its lifetime, reducing its value, therefore increasing the production costs. PA66 is widely

used as matrix in clay reinforced nanocomposites, and hence the thermal degradation in the presence of ambient oxygen has been extensively studied by many authors in the last decade (Davis et al., 2003; Ito and Nagai, 2010; Jain and Vijayan, 2002; Jang and Wilkie, 2005; Zhao et al., 2012, among others). Polyamides react with ambient oxygen when exposed to high temperatures, resulting in the cleavage of the polymer chains (Cerruti and Carfagna, 2010; Dong and Gijssman, 2010; Ghosh et al., 2000). The degradation begins with the loss of a hydrogen atom of the methylene group adjacent to the amide group (-CONH<sub>2</sub>-). The resulting free radicals react with the atmospheric oxygen and new carbonyl groups (C=O) are formed. Further degradation implies higher amount of carbonyl groups, including hydroperoxides, aldehydes or carboxylic acids, through the cleavage of NC or CC bonds. In the case of CPN, the clay nanoparticles act as a barrier to the diffusion of oxygen and volatile degradation products. However, the clay also triggers the decomposition of the polymer matrix due to the presence of water in its structure or the quaternary salts in the organoclay (Kiliaris et al., 2009). Thermogravimetric analyses performed by Xie et al. (2001) showed that the organic surfactants of the organoclays decompose at temperatures below 180 °C under non-oxidative atmosphere. Others authors (VandertHart et al. 2001a and b) pointed out that the high temperatures reached during the processing of CPN affect the organoclay stability and thus negatively influence the polymer matrix. Moreover, Fornes et al. (2003), in their study with different organoclays in polyamide 6 (PA6) matrix, indicated that the observed degradation (color variation in the material) depend mainly on the clay and the chemicals used during the organophilization process. However, some authors have shown that the addition of montmorillonite (Mt) restricts the

thermooxidative degradation of Mt/PA6 nanocomposites and increases its durability (Jang and Wilkie, 2005).

The design of clay/polymer nanocomposites takes into account the mechanical properties and applicability of the materials. The elastic modulus is often the most important mechanical property in plastics. This mechanical property is highly dependent on the extent of exfoliation of the clay (and thus the clay percent in the samples) in the polymer matrix (Ruiz-Hitzky and Van Meerbeek, 2006 and references therein). According to the literature, the improvement of mechanical properties without sacrificing those of the neat polymer is achieved by adding around 5 wt.% of clay filler in the matrix (Choudalakis and Gotsis, 2009, and references therein; Rao and Pochan, 2007). These nanocomposites meet market needs: improved mechanical properties at a reasonable cost. In the field of technological applications of CPN, it is essential to know its thermal stability to adapt the manufacture and previous processing in the industrial applications where this kind of materials are involved, to predict the evolution and response of these materials when high temperatures are required, and understand the degradation mechanisms affecting them. CPN manufactured with polyamide66 (PA66) has wider application field than those manufactured with PA6 due to the dramatic increase in heat resistance compared to other materials (Liu and Wu, 2002). The aim of this work is to assess the thermal degradation of nanocomposites sepiolite/PA66 similar to those CPNs already used in industrial processes. For that purpose we used plates made by injection molding (to simulate industrial processes) of pure PA66 (PA66-S-0) and PA66 reinforced with 5 wt.% sepiolite (PA66-S-5). Treatment temperatures were chosen in the range of industrial applications according to standard procedure ISO 4892, below the Brill

---

transition temperature ( $T_B$ ). Temperatures above  $T_B$  would change the crystal structure of the PA66 and thus the organization of both organic and inorganic phases in the nanocomposite (Vasanthan et al, 1998). Moreover, Bernstein et al. (2005) report that the oxidation mechanism remains the same throughout temperatures in the range 37-138 °C ( $\pm 2$  °C). Accelerated ageing was performed at 110 °C and 150 °C during 7, 14, 21, 28 and 35 days. Polymer degradation was monitored by color alteration and by the formation of new carbonyl bonds. Additionally, changes in the structure of CPN due to thermal treatments were characterized by XRD and DSC analyses.

#### 4.4.2 Materials and Methods

Polyamide66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite/polyamide66 nanocomposites with 5 wt.% clay loading (PA66-S-5 samples) were manufactured as described in Yebra-Rodríguez et al. (2009a), using pure polyamide66 (Dinalon®, Grupo Repol, Spain) and organophilized sepiolite with dimethyl di(hydrotallow) ammonium chloride (Tolsa S.A., Spain) as reinforcement agent. The pellets were injected (BABYPLAST 6/10, CRONOPLAST) into molds 80x50 mm shape and 1 mm thickness (according to the UNE-EN ISO 527-2 standard procedure) to simulate industrial processing. Injection molding was performed at 250 MPa injection pressure, 280 °C in the cylinder of the extruder and 40 °C tool temperature. Transmission Electron Microscopy (TEM) was used to trace exfoliation of the sepiolite in the PA66 matrix, in a TEM JEOL JEM-1010 operating at 80 kV with a photography camera Gatan mod. 782. For this purpose, the samples were cut (70 -100 nm) with an ultramicrotome Leica UC7 equipped with a diamond blade and stained with  $\text{OsO}_4$  to improve the contrast between the organic and inorganic phases in the

nanocomposite samples. Thermal ageing was carried out at 110 °C and 150 °C in a CARBOLITE® TLK38 oven with airflow from the external environment during 7, 14, 21, 28 and 35 days, after 72 hours pretreatment at 60 °C.

Carbonyl indices (CI) were calculated to assess the degree of polymer degradation as described by Dong and Gijsman (2010). For that purpose a FT-IR Bruker Tensor 27 was used in ATR mode between 400 and 4000 cm<sup>-1</sup> and 4 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. The maximum absorbance in the carbonyl region (1710-1760 cm<sup>-1</sup>) was compared with a baseline of the spectrum that is not affected by the degradation.

The yellowness index (YI) was used to evaluate the degradation of nanocomposites. This index was calculated from spectral data that describes the change in color of a test sample from white or clear color towards yellow, and has been widely used to measure the degradation degree of polymers and composites, among other materials (Ammala et al., 2002, Karmalm et al., 2009, Reis and Canevarolo, 2012). According to the ASTM method E313-96 (ASTM, 1996) the YI has been calculated as follows (Eq. 4.4-1):

$$YI = \frac{100(C_X X - C_Z Z)}{Y} \quad \text{Eq.4.4-1}$$

where X, Y, and Z are the CIE Tristimulus values of the sample. YI has been calculated for illuminant/observer combination D65/10°. In that conditions the values of C<sub>x</sub> and C<sub>z</sub> are 1.3013 and 1.1498, respectively. Color measurements were made using a non-contact SpectraScan PR-704 spectroradiometer (Photo Research, Chatsworth, USA) with a 4% measurement accuracy and standard deviation of repeat measurements over a 15-minute period less than 0.1% (Pérez et al., 2000). This device measures color in a way that matches the

geometry of the visual assessments, and has been previously used in this research field (Ghinea et al., 2010; Yebra-Rodríguez et al., 2011). Samples were measured in a color-assessment cabinet (CAC 60, Verivide Limited, Leicester, England) against a gray ( $L^*=80.6$ ,  $a^*=-0.5$  and  $b^*=-2.3$ ) 50 mm × 50 mm ceramic tile background (Ceram, Staffordshire, UK) with a light source simulating the spectral relative irradiance of CIE standard illuminant D65. Illuminating and viewing configuration was CIE  $d/0^\circ$  and the 1964  $10^\circ$  Supplementary Standard Observer was used to calculate color. Short-term repeated measurements without replacement were performed and each sample was measured three times.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses were carried out under nitrogen flow in a DSC 822e (Mettler Toledo), over a temperature range of 25–300 °C at a heating rate of 5 °C/min. The samples (10 mg c.) were dried by vacuum heating at 60 °C during 48 h previous to the DSC analysis. Crystallinity indices ( $W_c$ ) were calculated from the ratio between the enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ , obtained for each sample from the area in the DSC curve between onset and endset temperatures) and that of a fully crystalline PA66 sample (196 J/g, Lee and Phillips, 2007), according to the formula (Eq. 4.4-2):

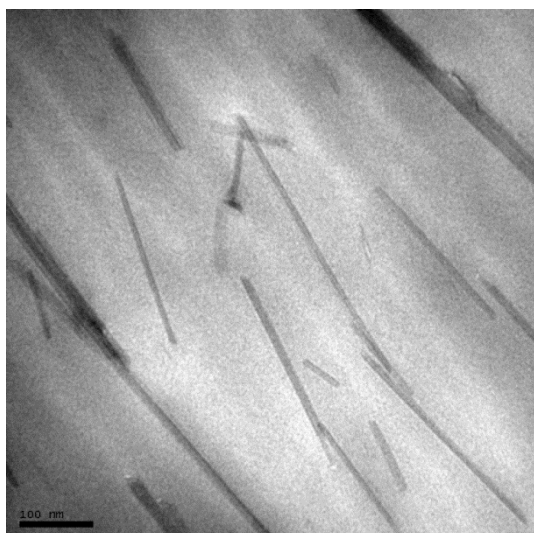
$$W_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{196 \text{ J/g}} \cdot 100 \quad \text{Eq.4.4-2}$$

X-ray diffraction (XRD) was performed in a single-crystal diffractometer SC-XRD Smart APEX D-8 Bruker (Karlsruhe, Germany), with the samples aligned perpendicular to the incident X-ray beam and parallel to the CCD area detector. A transmission diffraction pattern was recorded for each sample and each stage of the thermal treatment, using  $\text{MoK}_\alpha$  radiation and the

experimental conditions as follows: 50 kV acceleration voltage, 30 mA filament current, 0.5 mm collimator diameter, 30 s exposure time and 60 mm distance to detector. The two dimensional X-ray diffraction (2DXRD) patterns were analyzed using the XRD2D Scan Software (Rodríguez-Navarro, 2006).

#### 4.4.3 Results and Discussion

The extent of exfoliation of the sepiolite in the PA66 matrix has been observed in TEM micrographs (Fig. 4.4-1), where a satisfactory dispersion of the clay is shown. The degree of polymer degradation estimated from the carbonyl index was calculated for each set of samples and treatments and is



**Fig. 4.4-1.** TEM micrograph of the nanocomposite (PA66-S-5 sample) before the thermal ageing. Scale bar: 100 nm

shown in Fig. 4.4-2. In general, CI of nanocomposites (PA66-S-5) is slightly lower than those of pure polyamide (PA66-S-0) after treatment at 110 °C. The carbonyl indices of both sets of samples slightly increase with treatment time, and start to stabilize after 28 days treatment. The carbonyl indices are higher

for both sets of samples after 150 °C ageing temperature, which means that the degradation occurs to a greater extent as the temperature increases (i.e. higher degree of broken chains in the polymer structure). Moreover, PA66-S-0 samples show higher CI than PA-66-S-5 during the entire ageing process at 110 °C. According to the literature, the increase of carbonyl indices is due to two different processes: (1) the formation of new carbonyl groups from the uptake of environmental oxygen by the carbon adjacent to the amide groups of PA66, and (2) the cleavage of the polymer chains between the carbon atom and the amide group of PA66, thus resulting in the formation of additional carbonyl bonds (Gijsman et al., 1995). The presence of sepiolite hinders the polymer chain cleavage of NC or CC bonds, even at extended treatment time.

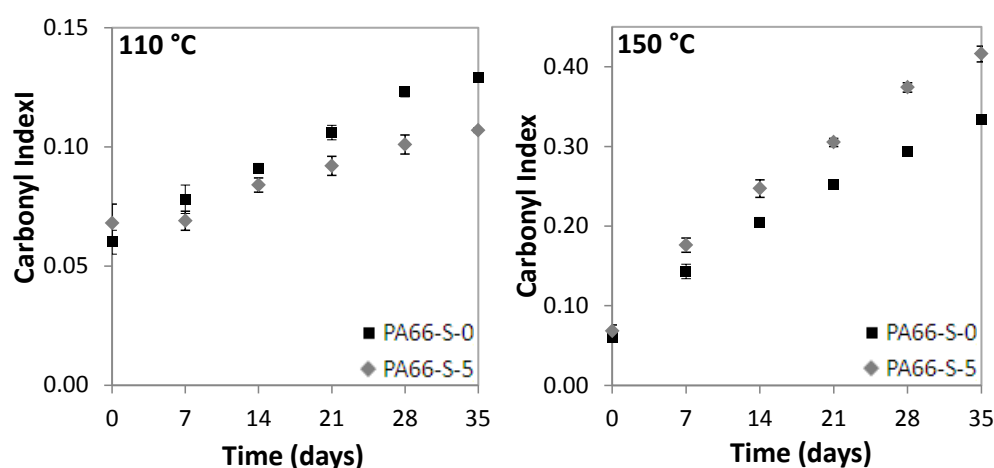
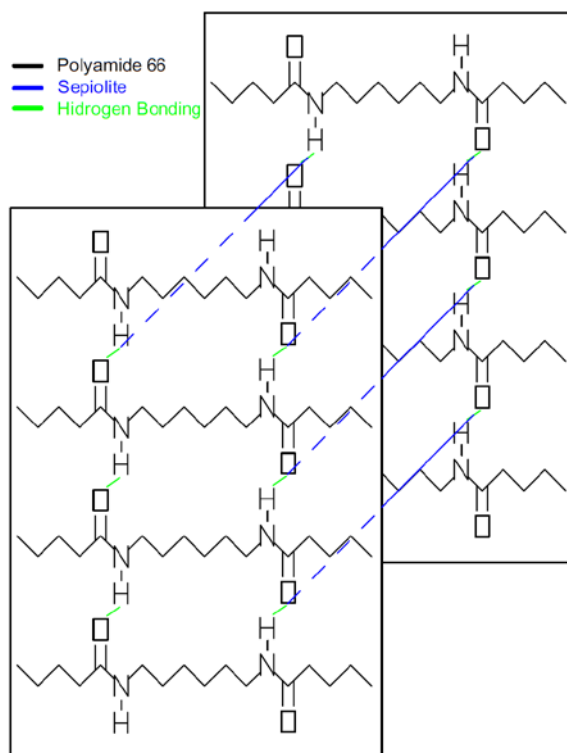


Fig. 4.4-2. Carbonyl indices of neat polyamide66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite reinforced nanocomposites (PA66-S-5) after thermal ageing at 110 °C (left) and 150 °C (right).

Thermal stabilization of the polymer in the nanocomposites is achieved through deactivation of the macroradicals formed during high-temperature processing. At 110 °C, the degradation process occurs only by the oxygen uptake into the polymer chain (i.e. in the carbon atoms). The sepiolite

prevents the polymer cleavage, therefore the stabilization is achieved in a shorter time than in PA66 nanocomposites reinforced with other materials (e.g. salts, Cerruti and Carfagna 2010). According to our previous work (Fernández-Barranco et al., 2014), the sepiolite and the PA66 matrix form a reticulated semicrystalline structure where the clay fibers are bonded to the PA66 lamellae through strong H-bonding between Si-OH groups located at the edge of the sepiolite crystals and the amide groups of the polymer matrix (Fig. 4.4-3). Sepiolite is rich in reactive silane coupling agents (Si-OH groups)



**Fig. 4.4-3.** Crystallographic organization of PA66 chains and lamellae and the sepiolite fibres in the nanocomposite (Fernández-Barranco et al., 2014).

due to the discontinuity of the TOT layers (Ahlrichs et al., 1975; Jones and Galan, 1988). The Si-OH groups are grafted to the polymer chains after the

organophilization of the clay fibres, and the attached groups are eliminated only after heating at high temperatures (Ruiz-Hitzky and van Meerbeek, 2006). At 150 °C ageing the degradation begins in the links between the sepiolite and the PA66 chains, hence the carbonyl index of the nanocomposite samples is higher than in those corresponding to the neat polymer.

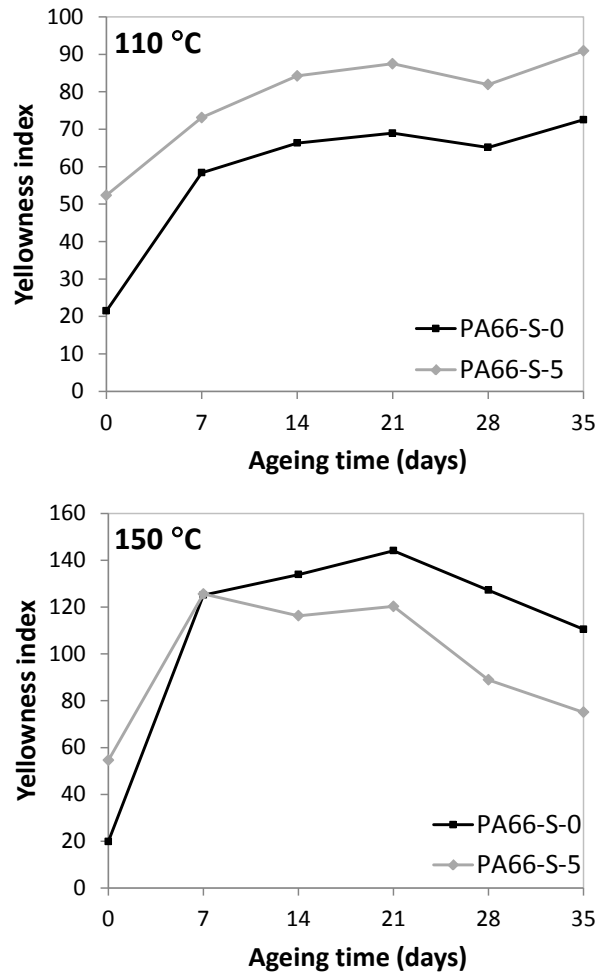
The degradation of nanocomposites was also monitored by the changes in their optical properties (yellowness index; YI). Yellowness results from materials degradation by light, chemical exposure and processing (Ammala et al., 2002; Karmalm et al., 2009; Reis and Canevarolo, 2012). Table 4.4-1 and Fig. 4.4-4 show the evolution of the YI calculated for each set of samples. In general, YI increases with ageing time and treatment temperature.

**Table 4.4-1.** Yellowness indices (YI) of PA66-S-0 and PA66-S-5 samples after thermal ageing at 110 °C and 150 °C.

Sample	Time days	Temperature 110 °C	Temperature 150 °C
		$\bar{YI} \pm \sigma$	$\bar{YI} \pm \sigma$
PA66-S-0	0	21.49±0.04	19.84±0.03
	7	58.39±0.03	125.17±0.09
	14	66.31±0.03	133.92±0.19
	21	68.96±0.04	144.01±0.06
	28	65.13±0.03	127.24±0.08
	35	72.54±0.04	110.54±0.12
PA66-S-5	0	52.37±0.04	54.55±0.05
	7	73.12±0.05	125.65±0.14
	14	84.24±0.06	116.29±0.16
	21	87.49±0.06	120.32±0.07
	28	81.93±0.06	88.93±0.08
	35	90.92±0.06	75.06±0.12

On the other hand, nanocomposite samples show higher YI values due to the slight original yellow colouration due to Fe present in the clay particles.

However, the evolution of yellowness indices with ageing time is similar in PA66-S-0 and PA66-S-5. Yellowing in aliphatic polyamides after thermal



**Fig. 4.4-4.** Yellowness indices of PA66-S-0 and PA66-S-5 after thermal ageing at 110 °C (above) and 150 °C (below).

treatment has been explained through accumulation of pyrrole type products or formation of C=C bonds with carbonyl groups (Levchik et al., 1999). Since color formation is associated to the polymer degradation, longer exposure time leads to higher YI values. As expected, the thermal ageing at 150 °C

produces further yellowing of the samples at the early stages of the degradation process. After 7 days, the sepiolite inhibits the reactions leading to the yellowing of the samples. Similar results have been observed in Mt/PA66 nanocomposites (Qin et al., 2003a), where the clay shields the sub-products generated during the degradation. Under air atmosphere, the occurrence of carbonaceous silicates in the nanocomposite yields higher thermal stability of sepiolite/PA66 nanocomposites compared to pure PA66. The coat-like char retards the penetration of oxygen and significantly delays the rate of degradation of the nanocomposite at increasing exposure time (i.e. 28 and 35 days), and, at the same time, decreases the yellowness of the samples.

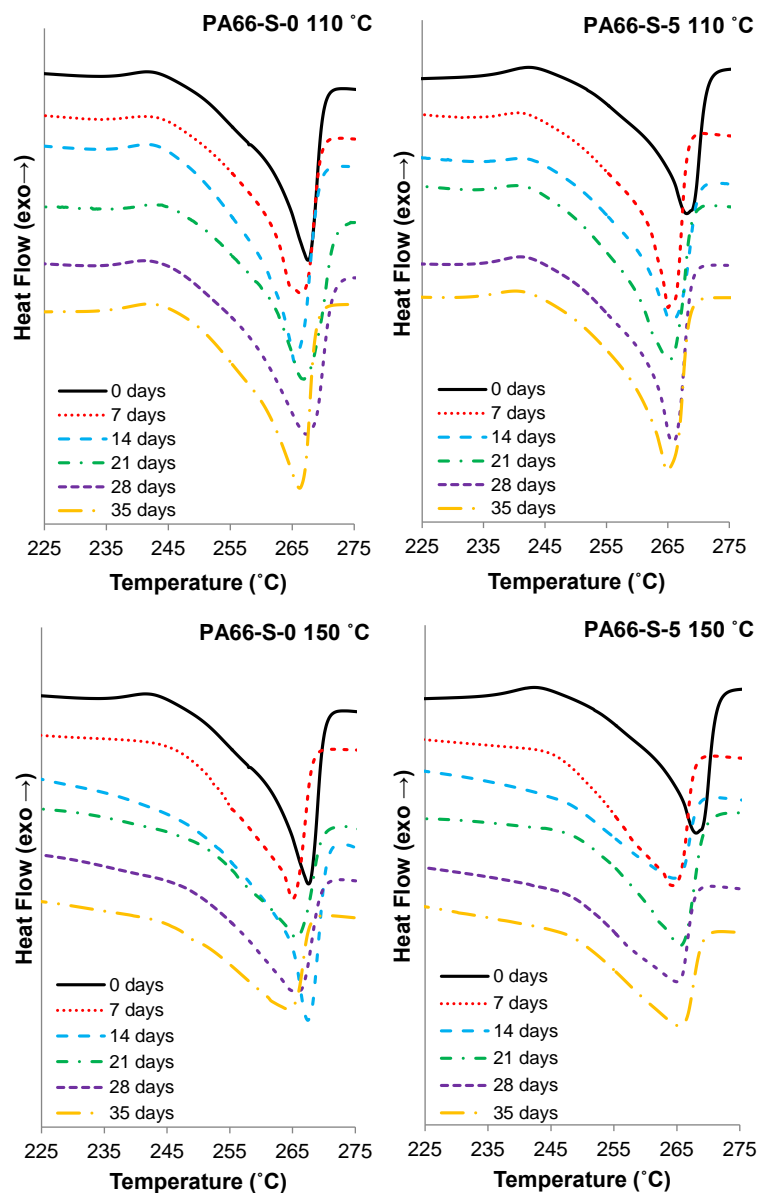
DSC analyses (Fig. 4.4-5) show a broadening of the melting peak in aged samples, indicating pre-melting decompositions. The broadening is more pronounced in the PA66-S-0 samples than in the nanocomposites, and again more pronounced at 150 °C ageing temperature since the PA66 chains break further. Moreover, the melting temperature ( $T_m$ ) moves to lower temperatures since less temperature is required to complete melting when the polymer chains are broken.

DSC curves of unaged samples display a small exothermic peak at c. 240 °C. Similar pre-melting transitions have been reported by Yebra-Rodríguez et al. (2009b) in Mt/PA6 nanocomposites. According to other authors (Murthy, 2006; Vasanthan et al., 1998) polyamides have memory, i.e. a fraction of the hydrogen bonds remains in the melt. Under these conditions, PA66 might recrystallize small already-melted crystals. This peak attenuates in the aged samples (at 110 and 150 °C), particularly in PA66-S-0 samples. Moreover, at 150 °C ageing temperature, the pre-melting recrystallizations take place at

closer temperatures to the  $T_m$ . Considering the arrangement of the phases in the nanocomposite (Fernández-Barranco et al., 2014), the sepiolite nanofibres are placed perpendicular to the PA66 lamellae through H bonds without modifying the polymer chains, breaking H bonds between adjacent lamellae, but creating new ones. Therefore, the presence of sepiolite increases the memory effect of the PA66 crystals through the H-bonds between the sepiolite rods and the polymer lamellae.

The melting process complete at 266 °C, corresponding to the typical  $T_m$  of the  $\alpha$  polymorph of the PA66. The smooth shoulder at ca. 255 °C is ascribed to the melting of the  $\gamma$  polymorph, which remains in the aged samples. The sepiolite nanofibers do not trigger the nucleation of  $\alpha$  or  $\gamma$  PA66 crystals at temperatures below the Brill transition temperature ( $T_B$ , 160 °C for PA66; Brill, 1942). As would be expected, the clay maintains its position in the reticulated semicrystalline structure, which leads to the stabilizing effect already observed in the carbonyl index.

Crystallinity indices ( $W_c$ ) were calculated from DSC analysis (Table 4.4-2) and are plotted in Fig. 4.4-6.  $W_c$  are lower for the samples aged at 150 °C than those aged at 110 °C, irrespectively of the exposure time. The crystallinity index of PA66-S-5 shows an increase of 8.9% from 31.1 to 40.0 in the early stage of ageing at 110 °C as a result of the annealing (Hindeleh and Johnson, 1978). After longer exposure time (21 days), the value of  $W_c$  decreases below the crystallinity of the unaged sample, with a minimum value after 28 days of exposure. Similar results have been obtained in Mt/PA66 nanocomposites (Kartalis et al., 2001; Kiliaris et al., 2009; Warwicker, 1970). As evidenced by these authors, a post-crystallization of the polymer takes place up to 21 days exposure time due to the reordering of the amorphous PA66 molecules after



**Fig. 4.4-5.** DSC thermograms of neat polymer (PA66-S-0 samples) and nanocomposites (PA66-S-5) after thermal ageing at 110 °C and 150 °C. The curves have been arbitrarily shifted vertically for clarity.

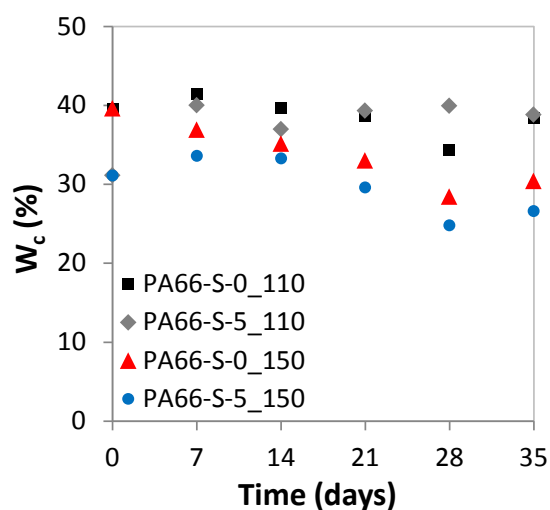
the chain cleavage on annealing (i.e. higher lattice order without affecting crystallite size). However,  $W_c$  decreases progressively during the degradation (again with a minimum after 28 days exposure time) when aging takes place at

150 °C. Similar behaviour was observed in PA66-S-5. At 150 °C,  $W_c$  of the nanocomposite samples slightly increases in the first stage of the degradation. After 21 days, the crystallinity decreases below the values obtained for the sample before the degradation process, with a minimum after 28 days exposure. From the above results, it appears that the samples reach a critical point in the degradation process after 28 days. Yoon et al. (2002) observed that the addition of montmorillonite to PA6 reduced the thermal expansion

**Table 4.4-2.** Crystallinity indices ( $W_c$ , %), melting temperature ( $T_m$ ) of PA66-S-0 and PA66-S-5 samples after thermal ageing at 110 °C and 150 °C and thermal data used to calculate  $W_c$ .

Sample	Ageing time	110 °C			
	days	$T_{onset}$ (°C)	$W_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)
PA66-S-0	0	257.8±0.2	39.6±0.2	265.0±0.2	269.3±0.2
	7	258.0±0.2	41.4±0.3	264.9±0.2	268.7±0.2
	14	258.2±0.2	39.7±0.1	264.5±0.2	268.4±0.2
	21	257.9±0.2	38.6±0.4	264.0±0.2	271.2±0.2
	28	253.2±0.2	34.3±0.2	263.9±0.2	270.7±0.2
	35	255.2±0.2	38.4±0.2	264.3±0.2	268.7±0.2
PA66-S-5	0	260.8±0.2	31.1±0.5	263.7±0.2	271.3±0.2
	7	259.5±0.2	40.0±0.3	264.0±0.2	267.4±0.2
	14	255.9±0.2	36.9±0.1	262.9±0.2	269.1±0.2
	21	254.6±0.2	39.3±0.6	263.2±0.2	268.0±0.2
	28	259.4±0.2	39.9±0.3	263.1±0.2	268.5±0.2
	35	257.7±0.2	38.8±0.4	264.3±0.2	268.1±0.2
<b>150 °C</b>					
PA66-S-0	0	257.8±0.2	39.6±0.2	265.0±0.2	269.3±0.2
	7	257.2±0.2	36.9±0.5	263.5±0.2	267.3±0.2
	14	254.9±0.2	35.1±0.2	262.5±0.2	267.0±0.2
	21	254.1±0.2	33.0±0.6	262.8±0.2	268.8±0.2
	28	250.0±0.2	28.4±0.5	263.6±0.2	268.7±0.2
	35	248.4±0.2	30.4±0.4	263.9±0.2	266.9±0.2
PA66-S-5	0	260.8±0.2	31.1±0.5	263.7±0.2	271.3±0.2
	7	254.7±0.2	33.6±0.3	263.5±0.2	266.8±0.2
	14	243.8±0.2	33.3±0.3	263.8±0.2	267.4±0.2
	21	254.2±0.2	29.6±0.2	262.9±0.2	269.2±0.2
	28	248.5±0.2	24.83±0.1	263.3±0.2	266.9±0.2
	35	246.9±0.2	26.6±0.5	263.5±0.2	268.0±0.2

coefficient on the polymer in the flow and transverse directions of injected samples. The motion of the polymer chains is constrained by the well-dispersed clay particles, thus the CPN samples need higher energy (induced by temperature) to attain the crystallinity changes produced in the neat polymer samples (Lu et al., 2003). However, PA66-S-0 and PA66-S-5 show similar tendency after 14 days ageing at 150 °C and beyond. Murthy (2006) reported that a large fraction of the amide groups of polyamides are still hydrogen bonded in the melt due to low entropy of fusion. Therefore the motion of the amide groups is restricted at temperatures below  $T_B$ , irrespectively of the presence of clay particles.



**Fig. 4.4-6** Crystallinity indices ( $W_c$ , %) of neat polyamide66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite reinforced nanocomposites (PA66-S-5) after thermal ageing at 110 °C and 150 °C.

The XRD patterns (Fig. 4.4-7) display peaks corresponding to the (001) PA66  $\gamma$  reflexion ( $\gamma$  peak at c. 10.2 °2 $\theta$ ), (100) PA66  $\alpha$  reflexion ( $\alpha_1$  peak at ca. 8.7 °2 $\theta$ ) and the (010)+(110) PA66  $\alpha$  reflexion ( $\alpha_2$  peak at ca. 11.7°). The  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  peaks are attributed to the distance between adjacent polyamide chains bonded by hydrogen bonds and to the distance between lamellae, respectively

(Liu and Wu, 2002; Vasanthan, 1998). The  $\alpha_1$  reflexion sharpens and increases in resolution in the clay reinforced samples since the sepiolite fibers trigger higher order degree between adjacent lamellae in the nanocomposites

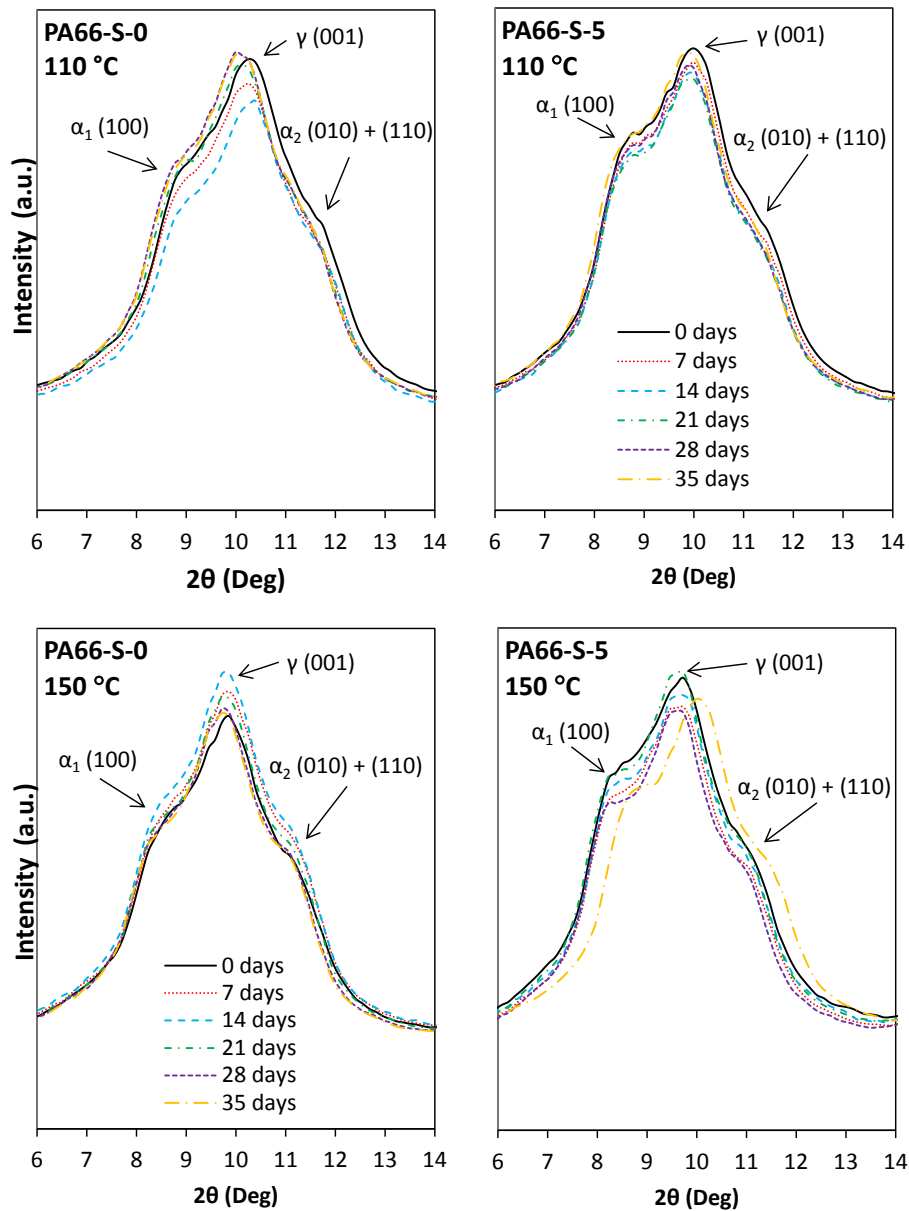


Fig. 4.4-7. XRD patterns of PA66-S-0 and PA66-S-5 samples after thermal ageing at 110 °C and 150 °C. Intensity of the peaks in arbitrary units.

(Fernández-Barranco et al., 2014). The  $\gamma$  and  $\alpha_2$  peaks slightly shift to lower  $2\theta$  values at 110 °C degradation temperature (up to 9.99 ° $2\theta$  and 9.85 ° $2\theta$  after 35 days exposure time for PA66-S-0 and PA66-S-5  $\gamma$  peaks, respectively; up to 11.3 ° $2\theta$  and 11.2 ° $2\theta$  after 35 days exposure time for PA66-S-0 and PA66-S-5  $\alpha_2$  peaks, respectively), meaning an anisotropic thermal expansion of the PA66 unit cell in the polymer chain direction ( $\gamma$  peak) and in the direction where the van der Waals interactions are located ( $\alpha_2$  peak) (Kazaryan, 1987). Some authors (Murthy, 2006 and references within) have shown that the crystalline density of certain aliphatic polyamides drastically decreases in the temperature range from room temperature up to c. 195 °C (above  $T_B$ ). This reduction in crystal density (c. 14%) can be explained by the volume requirements of the methylene groups librational motions within the crystals. However, methylene motions occur in a cylindrical region around the polymer chain axis at  $T_B$  and above, and do not require any lattice expansion. Instead, the  $\gamma$  reflexion of the PA66-S-5 at 150 °C ageing temperature slightly shifts towards higher  $2\theta$  values (up to 10.35 ° $2\theta$ ), which implies a shortening in the axis of the polymer chain. According to Itoh (1976), heat treatments of pure PA66 at 200 °C provoke the immobilization of the amide groups due to H-bonds, while maintaining the H-bonded sheets structure. The presence of the sepiolite in the nanocomposite samples prevents the motion of the amide groups in the chains, hence resulting in a similar immobilization effect.

#### 4.4.4 Concluding remarks

The degradation of PA66 crystals in injection molded neat PA66 and sepiolite/PA66 nanocomposites was studied after thermal ageing at 110 °C and 150 °C. Carbonyl indices show that the degradation increases during the entire

process at 150 °C. However, carbonyl indices start to stabilize after 28 days treatment after ageing at 110 °C. The sepiolite hinders the polymer chain cleavage, even at increasing exposure time. Therefore the stabilization is achieved in a shorter time than in PA66 nanocomposites reinforced with other materials. Moreover, the sepiolite inhibits the reactions leading to the yellowing of the samples due to the occurrence of carbonaceous silicates in the nanocomposite samples at high temperatures, which is an important property when optical clarity is needed. Crystallinity indices are lower for the samples aged at 150 °C than those aged at 110 °C, irrespectively of the exposure time. Crystallinity of PA66-S-5 samples increases in the early stage of ageing due to a reordering of the amorphous PA66 molecules after the polymer chain cleavage during annealing. The sepiolite nanofibers do not trigger the nucleation of  $\alpha$  or  $\gamma$  PA66 crystals at temperatures below the Brill transition temperature, and maintain their position in the reticulated semicrystalline structure. The nanofibers also prevent the motion of the amide groups in the chains. The obtained results indicated higher thermal stability of sepiolite/PA66 nanocomposites compared to pure PA66, at temperatures below the Brill transition temperatures.

## 4.5 PHOTO-OXIDATIVE DEGRADATION OF INJECTION MOLDED POLYAMIDE66/ SEPIOLITE NANOCOMPOSITES

In preparation. The content of this chapter will be sent to the journal Polymer Degradation and Stability.

En preparación. El contenido de este capítulo será enviado a la revista Polymer Degradation and Stability.

### Abstract

Every day polymer/clay nanocomposites are included in more industrial applications, due to its high performance. Because of this, nanocomposites may be submitted to extreme conditions of work, which could degrade it. Exposure to solar radiation in the presence of oxygen (photo-degradation) represents one of the major problems of hybrids. In this study, samples of neat polyamide 66 (PA66-S-0) and reinforced nanocomposites with 1, 3, 5, 7 and 9 wt.% organophilized sepiolite (PA66-S-1, PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7 and PA66-S-9 samples) are analysed after UV exposure, following the norm UNE-EN-ISO 4892-1. The aim of this study is to establish the effect of UV exposure on the mechanical, optical and crystallographic properties of the new material. Tensile tests show a reduction in the ductility and an embrittlement after degradation process. In addition, there has been confirmed an increment of transparency with the UV exposure. The carbonyl index in reinforced samples is lower than in neat PA66 whereas the yellowness index is not affected by degradation. Sepiolite has an inhibitor effect on the formation of C=O bonds. These results indicate that breaking of chains of PA66 starts in the amorphous

region and that is lower in nanocomposites due to the low diffusion of oxygen. This affirmation is corroborated by the obtained diffraction patterns.

## **Resumen**

Dadas las altas prestaciones que presentan los nanocomposites polímero/arcilla cada día son más las aplicaciones industriales en las que se incluyen. Debido a esto pueden estar sometidos a condiciones extremas de trabajo que los degrade. La exposición a radiaciones solares en presencia de oxígeno, y con ello su foto-degradación, representa una de las mayores problemáticas de estos materiales. En este estudio, muestras de poliamida 66 pura (PA66-S-0) y nanocomposites con 1, 3, 5, 7 y 9 wt.% (PA66-S-1, PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7 y PA66-S-9) con refuerzo de sepiolita organofilizada son analizadas tras la exposición a una fuente de degradación foto-oxidativa, siguiendo el procedimiento establecido en la Norma UNE-EN-ISO 4892-1. El propósito de este estudio es establecer el efecto de la exposición UV en las propiedades mecánicas, ópticas y cristalográficas de estos materiales. Los análisis de tracción revelan gran reducción en la ductibilidad y enfragilamiento de los nanocomposites después del envejecimiento. Además, se ha constatado que ganan transparencia al ser expuestos a radiación ultravioleta en presencia de oxígeno. El índice del carbonilo en muestras reforzadas es inferior que para la poliamida pura, mientras que el índice de amarilleamiento no se ve afectado por la degradación. Se aprecia que la sepiolita tiene efecto inhibitor en la formación de C=O en la degradación fotooxidativa del polímero. Estos resultados indican que la ruptura de cadenas del polímero se produce en la zona amorfa y que es inferior en los nanocomposites debido a la baja difusión de oxígeno existente debido a la

reticulación que la sepiolita produce en su estructura. Esto se corrobora con los patrones de difracción obtenidos.

### **Keywords**

PA66, sepiolite, nanocomposite, UV exposure, photo-oxidation.

#### **4.5.1 Introduction**

The number of applications that require advanced materials capable of withstanding the work conditions to which they are subjected is increasing daily. Much research in materials science and engineering therefore focuses on finding new advanced materials (Okada and Usuki, 2006). Improving the mechanical properties of polymer/clay nanocomposites (PCNs) (Fernández-Barranco et al., 2014, Pfaender, 2010) makes them ideal for many applications, and they are now expanding to numerous outdoor applications. Their usefulness depends, however, on their durability in a particular environment, or their interaction with environmental factors. The versatility of these advanced materials makes it possible that they will be exposed to extreme conditions of temperature or UV radiation which, in the presence of atmospheric oxygen, causes them to degrade, affecting their properties (Bussiére et al., 2013; Pandey et al 2005). Studying the degradation and stability of these materials is thus an issue of great interest from the scientific and industrial view, since better knowledge of the degradation mechanisms will enable greater time of service for these products. In recent decades, many authors have studied the behavior of PCNs under conditions of photo-oxidation, as well as the degradation that occurs and the resulting loss of

properties (Bocchini et al., 2010; Bussi re et al., 2013; Remili et al., 2009; Thanki and Singh, 1998; Yebra-Rodríguez et al, 2014).

Polyamide 66, PA66, is a thermoplastic polymer widely used as matrix in PCN due to its great benefits (Okada and Usuki, 2006). Photo-oxidation of PA66 occurs through a complex mechanism of chain breakage (Carroccio and Puglisi, 2004; Margolin et al. 1976; Thanki and Singh, 1998), which begins in the carbon atom adjacent to the amide group when a proton (H) is lost through the action of incident photons. This process generates a highly reactive free radical, which reacts by forming different intermediate groups (aldehyde, alkyl, carboxyl end, hydroperoxide) to form degradation products that may or may not contain the intermediates, depending on the mechanism by which the reaction occurred. PA66 shows two mechanisms of photo-dissociation, termed Norrish I and Norrish II (Carroccio and Puglisi, 2004 and references therein). Both the intermediate and the final degradation products are highly reactive and non-accumulative, making it very difficult to predict the photo-dissociation mechanism (Carroccio and Puglisi, 2004; Do et al., 1987; Margolin et al., 1976). PA66 is semi-crystalline; amorphous and crystalline zones coexist in its structure. Due to its low permeability and high diffusion of O<sub>2</sub>, the amorphous zone is the zone most susceptible to photo-oxidation (Cerruti et al., 2005; Thanki and Singh, 1998). The crystalline zone is affected superficially in shorter chains when most of the amorphous zone has disappeared (Cerruti et al., 2005; Margolin et al., 1976). Further, photo-dissociation can cause some amorphous chains to crystallize, making the material more fragile (Thanki et al., 2001).

The literature contains various studies of photo-oxidative PCN degradation. In studies performed on polyethylene matrices (Qin et al. 2004

---

and 2005), polylactic acid (Bocchini et al., 2010), polypropylene (Qin et al. 2005) and polyamide 6 (Qin et al., 2004) reinforced with nanoparticles of laminar clay such as montmorillonite, it has generally been observed that these nanoparticles accelerate the mechanism of PCN degradation. Acceleration occurs because the remains of organic ammonium used in the organophilization process of montmorillonite can create initiation routes (active positions) for degradation and the metallic impurities (iron atoms) present in the clay act as a catalyst (Bussi re et al., 2013; Bocchini et al., 2010 and Qin et al., 2005). These effects are less severe when the reinforcement is fibrous clay such as sepiolite, since it has fewer metallic impurities (Bocchini et al., 2010). Further, the fibrous character of sepiolite produces a network that is less penetrable to oxygen, preventing the oxygen from penetrating to react with the polymer chains. In some cases, the sepiolite prevents the polymer from crystallizing with photo-oxidation by causing immobility in the chains (Bocchini et al., 2010; Bussi re et al., 2013). It is important to mention that sepiolite is used as a stabilizing agent against photo-oxidation in other systems (Casal et al., 2001).

The PA66 PCNs studied in this article are reinforced with organophilized sepiolite. Some prior studies analyse the change in the properties of PA66 when different quantities of sepiolite are added (Fernández-Barranco et al., 2014 and chapter 4.2) or the spatial positioning of the sepiolite in the polymer matrix changes (chapter 4.3). The sepiolite has a positive influence on the PA66, causing its mechanical properties to increase (Fernández-Barranco et al., 2014), the crystalline phases of the polymer are defined, and the hybrid forms its own crystalline structure (chapter 4.2), producing PCN with a high degree of exfoliation, even in the presence of high percentages of sepiolite (chapter 4.3).

For this kind of system, the literature does not include data on the influence of sepiolite on the accelerated photo-oxidation of PCNs.

The purpose of this work is to analyse how photo-oxidation affects the crystallographic, mechanical, and optical properties of PCNs with PA66 matrix and sepiolite reinforcement, taking into account the degree of degradation caused through a standard accelerated degradation method (UNE-EN-ISO 4892-1).

#### 4.5.2 Materials and Methods

The PCN studied in this work was formed by neat PA66 (Dinalon®, Grupo Repol, Spain) and organophilized sepiolite (Tolsa S.A., Spain). Pellets were manufactured via melt intercalation following the process described by Yebra-Rodríguez et al. (2009a). The PA66 was reinforcement with different clay loading: 1, 3, 5, 7 and 9 wt.%, the obtained samples were designated as PA66-S-1, PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7 and PA66-S-9, respectively. Neat PA66 was manufactured by the same process (sample PA66-S-0) to guarantee identical preparation conditions. The pellets of the samples were injected in an injection molding machine (BABYPLAST 6/10, CRONOPLAST) under the following conditions: tool pressure = 25 MPa, cylinder temperature 285 °C and tool temperature = 50 °C. Two different injection molds were used; plate with 1 mm of thick (80x 50 cm), and a specific mold according to the UNE-EN ISO 527-2 standard procedure. PCN was degraded by the photo-oxidative method described in the UNE-EN-ISO 4892-1 standard procedure in a Solarbox 1500e RH chamber, with wide band of 300-400 nm and narrow-band of 340 nm. The cycle type was the number 2 from the method A, with constant irradiation (from a xenon arc) of 550 W/m<sup>2</sup> and 65 °C of BST, without night. The

degradation time was 240 h; every 2 h the samples were immersed in deionized water during 18 min. The degraded samples were called PA66-S-0\_UV, PA66-S-1\_UV, PA66-S-3\_UV, PA66-S-5\_UV, PA66-S-7\_UV and PA66-S-9\_UV.

Mechanical properties were determined using an Universal Testing Machine MTS Insight<sup>TM</sup> with 5 kN load capacity, equipped with extensometer and following the method described in UNE-EN ISO 527-1. Transparency was calculated with a non-contact SpectraScan PR-704 spectroradiometer (Photo Research, Chatsworth, USA) using the CIELAB method according to Ghinea et al. (2010). The degradation was quantified by Carbonyl Index (CI) and Yellowness Index (YI). The CI was calculated comparing the maximum absorbance in the carbonyl region (1710 - 1760 cm<sup>-1</sup>) with a baseline of the infrared spectrum, according to Dong and Gijsman (2010). The infrared spectroscopic analyses were carried out in a FT-IR Bruker Tensor 27 in an ATR mode between 400 and 4000 cm<sup>-1</sup> and 4 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. The YI was calculated according to the ASTM method E313-96 (ASTM, 1996) (Eq.4.5-1):

$$YI = \frac{100(C_X X - C_Z Z)}{Y} \quad \text{Eq.4.5-1.}$$

where X, Y, and Z are the CIE Tristimulus values of the sample. YI had been calculated for illuminant/observer combination D65/10°. In those conditions, the values of C<sub>X</sub> and C<sub>Z</sub> are 1.3013 and 1.1498, respectively. X, Y and Z were obtained with a non-contact SpectraScan PR-704 spectroradiometer (Photo Research, Chatsworth, USA) with a 4% measurement accuracy and standard deviation of repeat measurements over a 15-minute period less than 0.1 % (Pérez et al., 2000) following the method as described in Yebra-Rodríguez et al., (2014). Differential Scanning Calorimetry, (DSC) was carried out in an equipment DSC 822e, Mettler Toledo. The samples were heated over the

temperature range of 25-300 °C with a heating rate of 5 °C/min and under nitrogen flow (50ml/min) for avoiding extra degradation. Crystallinity Index ( $W_c$ ) was calculated according to Lee and Phillips (2007) and Fernández-Barranco et al.(2014). Diffraction pattern of the samples before and after photo-oxidative degradation was obtained with a X-ray Empyrean diffractometer with the PIXcel-3D detector (PANalytical, The Netherlands). The radiation was  $\text{CuK}\alpha$  (1.54178 Å) and the parameters: 40 kV and 35 mA. The range of the Bragg angle was between  $2\theta = 3 - 35^\circ$ .

### 4.5.3 Results

Mechanical properties of PCNs are affected by ultraviolet light and environmental oxygen, which age them, altering their mechanical behavior (Bussière et al., 2013). The effects on the samples following degradation are shown in Figure.4.5-1. In general, the values for yield stress ( $\sigma_m$ , Fig. 4.5-1A), Young's Modulus (E, Fig.4.5-1B), and strain at break ( $\epsilon_B$ , Fig. 4.5-1C) are lower in the degraded samples, indicating that the material generally loses mechanical properties due to degradation (Bussière et al., 2013; Dintcheva et al., 2010). The value of  $\sigma_m$  (Fig. 4.5-1A) is the least influenced by degradation, indicating that degraded PCNs still have approximately the same tensile strength. In contrast, E decreases considerably during aging, a decrease greater than 1 GPa in all cases (Fig. 4.5-1B). The greatest loss of E occurs in sample PA66-S-9\_UV, which experiences a nearly 70% loss of stiffness. Elongation at break is used for monitoring the aging of polymers (Torikai et al., 1990). Reduction in elongation at break is common for all polymers after UV

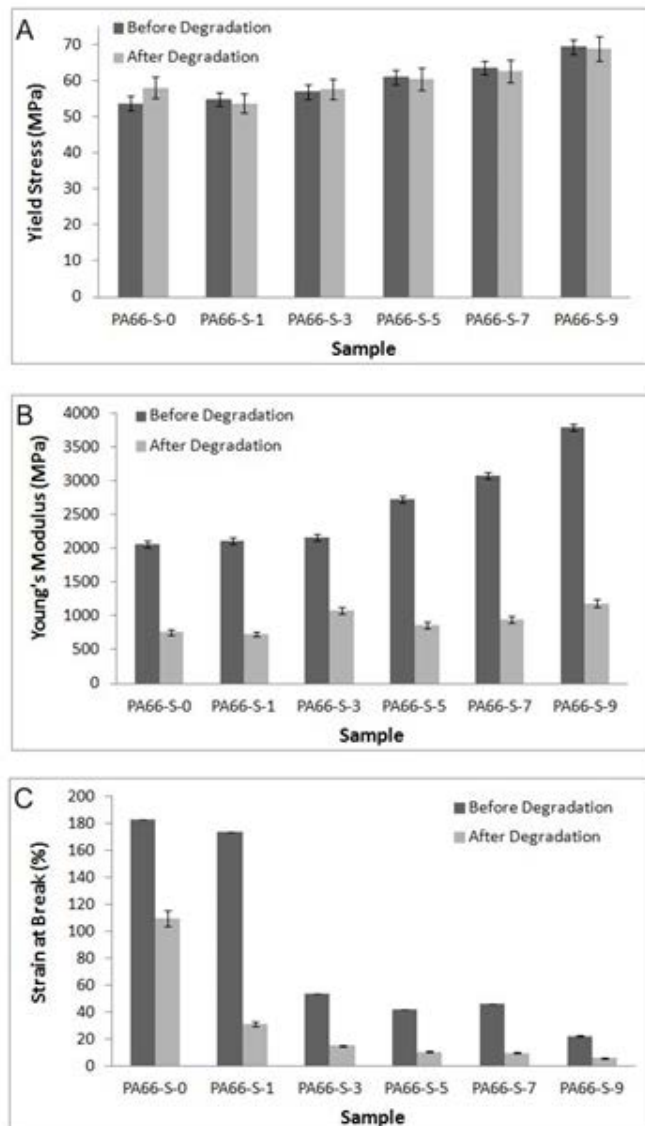
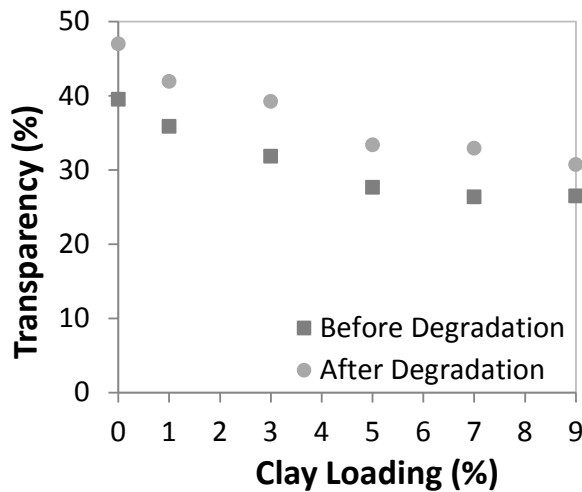


Fig. 4.5-1. Mechanical properties of PCN before and after photo-oxidative degradation

exposure. The value of  $\epsilon_B$  (Fig. 4.5-1C) is the value most influenced by UV exposure, and it decreases drastically after exposure. Even in PCN with little reinforcement (PA66-S-1<sub>UV</sub>), loss of  $\epsilon_B$  is greater than 81%. In the rest of the PCN, the value of  $\epsilon_B$  decreases more with higher percentages of sepiolite, the

most fragile sample being PA66-S-9\_UV. This result indicates that PCNs embrittle with photo-oxidation without a drastic decrease in tensile strength (Thanki et al., 2001). These results are probably associated with two processes that compete as a consequence of UV exposure: chain scission and chain crosslinking. Chain scission decreases the molecular weight and yield stress of polymers, whereas chain crosslinking increases yield stress and embrittles polymers. These processes could explain the negligible changes in yield stress.

In the results for transparency obtained for the PCNs before and after exposure (Fig. 4.5-2), the degraded samples show a higher value for transparency than the undegraded samples, indicating that the degraded PCNs are more translucent and thus more crystalline (Thanki et al., 2001). The sample for which transparency is most influenced by photo-oxidative degradation is PA66-S-0\_UV (Fig. 4.5-2). The tendency to increase in opacity as the percentage of sepiolite reinforcement increases continues in the degraded samples, as the sepiolite renders the PCN more opaque.



**Fig. 4.5-2.** Transparency data from PCN before and after photo-oxidative degradation. Less than  $\pm 0.1$  error.

To measure the degree of degradation in the samples after the photo-oxidation process, we calculated the indexes YI and CI (Figs. 4.5-3 and 4). Both indexes are used commonly in quantifying polymer degradation (Dong and Gijsman, 2010; Pérez et al., 2000).

The changes in the mechanical and optical qualities of the PCNs are due to their structural modification, since exposure to light sources in the presence of O<sub>2</sub> affects the polymer chains. The photons from the ultraviolet radiation influence the polymer chains, breaking them (Carroccio and Puglisi, 2004) and giving rise to new C=O bonds and thus carbonyl groups, when the process of photo-dissociation occurs (Carroccio and Puglisi, 2004; Cerruti et al., 2005; Do et al., 1987). To determine the extent to which the C=O bonds, we use the CI. (Dong and Gijsman, 2010). Fig.4.5-3 compares the values of CI obtained for the samples before and after degradation.

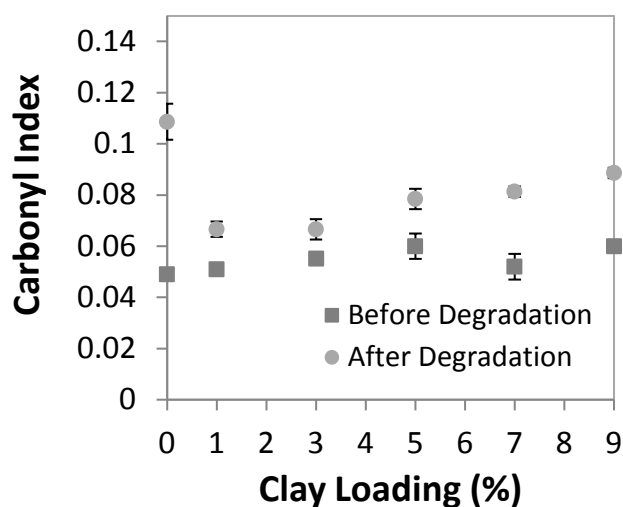
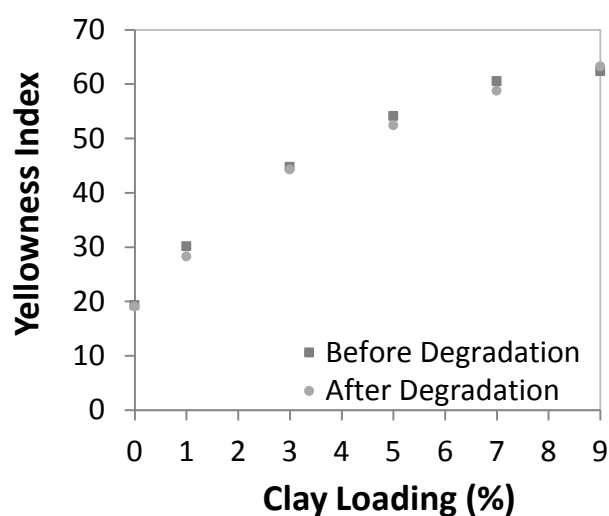


Fig. 4.5-3. Carbonyl Index with standard deviation for the samples before and after photo-oxidative degradation

The undegraded samples do not show a value of 0 for CI, since the PA66 structure contains amide groups with C=O bonds detectable through FT-IR. Further, these bonds form with the breaking of the chains that occurs in the extrusion and injection processes needed to obtain the PCNs (Thanki and Singh, 1998). The value of CI in the samples before degradation is lower than that in the degraded samples. The highest value for CI corresponds to the sample PA66-S-0\_UV. The aged PCNs have a value close to that obtained in the undegraded samples and less than that of the degraded sample without sepiolite (PA66-S-0\_UV). Since the degradation can occur by different mechanisms, Norrish I and Norrish II (Carroccio and Puglisi, 2004), and may or may not be complete, the sepiolite prevents decomposition from occurring in the PCN by the same mechanism by which it occurs in neat PA66, a mechanism that does not encourage the formation of C=O groups. Generally, the predominant decomposition mechanism of PA66 is Norrish I. This mechanism produces a greater number of decomposition products (intermediate and/or final) with C=O bonds in their formula. In contrast, the data obtained indicate that the presence of sepiolite favours Norrish II, in which the products of decomposition have fewer C=O groups. This result is probably due to the fact that the reticulation of the PCNs (Fernández-Barranco et al., 2014; Fernández-Barranco et al; chapter 4.2) impedes the passage of O<sub>2</sub> and thus the formation of C=O groups that would increase the CI. This result indicates that the sepiolite has an inhibiting effect on the formation of C=O in the photo-oxidative degradation of the polymer. This effect of the sepiolite also occurs in other oxidative degradation processes (Yebra-Rodríguez et al., 2014). PCN samples with a value lower than 5 wt.% clay show a CI value closer to that of the undegraded samples (PA66-S-1\_UV and PA66-S-3\_UV), whereas PA66-S-5\_UV, PA66-S-7\_UV, and PA66-S-9\_UV (Fig. 4.5-3) show a tendency toward

increase in the CI. As the percentage of reinforcement increases (< 5wt.%), the CI increases, moving farther from the CI value in the undegraded samples. This increase in degraded PCN samples is always lower than that obtained for sample PA66-S-0\_UV.

The results of the YI obtained for the samples before and after UV exposure are shown in Fig.4.5-4. The YI values are the same in samples with the same content of sepiolite before and after photo-oxidative aging. The YI increases when the sepiolite content in the matrix increases but, in contrast to the other degradation processes, is not influenced by ultraviolet radiation (Yebra-Rodríguez et al., 2014). This occurs because exposure to ultraviolet light in the presence of oxygen does not cause degradation products such as pyrrole to form in the polymer and carbonaceous silicates in the case of the sepiolite, such that the yellowness of the PCN does not change (Levchik et al., 1999).



**Fig. 4.5-4.** YI for the samples before and after photo-oxidative degradation. Less than  $\pm 0.01$  error.

Table 4.5-1 presents the crystallinity index values for all samples.  $W_c$  depends on the quantity of sepiolite and has an oscillating tendency like that obtained in prior studies that analyse these PCNs (Fernández-Barranco et al., 2014). This oscillating tendency continues in the degraded PCNs.  $W_c$  varies in a similar way when the hybrid is degraded, such that photo-oxidation does not produce a relevant change in  $W_c$ . Note that it is very difficult to predict the thermal behavior of the photo-oxidatively and additively modified samples (Cerruti et al., 2005).

**Table 4.5-1.** Thermal data from DSC of the samples before and after photo-oxidative degradation. Less than  $\pm 0.1$  error.

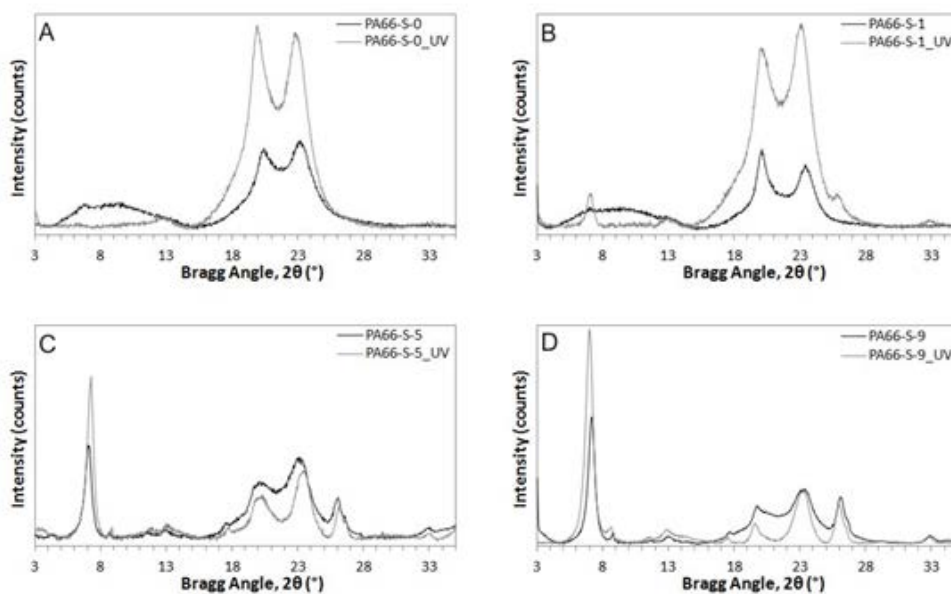
Sample	$W_c$ (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)
PA66-S-0	37.2	257.2	265.2	269.0
PA66-S-1	34.0	256.2	264.8	269.1
PA66-S-3	34.3	254.9	264.9	270.7
PA66-S-5	35.0	256.2	264.1	269.3
PA66-S-7	33.7	255.1	264.3	270.5
PA66-S-9	30.9	252.5	264.0	268.7
PA66-S-0_UV	35.5	256.6	266.4	271.3
PA66-S-1_UV	36.0	259.7	266.7	269.5
PA66-S-3_UV	32.6	254.3	264.9	269.2
PA66-S-5_UV	33.3	253.3	264.6	268.4
PA66-S-7_UV	32.6	257.4	265.0	269.0
PA66-S-9_UV	32.3	250.3	263.6	268.1

Many authors affirm that photo-oxidative degradation of polymers begins in the amorphous zone, as  $O_2$  penetrates more easily there (Cerruti et al., 2005; Do et al., 1987; Thanki et al., 2001). In this case, the effect is reflected in the values obtained for the samples' fusion temperature ( $T_m$ ) before and after degradation (Table 4.5-1). The value of  $T_m$  (Table 4.5-1) increases slightly or remains the same in all degraded samples, and less in the sample PA66-S-9\_UV, relative to the undegraded samples. This phenomenon

contrasts with what occurs in other PA66 systems, where degradation does affect the crystalline zone (Cerruti and Carfagna, 2010; Cerruti et al., 2005). This increase involves a reduction in the amorphous zones, which are generally melted more easily than the crystalline zones. Further, these results show signs of recrystallization in the amorphous zone, which embrittles the PCN (Thanki et al., 2001), hence the loss of mechanical properties ( $E$  and  $\epsilon_B$ ), which indicate loss of ductility (Figs. 4.5-1B and 1C).

The loss of amorphous zones in the PA66 is also reflected in the diffraction patterns of the PCNs (Fig. 4.5-5). The zone of the diffraction pattern between  $2\theta = 5-12^\circ$ , where peaks (001) and (002) of the pure polyamide appear (Bunn and Gurner, 1947), is characteristic of the semicrystalline or amorphous zone of the polymer, due to the presence of a shoulder that spans the whole range. This shoulder disappears in the degraded samples (Fig. 4.5-5), since degradation causes the partial collapse of the amorphous zone of the polymer (Cerruti et al., 2005; Do et al., 1987; Thanki and Singh, 1998), confirming the results obtained for  $T_m$  (Table 4.5-1). The  $\alpha$  peaks ( $2\theta = 20.3^\circ$  y  $2\theta = 23.2^\circ$  corresponding to reflections (100) and (010/110), respectively) are not affected by degradation, since the spacing remains unchanged by either the action of the sepiolite or degradation (Cerruti et al., 2005; Thanki et al., 2001). Due to this and to the loss of amorphous zone, the  $\alpha$  phase increases its intensity in degraded samples with a low sepiolite content (PA66-S-0\_UV, PA66-S-1\_UV, and PA66-S-3\_UV). In samples with a higher percentage of sepiolite (5 wt.% and higher), the intensity of peaks (100) and (010/110) is the same before and after UV exposure. The peaks characteristic of the PCN that appear at  $2\theta = 8.70^\circ$ ,  $17.55^\circ$ ,  $26.03^\circ$ , and  $32.86^\circ$  according to our previous studies (Fernández-Barranco et al., chapter 4.2) also appear after degradation

(Fig. 4.5-5). These peaks are not defined until the percentage of reinforcement exceeds 5 wt.% (Fig. 4.5-5C). In degraded samples with a high percentage of sepiolite, PA66-S-9\_UV (Fig. 4.5-5D), peak definition characteristic of PCN is greater than in the other cases.



**Fig. 4.5-5.** Diffraction patterns for neat PA66 (A) and the samples with 1(B), 5(C) and 9(D) wt.% of clay loading before and after photo-oxidative degradation.

Collapse of the amorphous zone due to photo-oxidative degradation produces more crystalline PCN with greater definition of peaks in the presence of high percentages of sepiolite (< 5 wt.%). Further, photo-oxidation can cause some chains to crystallize, as occurs with the pure PA66 (Thanki et al., 2001), a result that agrees with these results and those obtained for transparency (Fig. 4.5-2).

Although the results for transparency (Fig. 4.5-2) and X-ray diffraction (Fig. 4.5-5) indicate that the sample becomes more crystalline due to the loss

---

of amorphous zone through degradation, this does not imply that the crystal is more perfect, as the  $W_c$ -value of the degraded samples indicates (Table 4.5-1). The results of diffraction, as well as those of DSC, indicate that the amorphous zone is more influenced by degradation, as expected. On the other hand, tensile strength is linked to the crystallinity of the sample; the more crystalline a material, the greater its resistance, which fits the results shown (Fig. 4.5-1A). Loss of amorphous (more ductile) zones and crystallization of some chains causes the PCNs to embrittle considerably (Figs.4.5-5 and 1C) (Thanki et al., 2001).

#### 4.5.4 Conclusions

The behaviour of nanocomposites PA66/sepiolite was evaluated after photo-oxidative exposure. Mechanical properties and transparency of hybrids are clearly affected. A high reduction of ductility, resulting in an embrittlement, has been observed. After UV exposure, samples are more translucent and therefore more crystalline when the percentage of reinforcement increases. Carbonyl indices of nanocomposite samples are lower than those of neat PA66, which indicates that sepiolite nanofibers prevent the formation of carboxyl bonds. DSC and XRD analyses demonstrate that the ageing of nanocomposites starts in the amorphous zone of PA66, thus the hybrids present higher crystallinity degree after UV exposure (i.e. the amount of crystals increases), although the crystals are not more perfect. The more crystalline and the greater resistance of the new material is in concordance with the mechanical analyses. Loss of amorphous (more ductile) zones and crystallization of some chains cause the PCNs to embrittle considerably. The crosslinking structure formed between PA66 and sepiolite impedes the

diffusion of oxygen in the hybrid, which acts as a catalyser in the UV degradation. For this reason, sepiolite has an inhibitory effect in the photo-oxidative degradation of nanocomposites.

## **5. Conclusiones Generales**



Los nanocomposites analizados en esta Tesis Doctoral aumentan su resistencia a la tracción a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo. La sepiolita provoca que aumente la fragilidad del material, ya que aumenta el módulo de Young y disminuye la elongación a la fractura. Esto se refleja en una clara disminución de la zona plástica. Cabe destacar que la pérdida de propiedades mecánicas es inferior a la obtenida cuando se utiliza como agente reforzante otras arcillas de tipo laminar. Por otro lado, la sepiolita produce cierta orientación en los cristales de poliamida, la cual aumenta con el contenido de sepiolita. Contrariamente a lo que ocurre con la montmorillonita, los datos de DSC sugieren que la sepiolita no nuclea nuevos cristales de poliamida. Los resultados de difracción de rayos X y vibracionales en muestras sin tratamiento térmico indican la existencia de un mayor orden en la estructura del nanocomposite. Esto se corrobora con los análisis de difracción de rayos X, en los cuales aparecen picos característicos del nanocomposite. Además, la disposición adquirida por la sepiolita dentro de la matriz impide que las cadenas del polímero tengan el volumen libre que les permitiría el movimiento a altas temperaturas. Por ello, la transición sólido-sólido del polímero que se produce a temperaturas superiores a la de Brill es incompleta en presencia de sepiolita y en los nanocomposites coexisten los polimorfos  $\alpha$  y  $\gamma$ . Esta restricción de movimiento en las cadenas también aparece en muestras degradadas térmicamente. Estos resultados indican que las fibras de sepiolita se colocan en la superestructura (lamelas) de la poliamida 66 sin afectar a las cadenas del polímero, gracias a los efectos de cizalla y orientación conseguidos en el proceso de inyección. Dicha orientación se demuestra en las microfotografías tomadas mediante diferentes técnicas microscópicas que

permiten, de forma visual, conocer la disposición espacial de las fibras dentro de la matriz, mostrando que las fibras están exfoliadas y dispersas homogéneamente.

A la vista de estos resultados, en el modelo estructural de los nanocomposites PA66/sepiolita que se propone en esta Memoria de Tesis Doctoral las fibras de sepiolita se colocan ligeramente inclinadas y orientadas entre las lamelas del polímero, uniendo las lamellas contiguas mediante puentes de hidrógeno entre cadenas de PA66, formando una estructura reticulada y expandida (en comparación con la PA66) libre de clusters de sepiolita que provocarían tensiones internas que producirían el colapso del material.

La degradación termo-oxidativa a 110 °C se estabiliza a los 28 días de exposición, ya que la disposición de la sepiolita obstaculiza la ruptura de cadenas de PA66. Este efecto no se observa a mayores temperaturas, ya que muy por encima de la transición de Brill, a partir de la cual en la PA66 coexisten los polimorfos  $\alpha$  y  $\gamma$ , la disposición espacial de las fibras se ve afectada y desaparece el efecto estabilizador de la sepiolita.

La exposición a fuentes de degradación foto-oxidativas produce la pérdida de propiedades mecánicas en el material y el aumento de la transparencia. Considerando que la degradación comienza en la zona amorfa de la PA66, nuestros resultados muestran que hay una mayor proporción cristalina en muestras degradadas, que las vuelve más frágiles y transparentes. El mecanismo típico de degradación de la PA66 se ve afectado por la disposición que presenta la sepiolita dentro de la matriz, haciendo que los

carbonilos, y por tanto las cadenas rotas por la luz incidente, sea inferior en muestras reforzadas con sepiolita.

Finalmente, cabe destacar que la estructura reticulada formada por la sepiolita y la PA66 inhibe la degradación del material tras exposiciones tanto termo como foto-oxidativas, siendo este efecto superior en la exposición ultravioleta.



The nanocomposites analyzed in this Ph.D. Thesis increase their tensile strength at increasing percentage of reinforcement. sepiolite (fibrous phyllosilicate) causes embrittlement of the material, thus the Young's modulus increases and the elongation to fracture decreases. Therefore the extent of the plastic zone also decreases. The loss of mechanical properties is lower than that obtained when other phyllosilicates (laminar) are used as a reinforcing agent. Furthermore, sepiolite nanofibers trigger orientation in PA66 crystals, which increases at higher percentage of sepiolite in the nanocomposite. Contrary to what happens with montmorillonite, DSC data suggest that sepiolite do not nucleate PA66 crystals. XRD and vibrational analyses from samples without heat treatment indicate the existence of higher order degree in the nanocomposite structure than in neat PA66. Moreover, XRD analysis shows some peaks corresponding to the nanocomposite. Furthermore, the arrangement of the sepiolite into the PA66 lamellae prevents the polymer to have the volume that would allow free movement of the chains at high temperatures. Therefore, the solid-to-solid transition of PA66 that occurs at temperatures above the Brill temperature is incomplete in the presence of sepiolite, and  $\alpha$  and  $\gamma$  polymorphs coexist in the nanocomposites. This restriction of the movement in PA66 chains also appears in thermally degraded samples. These results indicate that the sepiolite fibers are placed in the superstructure (lamellae) of the polyamide 66 without affecting the polymer chains due to the effects of shear and orientation achieved in the injection process. Such orientation is shown in the microphotographs taken with the help of different microscopy techniques. The microphotographs show

the spatial arrangement of the fibers within the matrix and highlight that the sepiolite fibers are homogeneously dispersed and exfoliated.

In view of these results, in the structural model of nanocomposites PA66/sepiolite proposed in this Ph.D. Thesis, the sepiolite fibers are placed slightly inclined and oriented between the PA66 lamellae, linking adjacent lamellae by hydrogen bonds between the polymer chains, forming a crosslinked and expanded structure (compared to neat PA66) free of sepiolite clusters that would cause internal stresses which would produce the collapse of the material.

The thermo-oxidative degradation at 110 °C stabilizes after 28 days of exposure, since the arrangement of the sepiolite hinders PA66 the polymer chain cleavage. This effect is not observed at higher temperatures. Above the Brill transition temperature (from which PA66 polymorphs  $\alpha$  and  $\gamma$  coexist in the nanocomposite) the spatial arrangement of the fibers is affected and the stabilizing effect of the sepiolite disappears.

Photo-oxidative degradation results in loss of mechanical properties in the material and increasing transparency. Whereas the degradation starts in the amorphous region of the PA66, our results show that crystallinity is higher in the degraded samples, which makes them more brittle and transparent. The typical mechanism of PA66 degradation is affected by the arrangement of the sepiolite fibres within the matrix, so that the amount of carbonyls (and therefore the amount of broken chains) is lower in the reinforced samples.

Finally, the crosslinked structure formed by sepiolite and PA66 inhibits the degradation of the material after both thermo and photo-oxidative exposure, but the influence of the sepiolite is greater on ultraviolet exposure.

# **6. Proyecciones Futuras**



Dado que la caracterización completa de un material (como el que se describe a lo largo de esta Tesis Doctoral), que pueda llegarse a emplear industrialmente es complicada, es necesario analizar ciertas propiedades no tenidas en cuenta hasta el momento. Existen propiedades mecánicas cuyo conocimiento beneficiaría a la hora de seleccionar estos materiales como base de un nuevo componente industrial. Entre ellas, se pueden seleccionar el comportamiento a la fatiga, la dureza y el desgaste por fricción o bajo la acción de diferentes agentes químicos. Por ello se desea realizar a corto plazo un análisis exhaustivo de estas propiedades mecánicas. Por otro lado, se ha pensado realizar estudios de permeabilidad y cálculo de propiedades barrera, que ayuden a determinar cómo se modifican éstas con la adición del refuerzo, pues en muchas aplicaciones industriales la permeabilidad al vapor de agua, al oxígeno u otros gases puede ser clave. Por otro lado, la mayoría de los plásticos que se usan en la industria se utilizan sobre otras superficies a las que deben ser adheridos. Pueden utilizarse medios de ensamble mecánicos tradicionales, pero hoy día cada vez más se usan métodos de unión que permitan un mejor acabado. Por ello son esenciales estudios de viabilidad de procesos de unión entre ellos y con diferentes materiales (otros polímeros o nanocomposites, celulosa, metales, etc). Entre los procesos de unión modernos se han seleccionado los adhesivos y la soldadura.

Debido a que hoy en día se requieren materiales más sostenibles, reciclables y reutilizables, se realizará un estudio a corto plazo de la reciclabilidad de estos híbridos. En él se destacarán cuáles son las propiedades mecánicas y térmicas una vez realizados varios ciclos de reciclaje y como afectan estos procesos a la estructura cristalina. Como ya se ha visto, estas

propiedades dependen en gran medida de la temperatura a la que estén sometidos los híbridos, lo que hace muy interesante averiguar si existe efecto memoria en la disposición espacial o si adquieren una nueva disposición tras un segundo proceso de fusión-solidificación tras el uso.

Actualmente, el grupo de investigación en el que se desarrolla esta Tesis Doctoral forma parte de un Proyecto de Investigación concedido por el Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de la Tierra (CEACTierra) de la Universidad de Jaén, lo que permitirá seguir estudiando los nanocomposites y las arcillas modificadas superficialmente a largo plazo. Este Proyecto titulado “Uso de arcillas modificadas para la remediación de la contaminación ambiental: una aplicación concreta” tiene como fin el desarrollo de arcillas y nanocomposites polímero-arcilla como agentes de remediación de contaminación ambiental. Por medio de la modificación superficial de arcillas, entre ellas la sepiolita utilizada a lo largo de esta Tesis Doctoral, se tratarán de solventar diferentes problemas medioambientales producidos por la contaminación de aguas. Una segunda etapa del proyecto engloba el uso de nanocomposites polímero arcilla en el tratamiento de aguas contaminadas por diferentes motivos. Para la fabricación de los nanocomposites absorbentes de contaminantes en disolución acuosa se utilizará como matriz PolyDADMAC y como refuerzo diferentes arcillas tratadas superficialmente (organofilizadas), entre ellas la sepiolita. Las instalaciones donde se desarrollarán los análisis y ensayos de caracterización de las arcillas, así como las pruebas de absorción se realizarán en la Universidad de Jaén en diferentes departamentos y en su Centro de Instrumentación Científico-Técnica. Los efluentes contaminados podrán ser recogidos directamente en origen (papeleras y almanzaras) o

fabricados a partir de disoluciones con diferentes concentraciones de metales pesados.

Otras de las propuestas a largo plazo, es el estudio del uso de sepiolita y otras arcillas organofilizadas como agentes reforzantes de espuma de poliestireno extruido. El fin de estos híbridos será la mejora de las propiedades mecánicas de la espuma, así como producir un aumento de la impermeabilidad a gases, como el oxígeno. La fabricación de estos nanocomposites se llevará a cabo por medio de algunos de los integrantes del grupo de investigación, en el que se engloba esta Tesis Doctoral, y la colaboración de empresas del sector de la transformación del plástico. Con esto se crearán nuevas redes de colaboración universidad-empresa, produciéndose un intercambio de recursos e información, necesario para trasladar el carácter científico de las investigaciones científicas a la escala industrial.



# **7. Bibliografía**



## 7.1 BIBLIOGRAFÍA

- Ahlblad G, Forsström D, Stenberg B, Terselius B, Reitberger T y Svensson LG (1997). Oxidation profiles of polyamide 6.6 studied by imaging chemiluminescence and FTIR. *Polymer Degradation and Stability*, 55, 287-293.
- Ahlrichs JL, Serna C y Serratosa JM (1975) Structural hydroxyls in sepiolites. *Clays and Clay Minerals*, 23, 119-124.
- Ajayan M, Schadler LS y Braun PV (2003). *Nanocomposite science and technology*. Wiley.
- Alena K, Dagmar M, Francois GJ y Miroslav S (2013) Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties. *Polymer Composites*, 34, 1418–1424.
- Alix A, Follain N, Tenn N, Alexandre B, Bourbigot S, Soulestin J y Marais S (2012). Effect of highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 4937-4947.
- Ammala A, Hill AJ, Meakin P, Pas SJ y Turney TW (2002). Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers. *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 167–174.
- Araújo EM, Araujo KD, Paz RA, Gouveia TR, Barbosa R y Ito EN (2009). Polyamide 66/Brazilian clay nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 136856.

- Araújo EM, Barbosa R, Rodrigues AWB, Melo TJA y Ito EN (2007). Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 445–446, 141–147.
- Balakrishnan S y Raghavan D (2003). Chemically functionalized clay epoxy nanocomposites for aerospace applications. *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, vol. 3, 250–253.
- Bhattacharya SN, Gupta RK and Kamal MR (2007). *Polymeric nanocomposites theory and practice*. Carl Hanser Verlag.
- Becker C, Kutsch B y Krug H (1998). SAXS and TEM investigations on thermoplastic nanocomposites containing functionalized silica nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 499–502.
- Beer F, Johnston J y DeWolf E (2001). *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill.
- Bernstein R, Derzon DK y Gillen KT (2005). Nylon 6.6 accelerated aging studies: Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 480–488.
- Bilotti E, Zhang R, Deng H, Quero F, Fischer HR y Peijs T (2009). Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology*, 69, 2587-2595.
- Bocchini S, Fukushima K, Di Blasio A, Fina A, Frache A y Geoblado F (2010). Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation. *Biomacromolecules*, 11, 2919-2926.
- Boyde A (1988). Confocal optical microscopy. *Microscopy and Analysis*, Enero, 7-13.

- Brandenburg K y Putz H (2009). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brauner K y Preisinger A (1956). Struktur und entstehung des sepioliths. Tshermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 6, 120-140.
- Brill R (1942). Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen. Journal für Praktische Chemie, 161, 49–64.
- Bunn CW y Garner EV (1947). The crystal structures of two polyamides (“nylons”). Proceedings of the Royal Society of London. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 189, 39-68.
- Bussière PO, Peyrouz J y Chadeyron G (2013). Influence of functional nanoparticles on the photostability of polymer materials: recent progress and further applications. Polymer Degradation and Stability, 98(12), 2411-2418.
- Callister WD (1998). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté SA.
- Camargo PHC, Satyanarayana KG, y Wypych F (2009). Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. Materials Research, 12(1), 1-39.
- Carroccio S y Puglisi C (2004). MALDI investigation of the photooxidation of nylon 66. Macromolecules, 37, 6037-6049.
- Carroccio S, Puglisi C y Montaudo G (2003). New vistas in the photo-oxidation of nylon 6. Macromolecules, 36, 7499-7507.

- Casal B, Merino J, Serratosa JM y Ruiz-Hitzky E (2001). Sepiolite based materials for the photo- and thermal stabilization of pesticides. *Applied Clay Science*, 18, 245-254.
- Cerruti P y Carfagna C (2010). Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2405-2412.
- Cerruti P, Lavorgna M Carfagna C y Nicolais L (2005). Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl<sub>2</sub> + KI mixtures. *Polymer* 46, 4571-4583.
- Chang K, "Tiny is Beautiful: translating nano into practical". *The New York Times*, 22 Febrero, 2005.
- Chavarria F y Paul DR (2004). Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. *Polymer*, 45, 8501-8515.
- Chen H, Lu H, Zhou Y, Zheng M, Ke C y Zeng D (2012). Study on thermal properties of polyurethane nanocomposites based on organo-sepiolite. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 242-247.
- Chen H, Zheng M, Sun H y Jia Q (2007). Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 445-446, 725-730.
- Choudalakis G y Gotsis AD (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 45, 967-984.
- Colthup NB, Daly LH y Wiberly SE (1990). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press.

- Dasgupta S, Hammond WB y Goddar III WA (1996). Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory Journal of the American Chemical Society ,118, 12291-12301.
- Davis RD, Gilman JW y VanderHart DL (2003). Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. Polymer Degradation and Stability, 79, 111-121.
- Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW y Paul DR (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. Polymer, 42, 9513–9522.
- de Paiva LB, Morales AR y Valenzuela FR (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. Applied Clay Science, 42, 8-24.
- De Rossi D, Kajiwara K, Osada Y y Yamauchi A (1991). Polymers gels. Plenum.
- de Sousa Rodrigues LA, Figueiras A, Veiga F, Mendes de Freitas R, Cunha Nunes LC, da Silva Filho EC y da Silva Leite CM (2013) The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 103, 642–651
- Díaz I, Landa AR, Otero-Díaz LC (2003). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 11: Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) (Eds.: Faraldos, M.; Goberna C.) Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).
- Dintcheva NTz, Filippone G, La Mantia FP y Acierno D (2010). Photo-oxidation behaviour of polyethylene/polyamide 6 blends filled with organomodified clay: Improvement of the photo-resistance through

morphology modification. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 527-535.

Do CH, Pearce EM, Bulkin BJ y Reimschuessel HK (1987). FT-IR spectroscopic study on the photo- and photooxidativ degradation of nylons. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemical*, 25(9), 2409-2424.

Domenech B, Bastos-Arrieta J, Alonso A, Macanás J, Muñoz M y Muraviev DN (2012). *Nanotechnology and Nanomaterials: "Nanocomposites - New Trends and Developments"*. Chapter 3. Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion exchange materials. INTECH.

Dong W y Gijsman P (2010). Influence of temperature on the thermo-oxidative degradaton of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1054–1062.

Doval-Montoya M (1990). Bentonitas. Recursos minerales de España. Coordina: García-Guinea J y Martínez-Frías, J. Textos Universitarios (CSIC).

Feldman AY, Wachtel E, Vaughan GBM, Weinberg A y Marom G (2006). The Brill transition in transcrystalline nylon-66. *Macromolecules*, 39, 4455-4459.

Fernández-Barranco C, Yebra-Rodríguez A, La Rubia-García MD, Navas-Martos FJ y Álvarez-Lloret P (2014). Crystallographic arrangement of sepiolite reinforced polyamide66 nanocomposites. *Polymer Composites*. In press.

Feynman RP (1992). There's plenty of room at the bottom (data storage). *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1 (1), 60-66.

- Fornes TD, Yoon PJ, Hunter DL, Keskkula H y Paul DD (2002). Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer* 2002, 43, 5915-5933.
- Fornes TD, Yoon PJ y Paul DR (2003) Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 44, 7545–7556.
- Freestone I, Meeks N, Sax M y Higgitt C (2007). 'The Lycurgus Cup: A Roman nanotechnology', *Gold Bulletin*, 4, pp. 270–277.
- Fukushima K, Tabuani y Camino G (2012). Poly (lactic acid)/ clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1790-1795.
- Galan-Huertos E (1990a). Arcillas. Recursos minerales de España. Coordina: García-Guinea J y Martínez-Frías, J. *Textos Universitarios (CSIC)*.
- Galan-Huertos E (1990b). Palygorskita y Sepiolita. Recursos minerales de España. Coordina: García-Guinea J y Martínez-Frías, J. *Textos Universitarios (CSIC)*.
- Gao X, Lee J, Widya T y Macosko C (2005). Polyurethane/ clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, 46, 775-783.
- García-López D, Fernández JF, Merino JC y Pastor JM (2013). Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 45, 459-465.

- García-López D, Fernández JF, Merino JC, Santarén J y Pastro JM (2010). Review: Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70, 1429–1436.
- García-Romero E y Suárez-Barríos M (2012). Sepiolita-Palygorskita: un ejemplo de cristalización no clásica. *Macla (revista de la sociedad española de mineralogía)*, 16, 96-97.
- Ghinea R, Pérez MM, Herrera LJ, Rivas MJ, Yebra A y Paravina RD (2010). Color difference thresholds in dental ceramics. *Journal of Dentistry*, 38, e57–e64.
- Ghosh S, Khastgir D, Bhowmick AK y Mukunda PG (2000) Thermal degradation and ageing of segmented polyamides. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 427–436.
- Gijsman P, Meijers G y Vitarelli G (1999). Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65, 433-441.
- Gijsman P, Tummes D y Janssen K (1995). Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polymer Degradation and Stability*, 49, 121–125.
- Gilman JW, Kashiwagi T, Lichtenhan JD (1997). Nanocomposites a revolutionary new flame retardant approach. *SAMPE Journal*, 33, 40-46.
- Gilman JW (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15, 31-49.

Glatter O y Kratky (1982). Small-angle X-ray Scattering. Academic Press.

Goitisoló, I., Eguizábal J.I. and Nazabal J. (2009) Structure and properties of an amorphous polyamide based nanocomposite. *Polymers Advanced and Technologies*, 20, 1060–1067.

Gómez-Antón R y Gil-Bercero JR (1998). Los plásticos y el tratamiento de sus residuos. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED).

González-Pradas E, Valverde-García A y Villafranca-Sánchez M (1990). Removal of aromatic amines from aqueous solution by activated sepiolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 47 (1), 15-22.

Grim RE (1968). *Clay Mineralogy*, McGraw Hill.

Gyoo PM, Venkataramani S y Kim SC (2006). Morphology, thermal and mechanical properties of polyamide 66/clay nanocomposites with epoxy/modified organoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1711-1722.

Hackman I y Hollaway L (2006). Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*, 37, 1161-1170.

Harry B (1999). *Engineering composite materials*. The Institute of Materials (London).

Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A y Okada A (1998). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87-92.

- Hasegawa N, Okamoto H, Kato M y Usuki M (2000). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1918-1922.
- Hassouna F, Laachachi A, Chapron D, El Mouedden YE, Toniazzo V y Ruch D (2011). Development of new approach based on Raman spectroscopy to study the dispersion of expanded graphite in poly(lactide). *Polymer Degradation and Stability*, 96, 2040-2047.
- Hindeleh AM y Johnson DJ (1978). Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres. *Polymer*, 19, 27–32.
- Hong CH, Lee YB, Bae JW, Jho JY, Nam BU y Hwang TW (2005a). Preparation and mechanical properties of polypropylene/ clay nanocomposites for automotive parts application. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 427–433.
- Hong HC, Lee YB, Bae JW, Jho YJ, Nam BU y Nam GJ (2005b). Tensile and ñnanocomposites for cable insulating material. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2375-2381.
- Horta A y Lorrente MA (1991). Técnicas de caracterización de polímeros. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED).
- Hotta S y Paul DR (2004). Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, 45, 7639–7654.
- Howard W y Starkweather Jr (1989). Deconvolution of the excess heat capacity of the Brill transition in nylon 66. *Macromolecules*, 22(4), 2000–2003.

- Huang D, Mu B y Wang A (2012). Preparation and properties of chitosan/ poly (vinyl alcohol) nanocomposite films reinforced with rod-like sepiolite. *Materials Letters*, 86, 69-72.
- Hull D (1987). *Materiales Compuestos*. Reverté.
- Itoh T (1976). Change with temperature in crystal structures of nylons 6, 66 and 610. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15, 2295–2306.
- Ito M y Nagai K (2010). Thermal ageing and oxygen permeation of nylon-6 and nylon6/montmorillonite composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 928-935.
- Jain A y Vijayan K (2002). Effect of thermal ageing on Nylon 6,6 fibres. *Journal of Materials Science*, 37, 2623-2633.
- Jang BN y Wilkie CA (2005) The effects of clay on the thermal degradation behavior of poly(styrene-co-acrylonitrile). *Polymer*, 46, 9702-9713.
- Jones BF y Galan E (1988). Sepiolite and palygorskite. SW Bailey (ed.). *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*. *Reviews in Mineralogy*, 19, 631-674.
- Jones NA, Atkins EDT y Hill MJ (2000). Investigation of solution-grown, chain-folded lamellar crystals of the even-even nylons: 6 6, 8 6, 10 6, 10 8, 10 10, 12 6, 12 8, 12 10, and 12 12. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 1209–1221.
- Joshi M, Thakare V y Pal SK (2005). Polymer clay nanocomposites for coated textile applications: a perspective. *Man-Made Textile India*, 48, 448-455.

- Kamiya Y y Niki E (1978). Oxidative degradation. Aspect of degradation and stabilization of polymers. Ed: Amsterdam H.J.G. Jellinek. Elsevier
- Kang X, He S, Zhu C, Liyun LW y Guo J (2005). Studies on crystallization behaviors and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 756 - 763.
- Kang S, Pinault M, Pfefferle LD y Elimelech M (2007). Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir*, 23, 8670–8673.
- Karmalm P, Hjertberg T, Jansson A y Dahl R (2009). Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2275–2281.
- Kartalis CN, Papaspyrides CD, Pfaendner R, Hoffmann K y Herbst H (2001). Recycled and restabilized HDPE bottle crates: Retention of critical properties after heat aging. *Polymer Engineering and Science*, 41, 771–781.
- Kazaryan LG, Zezina LA y Pavlov NN (1987). Thermal expansion of the crystalline lattice of polyamides. *Polymer Science USSR*, 29, 1052–1058.
- Ke YC y Stroeve P (2005). *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier.
- Kiliaris P, Papaspyrides CD y Pfaendner R (2009). Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 389-396.

- Koch MH, Vachette P y Svergun DI (2003). Small-angle scattering: a view on the properties, structures and structural changes of biological macromolecules in solution. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 36(2), 147-227.
- Kohan MI (1973). *Nylon Plastics*. John Wiley & Sons.
- Kohan MI (1995). *Nylon Plastics Handbook*. Hanser Publishers.
- Kojima Y, Fukumori K, Usuki A, Okada A y Kurauchi T (1993). Gas permeabilities in rubber-clay hybrid. *Journal of Material Science Letters*, 12, 889-890.
- Komarnenei S (1992). Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 2, 1219-1230.
- Kotek J, Kelnar I, Baldrian J y Šlouf M (2008). Deformation and fracture behavior of polyamide nanocomposites: the effect of clay dispersion. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 3752-3757.
- Kumar AP, Depan D, Tomer NS y Singh RP (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34(6), 479-515.
- Lange J y Wyser Y (2003). Recent innovations in barrier technologies for plastics packaging – a review. *Packaging Technology Science*, 16, 149-158.
- Lazarević S, Radovanović Ž, Veljović Dj, Onjia A, Janačković Dj y Petrović R (2009). Characterization of sepiolite by inverse gas chromatography at infinite and finite surface coverage. *Applied Clay Science*, 43, 41-48.

- LeBaron PC, Wang Z y Pinnavaia TJ (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15, 11-29.
- Lee SS y Phillips PJ (2007). Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point – Lamellar thickness relations in the homopolymer. *European Polymer Journal*, 43, 1933-1951.
- Levchik SV, Weil ED y Lewin M (1999). Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*, 48, 532–557.
- Lincoln DM, Vaia RA, Wang ZG y Hsiao BS (2001). Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 42, 1621–1631.
- Liu L, Qi Z y Zhu X (1999). Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1133-1138.
- Liu X y Wu Q (2002). Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular materials and engineering*, 287, 180-186.
- Liu X, Wu Q y Berglund LA (2002). Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites. *Polymer*, 43(18), 4967–4972.
- López A y Márquez C (2003). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 4: Espectroscopía Infrarroja (IR) (Eds.: Faraldos M y Goberna C). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).
- Lu G y Kaxiras E (2005). Overview of multiscale simulations of materials. *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, 10, 1-33.

- Lu Y, Zhang G, Feng M, Zhang Y, Yang M y Shen D (2003). Hydrogen bonding in polyamide 66/clay nanocomposite. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 2313–2321.
- Lu Y, Zhang Y, Zhang G, Yang M, Yan S y Shen D (2004). Influence of thermal processing on the perfection of crystals in polyamide 66 and polyamide 66/clay nanocomposites. *Polymer*, 45, 8999–9009.
- Macrae CF, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Shields GP, Taylor R, Towler M y van de Streek J (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453–457.
- Martínez-Martínez V, Corcóstegui C, Buñuelos Prieto J, Gartzia L, Salleres S y López Arbeloa I (2011). Distribution and orientation study of dyes intercalated into single sepiolite fibers. A confocal fluorescence microscopy approach. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 269–276.
- Mascarós SM (2003). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 10: Difracción de Rayos X (Eds.: Faraldos M y Goberna C). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).
- Margolin AL, Kabanova IA, Postnikov LM y Shlyapintokh VYa(1976). On the pho-oxidation of aliphatic polyamides. *Vysokomol Soyed*, A18(5), 1094-1099.
- McNeill IC (1992). Fundamental aspects of polymer degradation. *Polymers in Conservation* (Ed: Allen, NS, Edge M y Horie CV). Cambridge: Royal Society of Chemistry.

- Melero FJ (1993). *Materiales y procesos avanzados*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Mert M y Yilmazer U (2008). Processing and properties of modified polyamide 66-organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3890-3900.
- Michaeli W, Stein MT y Capella F (1992). *Tecnología de los composites / plásticos reforzados*. Hanser-Gardner.
- Mirabella F (2001). Principles, Theory and Practice of Internal Reflection Spectroscopy in "Handbook of vibrational Spectroscopy. Vol. 2". Wiley.
- Miravete A, Larrodé E y Castejón L (2000). *Materiales Compuestos*. Obra Completa. Reverte.
- Mittal V (2009). Polymer layered silicate nanocomposites: a review. *Materials*, 2, 992–1057.
- Murthy NS (2006). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 1763-1782.
- Murthy NS, Curran SA, Aharoni SM y Minor H (1991). Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6, 6. *Macromolecules*, 24, 3215–3220.
- Muzibur M (2011). *Nanomaterials*. InTech
- Nguyen QT y Baird DG (2006). Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties. *Advances in Polymer Technology*, 25, 270–285.

- Okada A, Kawasumi M y Kurauchi T (1987). Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid. *Polymer Preprints*, 28, 447-448.
- Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T y Kamigaito (1990). Polymer based molecular composites. *MRS Symposium Proceedings*, 171, 45-50.
- Okada A y Usuki A (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecules Materials and Engineering*, 291, 1449-1476.
- Pandey JK, Reddy R, Kumar AP y Singh RP (2005). An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 234–250.
- Park SJ, Seo DI y Lee JR (2002). Surface modification on montmorillonite on Surface acid-based characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. *Journal of Colloids Interface Science*, 251, 490-497.
- Pavlidou S y Papaspyrides CD (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- Pérez MM, Melgosa M, El Moraghi A y Hita E (2000). Usefulness of cathode ray tube color displays in chromaticity–discrimination experiments. *Applied Optics*, 22, 4021–4030.
- Pfaendner R (2010). Nanocomposites: industrial opportunity or challenge? *Polymer Degradation and Stability*, 95, 369-373.

- Qin H, Su Q, Zhang S, Zhao B y Yang M (2003a). Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 44, 7533-7538.
- Qin H, Zhang Z, Feng M, Gong F, Zhang S y Yang M (2004). The influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 42, 3006-3012.
- Qin H, Zhang S, Liu H, Xie S, Yang M y Shen D (2005). Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46, 3149-3156.
- Qin H, Zhao C, Zhang S, Chen G y Yang M (2003b). Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 497–500.
- Ramesh C, Keller A y Eltink JEA (1994). Studies on the crystallization and melting of nylon-6,6: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature. *Polymer*, 35, 2483–2487.
- Rao Y y Pochan JM (2007). Mechanics of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 40, 290-296.
- Ray S, Quek SY, Eastal A y Chen XD (2006). The potential use of polymer–clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering*, 2(4), Article 5.
- Reibold M y Paufler P, Levin AA, Kochmann W, Pätzke N y Meyer DC (2006). Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* 444, 286-292.

- Reis KC y Canevarolo SV (2012). Evaluation of the structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions. *Polymer Engineering and Science*, 52, 1784–1794.
- Remili C, Kaci M, Kachbi S, Bruzaud S y Grohens Y (2009). Photo-oxidation of polystyrene/clay nanocomposites under accelerated UV exposure: Effect on the structure and molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2868-2875.
- Rhim JW, Park HM y Ha CS (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science* 38, 1629-1652.
- Rivnay J, Mannsfeld SCB, Miller CE, Salleo A y Toney MF (2012). Quantitative determination of organic semiconductor microstructure from the molecular to device scale. *Chemical Reviews*, 112, 5488–5519.
- Rodríguez-Navarro A (2006). XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using two- dimensional X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 39, 905–909.
- Rodríguez-Navarro, A., 2007. Registering pole figures using X-ray single-crystal diffractometer equipped with an area detector. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 631-634.
- Ruiz-Hitzky E y Van Meerbeek A (2006). Handbook of Clay Science. Chapter 10.3: Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposites (Eds.: Bergaya F, Then BKG y Lagaly G). Elsevier.

- Sam ST, Ismail H y Abdul Khalil HPS (2013). Degradation of expoxidized natural rubber compatibilized linear low density polyethylene/soya powder blends: the effect of natural weathering. *Journal of Polymer Engineering*, 33(7), 579-588.
- Sancaktar E y Kuznicki J (2011) Nanocomposite adhesives: mechanical behavior with nanoclay. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31, 286–300.
- Sánchez-Solís A, Ibarra-Romero I, Estrada MR, Calderas F y Manero O (2004). Mechanical and rheological studies on polyethylene terphthalate-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 44, 1094-1102.
- Sastre E y Ferreira P (2003). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico. CSIC.
- Schrader B (1995). Infrared and Raman spectroscopy. *Methods and Applications*. VHC.
- Shamey R y Sinha K (2003). A review of degradation of nylon 6.6 as results of exposure to environmental conditions. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 33, 93–107
- Shishan W, Dingjung J, Xiaodong O, Fen W y Jian S (2004). The structure and properties of PA6/MMT nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer Engineering and Science*, 44, 2070-2074.
- Sibold N, Dufour C, Gourbilleau F, Metzner MN, Lagrève C, Le Pluart L, Madec PJ y Pham TN (2007). *Applied Clay Science*, 38(1-2), 130-138.

- Silva AA, Dahmouche K y Soares BG (2011). Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Applied Clay Science*, 54, 151–158.
- Smith E y Dent G (2005). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Willey and sons.
- Song L, Hu Y, He Q, You F y Fire J (2008). *Applied Clay Science*, 26(6), 475-492.
- Soulestin J, Rashmi BJ, Bourbigot S, Lacrampe MF y Krawczak (2012). Mechanical and optical properties of polyamide 6/clay nanocomposite cast films: influence of the degree of exfoliation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297, 444-454.
- Stead M (1998). *La vida en el antiguo Egipto*. Colección Herencia del pasado. AKAL.
- Suárez M, García-Romero E (2011). *Developments in Clay Science* (Galan and Singer, eds.), 33-65.
- Tartaglione G, Tabuani D y Camino G (2008). Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 161-168.
- Thanki PN, Ramesh C y Singh RP (2001). Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66. *Polymer*, 42,535-538.
- Thanki PN y Singh RP (1998). Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering. *Polymer*, 39(25), 6363-6367.

- Torikai A, Shirakawa H, Nagaya S y Fueki K (1990) Photodegradation of polyethylene: factors affecting photostability. *Journal of Applied Polymer Science*, 40, 1637-1646.
- Uribe-Calderon J, Lennox B y Kamal MR (2008) Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science*, 40, 90–98.
- Usuki A, Hasegawa N y Kato M (2005). *Polymer-Clay Nanocomposites*. *Advanced Polymer Science*, 179, 135–195.
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T y Kamigaito O (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8, 1179–1184.
- VanderHart DL, Asano A and Gilman JW (2001a). NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 3819–3822.
- VanderHart DL, Asano A y Gilman JW (2001b). Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 1. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe<sup>3+</sup> on nuclear spins. *Chemistry of Materials*, 13, 3796–3809.
- Vasanthan N (2012). Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 89, 387-390.
- Vasanthan N, Murthy NS y Bray RG (1998). Investigation of Brill transition in nylon6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 31, 8433-8435.

- Vicente-González MA, López-González JD y Bañares-Muñoz MA (1994). Acid activation of a Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Minerals*, 29, 361-368.
- Warwicker JO (1970). The Structural Causes of the Dyeing Variations of Nylon Yarns Subjected to Dry Heat. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 86, 303–310.
- Woo R SC, Chen Y, Zhu H, Li J, Kim JK y Leung CKY (2007). Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure. Part I: Photo-degradation. *Composites Science and Technology*, 67, 3448-3456.
- Xiao-e L, Green AN, Haque SA, Mills A, y Durrant JR (2004). Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposites films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 253-259.
- Xie W, Gao Z, Pan WP, Hunter D, Singh A y Vaia R (2001). Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 13, 2979–90
- Xie S, Zhang S, Wang F, Yang M, Séguéla R y Lefebvre JM (2007). Preparation structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite. *Composites Science and Technology*, 67, 2334-2341.
- Yang X, Li Q, Chen Z, Han H y Jing H (2009). Mechanical Properties and flame retardancy research of montmorillonite intercalate polyamide 66 composites. *Journal of Composite Materials*, 43, 2785-2792.

- Yang QQ, Guo ZX y Yu J (2008). Preparation and characterization of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites with methyl methacrylate as cointercalation agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1-6.
- Yano K, Usuki A y Okada A (1997). *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemical*, 35, 2289-2294.
- Yao H, Zhu J, Morgan AB y Wilkie CA (2002). Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42, 1808-1814.
- Yebra-Rodríguez A (2000). Influencia de la mineralogía, quimismo y textura en las aplicaciones básicas industriales de la sepiolita. Tesis Doctoral, 2000.
- Yebra-Rodríguez A, Alvarez-Lloret P, Cardell C, Rodríguez-Navarro AB (2009a). Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 43(1), 91-97.
- Yebra-Rodríguez A, Fernández-Barranco C, La Rubia-García MD, Yebra A, Rodríguez-Navarro AB y Jiménez-Millán J (2014). Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites. *Mineralogical Magazine*, 78, 1227–1239.
- Yebra-Rodríguez A, Martín-Ramos JD, Rey F, Viseras C y López-Galindo A (2003). Effect of acid treatment on the structure of sepiolite. *Clay Minerals*, 28,353-360.
- Yebra-Rodríguez A, Álvarez-Lloret P, Rodríguez-Navarro AB, Martín-Ramos JD y Cardell C (2009b). Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to

trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites. *Materials Letters*, 63, 1159–1161.

Yebra-Rodríguez A, Alvarez-Lloret P, Yebra A, Cardell C y Rodríguez-Navarro AB (2011). Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 51, 414–418.

Yeh JT, Chang CJ, Tsai FC, Chen KN y Huang KS (2009). Oxygen barrier and blending properties of blown films of blends of modified polyamide and polyamide-6 clay mineral nanocomposites. *Applied Clay Science*, 45, 1–7.

Yoon PJ, Fornes TD y Paul DR (2002). Thermal expansion behaviour of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 43, 6727–6741.

Yu Y, Qi S, Zhan J, Wu Z, Yang X y Wu D (2011). Polyimide/sepiolite nanocomposite films: preparation, morphology and properties. *Materials Research Bulletin*, 46, 1593-1599.

Zabaleta A, González I, Eguiazábal J y Nazábal J (2011). Structure, thermal stability, and mechanical properties of nanocomposites based on amorphous polyamide. *Polymer Science and Technology*, 51, 1428–1436.

Zeng QH, Yu AB, Lu GQ, y Paul DR (2005). Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574-1592.

Zhang G, Watanabe T, Yoshida H y Kawai T (2003). Phase transition behaviour of nylon-66, nylon-48 and blends. *Polymer Journal*, 35, 173–177.

Zhang J, Jiang DD y Wilkie A (2006). Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 298-304.

Zhao X, Li X y Li G (2012). Stress-Thermooxidative aging behavior of Polyamide6. *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 1193-1201

Zollinger H (1987) *Color Chemistry. Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley-VCH.

## 7.2 NORMATIVA

ASTM E313-96 (ASTM, 1996) Standard practice for calculating Yellowness and Whiteness Indices from instrumentally measured color coordinates.

UNE-EN ISO 4892-1. Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 1. Guía General.

UNE-EN ISO 527-1. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales

UNE-EN-ISO 527-2. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.



## 7.3 WEBGRAFÍA

<http://corridor.nano.ir/>

<https://idp.fecyt.es>

<http://what-when-how.com>

<http://www.appropedia.org>

<http://www.archiexpo.es>

[http://www.boeing.com.](http://www.boeing.com)

<http://www.dentalproductsreport.com>

<http://www.fulcrumnano.com>

<http://www.iupac.org/>

<http://www.econanosolutions.com/>

<http://www.elpalangre.com/>

<http://www.epa.gov/>

<http://www.mebraplastik.com/>

[http:// nanowerk.com](http://nanowerk.com)

<http://www.polinorte.com/poliblock>

<http://www.rae.es>

<http://www.reinforcedplastic.com>

<http://www.silestoneinstitute.com>

**Anexo**



---

## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

### Artículos Científicos

Por orden cronológico:

Yebra-Rodríguez A, Fernández-Barranco C, La Rubia-García MD, Yebra A, Rodríguez-Navarro AB y Jiménez-Millán J (2014). Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites. *Mineralogical Magazine*, 78, 1227–1239.

Fernández-Barranco C, Yebra-Rodríguez A, La Rubia-García MD, Navas-Martos FJ y Álvarez-Lloret P (2014). Crystallographic arrangement of sepiolite reinforced polyamide66 nanocomposites. *Polymer Composites*. In press. DOI 10.1002/pc.23146

Fernández-Barranco C, Yebra-Rodríguez A, La Rubia García MD y Jiménez-millán J (2013). Envejecimiento térmico de nanocomposites sepiolita/poliamida66. *Macla*, 17,47-48

Fernández-Barranco C, Koziol AE, Drewnial M y Yebra-Rodríguez A (2014). Termodifracción de rayos X para el estudio de la estabilidad térmica de nanocomposites sepiolita/poliamida66. *Macla*, 18, 44-45.

Fernández-Barranco C, Koziol AE, Rawski M, Skrzypiec K y Yebra-Rodríguez A (2014). Estudio de la distribución espacial de sepiolita en nanocomposites sepiolita/poliamida66. *Macla* 19, -.

Fernández-Barranco C, La Rubia-García MD y Yebra-Rodríguez A. (2011).  
Técnicas de análisis para el estudio de nanocompuestos de matriz  
polimérica. *Iniciación a la investigación*, 6, a4.

## Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites

A. YEBRA-RODRÍGUEZ<sup>1,\*</sup>, C. FERNÁNDEZ-BARRANCO<sup>1</sup>, M. D. LA RUBIA<sup>2</sup>, A. YEBRA<sup>3</sup>, A. B. RODRÍGUEZ-NAVARRO<sup>4</sup>  
AND J. JIMÉNEZ-MILLÁN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Geology and CEACTierra, Associated Unit IACT (CSIC-UGR), Faculty of Experimental Sciences, University of Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, 23071 Jaén, Spain

<sup>2</sup> Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Higher Polytechnic School, University of Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, 23071 Jaén, Spain

<sup>3</sup> Department of Optics, Faculty of Sciences, University of Granada, Campus Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

<sup>4</sup> Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Sciences, Campus Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

[Received 15 November 2013; Accepted 20 November 2014; Associate Editor: R. Wogelius]

### ABSTRACT

Clay/polymer nanocomposites (CPN) exhibit improved technical properties compared to their micro- and macro-counterparts. Nevertheless, thermal degradation of CPN may limit the applicability of these hybrid materials. In this paper accelerated ageing (110°C and 150°C) was performed in injection moulded pure polyamide 66 (PA66-S-0 samples) and polyamide 66 reinforced with 5 wt.% sepiolite (PA66-S-5 samples) CPN. Polymer degradation was monitored by the amount of newly formed carbonyl bonds. The carbonyl indices obtained indicate that degradation occurs to a greater extent as the temperature of the ageing process increases. Moreover, the degradation increases with time at the highest treatment temperature (150°C). On the other hand, the occurrence of carbonaceous silicates in the nanocomposite samples at high temperatures yields greater thermal stability of sepiolite/PA66 nanocomposites compared to pure PA66. Furthermore, the sepiolite nanofibres maintain their position in the reticulated semicrystalline structure. In agreement with those results, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction analyses show that the motion of the amide groups in the polymer chains are constrained by the well dispersed sepiolite.

**KEYWORDS:** sepiolite, nanocomposites, polyamide 66, thermal degradation.

### Introduction

CLAY/POLYMER nanocomposites (CPN) are hybrid materials in which a small amount of nanoclay is dispersed uniformly in the polymer matrix, providing improved technical properties compared to those of the neat components (Usuki *et al.*, 2005). Clay minerals are naturally hydrophilic, therefore they are immiscible in hydrophobic polymers. Moreover, the cations in the interlayer hold the layers together, hindering

(1) the penetration of polymer macromolecules and (2) the dispersion of the clay nanolayers in the polymer matrix. Compatibility between the clay minerals and the polymer is achieved through ion-exchange reactions by replacing the interlayer cation in the clay with organic surfactants, mainly quaternary salts (Araújo *et al.*, 2007;

\* E-mail: ayebra@ujaen.es  
DOI: 10.1180/minmag.2014.078.5.09

This paper is published as part of a special set in *Mineralogical Magazine*, Volume 78(5), 2014, entitled 'GEOLIFE—Geomaterials for the environment, technology and human activities' arising out of papers presented at the Goldschmidt 2013 conference.

Uribe-Calderon *et al.*, 2008). The organophilization process makes the clay hydrophobic and thus compatible with the polymer matrix.

Since the first CPN manufactured by Toyota (Usuki *et al.*, 1993), these materials have gradually become more widely used in different industrial applications (Alena *et al.*, 2013; Balakrishnan and Raghavan, 2003; de Sousa Rodrigues *et al.*, 2013; Hong *et al.*, 2005; Sancaktar and Kuznicki, 2011; Rhim *et al.*, 2013). Although CPN materials can be affected by biological agents, ultrasound and different types of high-energy radiation, the main causes of degradation of nanocomposites are photooxidation and thermodegradation (Pandey *et al.*, 2005). The degradation process causes irreversible structural changes (mainly in the polymer matrix) that affect the technical properties of the material (Ito and Nagai, 2010; Kiliaris *et al.*, 2009).

Polyamides are among the thermoplastics used most commonly in engineering applications. Polyamide chains organize in well defined two-dimensional H-bonded sheets forming three-dimensional structures (lamellae) linked through van der Waals interactions. The most common commercial aliphatic polyamides are polyamide 6 (PA6) and polyamide 66 (PA66) of which the designations refer to the number of carbon atoms of the monomers involved in the polymerization mechanism. PA6 generally has one amine and one carboxylic acid group at the end of each chain. The amide bonds lie in the same direction and the number of methylene groups between them is invariably five. PA66 chains can contain amines only, acid groups only or both acid and amine groups at their ends. The direction of the amide bond reverses alternately and, thus, the polymer chains contain six and four methylene groups between the amide bonds. The different organization of the molecules results in a higher melting point, glass-transition temperature and tensile modulus for PA66, among other properties (Dasgupta *et al.*, 1996). Although different polymorphic phases can be found depending on the crystallization conditions,  $\alpha$  and  $\gamma$  have been identified as the main polymorphs (Bunn and Garner, 1947; Starkweather, 1989). Both structures result from a different arrangement of the H bonds between the O in the carbonyl group of one chain and the H attached to the N in the next chain. The  $\alpha$  structure is in fully extended zig-zag conformation while the amide groups of the  $\gamma$  structure are rotated.

The number of industrial applications of PA66 has been growing since they were first considered to be new and exciting industrial materials in the late 1930s. The degradation of polyamides has been studied widely (Shamey and Sinha, 2003 and references therein). Degradation starts when the articles are produced and continues through its lifetime, reducing its value, therefore increasing the production costs. PA66 is widely used as a matrix in clay-reinforced nanocomposites, hence the thermal degradation in the presence of ambient oxygen has been studied extensively by many authors throughout the last decade (Davis *et al.*, 2003; Ito and Nagai, 2010; Jain and Vijayan, 2002; Jang and Wilkie, 2005; Zhao *et al.*, 2012, among others). Polyamides react with ambient oxygen when exposed to high temperatures, resulting in the cleavage of the polymer chains (Cerruti and Carfagna, 2010; Dong and Gijssman, 2010; Ghosh *et al.*, 2000). The degradation begins with the loss of an H atom of the methylene group adjacent to the amide group ( $-\text{CONH}_2-$ ). The resulting free radicals react with the atmospheric O and new carbonyl groups ( $\text{C}=\text{O}$ ) are formed. Further degradation implies a greater amount of carbonyl groups, including hydroperoxides, aldehydes or carboxylic acids, through the cleavage of NC or CC bonds. In the case of CPN, the clay nanoparticles act as a barrier to the diffusion of O and volatile degradation products. However, the clay also triggers the decomposition of the polymer matrix due to the presence of water in its structure or the quaternary salts in the organoclay (Kiliaris *et al.*, 2009). Thermo-gravimetric analyses performed by Xie *et al.* (2001) showed that the organic surfactants of the organoclays decompose at temperatures  $<180^\circ\text{C}$  under non-oxidative atmosphere. Other authors (VandertHart *et al.*, 2001a,b) pointed out that the high temperatures reached during the processing of CPN affect the organoclay stability and thus negatively influence the polymer matrix. Moreover, Fomes *et al.* (2003), in their study on different organoclays in a PA6 matrix, indicated that the observed degradation (colour variation in the material) depends mainly on the clay and the chemicals used during the organophilization process. However, some authors have shown that the addition of montmorillonite (Mt) restricts the thermooxidative degradation of Mt/PA6 nanocomposites and increases its durability (Jang and Wilkie, 2005).

The design of clay/polymer nanocomposites takes into account the mechanical properties and applicability of the materials. The elastic modulus

is often the most important mechanical property in plastics. This mechanical property is highly dependent on the extent of exfoliation of the clay (and thus the clay percent in the samples) in the polymer matrix (Ruiz-Hitzky and Van Meerbeek, 2006 and references therein). According to the literature, an improvement in mechanical properties without sacrificing those of the neat polymer is achieved by adding ~5 wt.% of clay filler in the matrix (Choudalakis and Gotsis, 2009 and references therein; Rao and Pochan, 2007). These nanocomposites meet market needs: improved mechanical properties at a reasonable cost. Understanding the thermal stability of CPN is essential for industrial applications. In particular, the ability to predict the evolution and response of CPN under high temperatures and their degradation mechanisms is essential. CPN manufactured with PA66 has a wider application field than those manufactured with PA6 due to the dramatic increase in heat resistance compared to other materials (Liu and Wu, 2002). The aim of this present work was to assess the thermal degradation of sepiolite/PA66 nanocomposites similar to those CPNs already used in industrial processes. For that purpose plates were made by injection moulding (to simulate industrial processes) of pure PA66 (PA66-S-0) and PA66 reinforced with 5 wt.% sepiolite (PA66-S-5). Treatment temperatures were chosen in the range of industrial applications according to standard procedure ISO 4892-1 (2014), below the Brill transition temperature ( $T_B$ ). Temperatures above  $T_B$  would change the crystal structure of PA66 and thus the organization of both the organic and inorganic phases in the nanocomposite (Vasanthan *et al.*, 1998). Moreover, Bernstein *et al.* (2005) reported that the oxidation mechanism remains the same over the temperature range 37–138°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Accelerated ageing was performed at 110°C and 150°C for periods of 7, 14, 21, 28 and 35 days. Polymer degradation was monitored by colour alteration and by the formation of new carbonyl bonds. Additionally, changes in the structure of CPN due to thermal treatments were characterized by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses.

### Materials and methods

Polyamide 66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite/polyamide 66 nanocomposites with 5 wt.% clay loading (PA66-S-5 samples) were manufactured as

described by Yebra-Rodríguez *et al.* (2009a), using pure polyamide 66 (Dinalon<sup>®</sup>, Grupo Repol, Spain) and organophilized sepiolite with dimethyl di(hydroxtallow) ammonium chloride (Tolsa S.A., Spain) as a reinforcement agent. The pellets were injected (BABYPLAST 6/10, CRONOPLAST) into moulds 80 mm × 50 mm in size and 1 mm thick (according to the UNE-EN ISO 527-2 (2012) standard procedure) to simulate industrial processing. Injection moulding was performed at 250 MPa injection pressure, 280°C in the cylinder of the extruder and 40°C tool temperature. Transmission electron microscopy (TEM) was used to trace exfoliation of the sepiolite in the PA66 matrix, in a TEM JEOL JEM-1010 operating at 80 kV with a camera (Gatan model 782). For this purpose, the samples were cut (70–100 nm) with an ultramicrotome Leica UC7 equipped with a diamond blade and stained with OsO<sub>4</sub> to improve the contrast between the organic and inorganic phases in the nanocomposite samples. Thermal ageing was carried out at 110°C and 150°C in a CARBOLITE<sup>®</sup> TLK38 oven with air flow from the external environment for periods of 7, 14, 21, 28 and 35 days, after 72 h pretreatment at 60°C.

Carbonyl indices (CI) were calculated to assess the degree of polymer degradation as described by Dong and Gijssman (2010). For that purpose a FT-IR Bruker Tensor 27 was used in ATR mode over the range 400 to 4000 cm<sup>-1</sup> at a spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. The maximum absorbance in the carbonyl region (1710–1760 cm<sup>-1</sup>) was compared with a baseline spectrum of the polymer unaffected by the degradation.

The yellowness index (YI) was used to evaluate the degradation of nanocomposites. This index was calculated from spectral data that describe the change in colour of a test sample from white or clear towards yellow and has been used widely to measure the degradation degree of polymers and composites, among other materials (Ammala *et al.*, 2002; Karmalm *et al.*, 2009; Reis and Canevarolo, 2012). According to the ASTM method E313-96 (ASTM, 1996) the YI is calculated as follows:

$$YI = 100(C_X X - C_Z Z)/Y$$

where  $X$ ,  $Y$  and  $Z$  are the CIE tristimulus values of the sample. The YI was calculated for illuminant/observer combination D65/10°. In those conditions the values of  $C_X$  and  $C_Z$  are 1.3013 and 1.1498, respectively. Colour measurements were made using a non-contact SpectraScan PR-704 spectroradiometer (Photo Research, Chatsworth,

USA) with a 4% measurement accuracy and standard deviation of repeat measurements over a 15 min period of <0.1% (Pérez *et al.*, 2000). This device measures colour in a way that matches the geometry of the visual assessments and has been used previously in this research field (Ghinea *et al.*, 2010; Yebra-Rodríguez *et al.*, 2011). Samples were measured in a colour-assessment cabinet (CAC 60, Verivide Limited, Leicester, UK) against a grey ( $L^* = 80.6$ ,  $a^* = -0.5$  and  $b^* = -2.3$ ) 50 mm × 50 mm ceramic tile background (Ceram, Staffordshire, UK) with a light source simulating the spectral relative irradiance of CIE standard illuminant D65. The illuminating and viewing configuration was CIE d/0° and the 1964 10° Supplementary Standard Observer was used to calculate colour. Short-term repeated measurements without replacement were performed and each sample was measured three times.

The DSC analyses were carried out under a nitrogen flow in a DSC 822e (Mettler Toledo), over a temperature range of 25–300°C at a heating rate of 5°C/min. The samples (~10 mg) were dried by vacuum heating at 60°C for 48 h prior to the DSC analysis. Crystallinity indices ( $W_c$ ) were calculated from the ratio between the enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ , obtained for each sample from the area in the DSC curve between onset and endset temperatures) and that of a fully crystalline PA66 sample (196 J/g, Lee and Phillips, 2007), according to the formula:

$$W_c (\%) = \Delta H_m / (196 \text{ J/g}) \times 100$$

The XRD was performed in a single-crystal diffractometer SC-XRD Smart APEX D-8 Bruker (Karlsruhe, Germany), with the samples aligned perpendicular to the incident X-ray beam and parallel to the CCD area detector. A transmission diffraction pattern was recorded for each sample and each stage of the thermal treatment, using MoK $\alpha$  radiation and the experimental conditions as follows: 50 kV acceleration voltage, 30 mA filament current, 0.5 mm collimator diameter, 30 s exposure time and 60 mm distance to detector. The two dimensional X-ray diffraction (2DXRD) patterns were analyzed using the *XRD2DScan* software (Rodríguez-Navarro, 2006).

## Results and discussion

The extent of exfoliation of the sepiolite in the PA66 matrix was observed in the TEM image shown in Fig. 1, where a satisfactory dispersion of

the clay is shown. The degree of polymer degradation estimated from the CI was calculated for each set of samples and treatments and is shown in Fig. 2. In general, the CI values of nanocomposites (PA66-S-5) are slightly less than those of pure polyamide (PA66-S-0) after treatment at 110°C. The CI values of both sets of samples increase slightly with treatment time, and start to stabilize after 28 days of treatment. The CI values are larger for both sets of samples after the ageing temperature of 150°C, which means that the degradation occurs to a greater extent as the temperature increases (i.e. higher degree of broken chains in the polymer structure). Moreover, PA66-S-0 samples show larger CI values than PA-66-S-5 samples throughout the entire ageing process at 110°C. According to the literature, the increase in CI is due to two different processes: (1) the formation of new carbonyl groups from the uptake of environmental oxygen by the carbon adjacent to the amide groups of PA66; and (2) the cleavage of the polymer chains between the carbon atom and the amide group of PA66, thus resulting in the formation of additional carbonyl bonds (Gijsman *et al.*, 1995). The presence of sepiolite hinders the polymer chain cleavage of N–C or C–C bonds, even at extended treatment time. Thermal stabilization of the polymer in the nanocomposites is achieved through deactivation of the macroradicals formed during high-temperature processing. At 110°C,

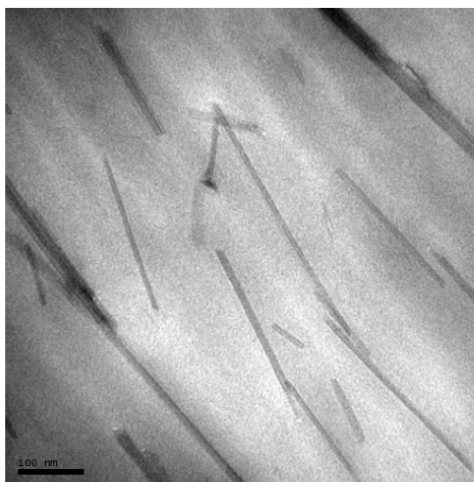


FIG. 1. TEM image of the nanocomposite (PA66-S-5 sample) before the thermal ageing. Scale bar: 100 nm.

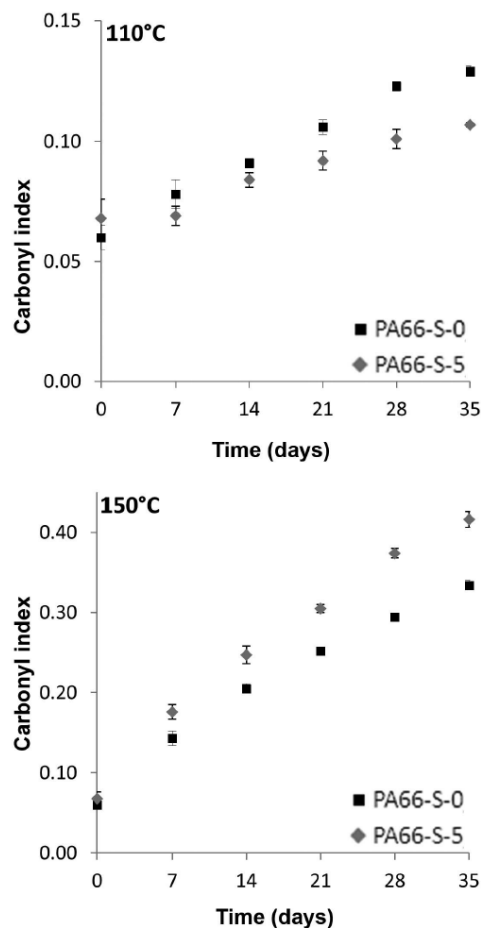


FIG. 2. Carbonyl indices of neat polyamide 66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite-reinforced nanocomposites (PA66-S-5) after thermal ageing at 110°C (upper) and 150°C (lower).

the degradation process occurs only by the uptake of O into the polymer chain (i.e. in the C atoms). The sepiolite prevents cleavage of the polymer, therefore the stabilization is achieved in a shorter time than in PA66 nanocomposites reinforced with other materials (e.g. salts; Cerruti and Carfagna, 2010). According to our previous work (Fernández-Barranco *et al.*, 2014), the sepiolite and the PA66 matrix form a reticulated semicrystalline structure where the clay fibres are bonded to the PA66 lamellae through strong H bonding between Si–OH groups located at the edge of the sepiolite crystals and the amide groups

of the polymer matrix (Fig. 3). Sepiolite is rich in reactive silane coupling agents (Si–OH groups) due to the discontinuity of the TOT layers (tetrahedral-octahedral-tetrahedral sheets) (Ahlrichs *et al.*, 1975; Jones and Galán, 1988). The Si–OH groups are grafted to the polymer chains after the organophilization of the clay fibres, and the attached groups are eliminated only after heating at high temperatures (Ruiz-Hitzky and van Meerbeek, 2006). At 150°C ageing the degradation begins in the links between the sepiolite and the PA66 chains, hence the CI value of the nanocomposite samples is larger than in those corresponding to the neat polymer.

The degradation of nanocomposites was also monitored by the changes in their optical properties (yellowness index; YI). Yellowness results from degradation of the materials by light, chemical exposure and processing (Ammala *et al.*, 2002; Karmalm *et al.*, 2009; Reis and Canevarolo, 2012). The evolution of the YI calculated for each set of samples is shown in Table 1 and Fig. 4. In general, YI increases with ageing time and treatment temperature. On the other hand, nanocomposite samples show larger

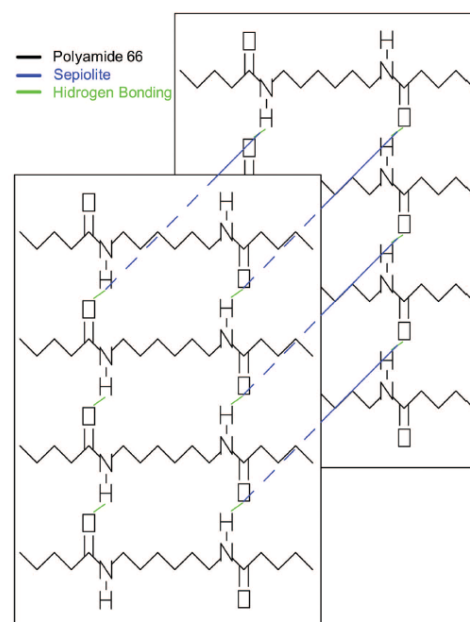


FIG. 3. Crystallographic organization of PA66 chains and lamellae and the sepiolite fibres in the nanocomposite (modified after Fernández-Barranco *et al.*, 2014).

TABLE 1. Mean yellowness indices ( $\overline{YI}$ ) of PA66-S-0 and PA66-S-5 samples after thermal ageing at 110°C and 150°C.

Sample	Time (days)	Temperature, 110°C $\overline{YI} \pm \sigma$	Temperature, 150°C $\overline{YI} \pm \sigma$
PA66-S-0	0	21.49±0.04	19.84±0.03
	7	58.39±0.03	125.17±0.09
	14	66.31±0.03	133.92±0.19
	21	68.96±0.04	144.01±0.06
	28	65.13±0.03	127.24±0.08
	35	72.54±0.04	110.54±0.12
PA66-S-5	0	52.37±0.04	54.55±0.05
	7	73.12±0.05	125.65±0.14
	14	84.24±0.06	116.29±0.16
	21	87.49±0.06	120.32±0.07
	28	81.93±0.06	88.93±0.08
	35	90.92±0.06	75.06±0.12

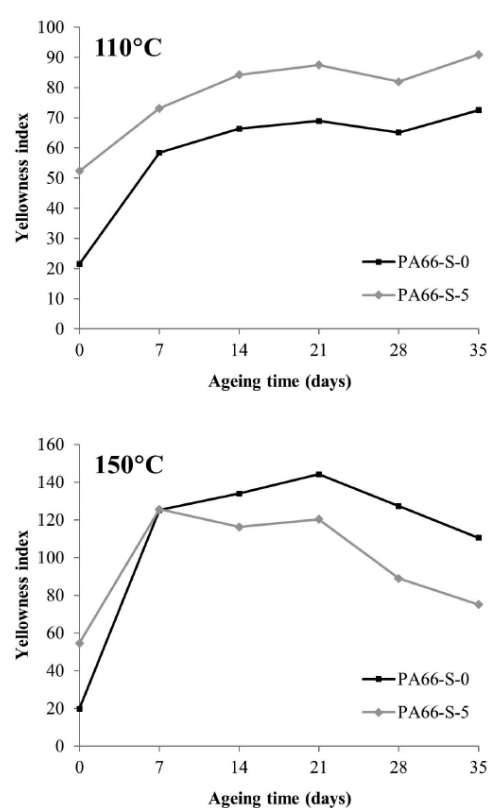


FIG. 4. Yellowness indices of PA66-S-0 and PA66-S-5 after thermal ageing at 110°C (upper) and 150°C (lower).

YI values due to the slight original yellow colouration due to Fe present in the clay particles. However, the evolution of the YI with ageing time is similar in PA66-S-0 and PA66-S-5. Yellowing in aliphatic polyamides after thermal treatment has been explained through accumulation of pyrrole type products or formation of C=C bonds with carbonyl groups (Levchik *et al.*, 1999). As colour formation is associated with the polymer degradation, longer exposure time leads to larger YI values. As expected, the thermal ageing at 150°C produces further yellowing of the samples at the early stages of the degradation process. After 7 days, the sepiolite inhibits the reactions leading to the yellowing of the samples. Similar results have been observed in Mt/PA66 nanocomposites (Qin *et al.*, 2003), where the clay shields the sub-products generated during the degradation. Under air atmosphere, the occurrence of carbonaceous silicates in the nanocomposite yields greater thermal stability of sepiolite/PA66 nanocomposites compared to pure PA66. The coat-like char retards the penetration of oxygen and delays significantly the rate of degradation of the nanocomposite with increasing exposure time (i.e. 28 and 35 days) and, at the same time, decreases the yellowness of the samples.

The DSC analyses (Fig. 5) show a broadening of the melting peak in aged samples, indicating pre-melting decompositions. The broadening is more pronounced in the PA66-S-0 samples than in the nanocomposites, and again more pronounced at 150°C ageing temperature as the PA66 chains

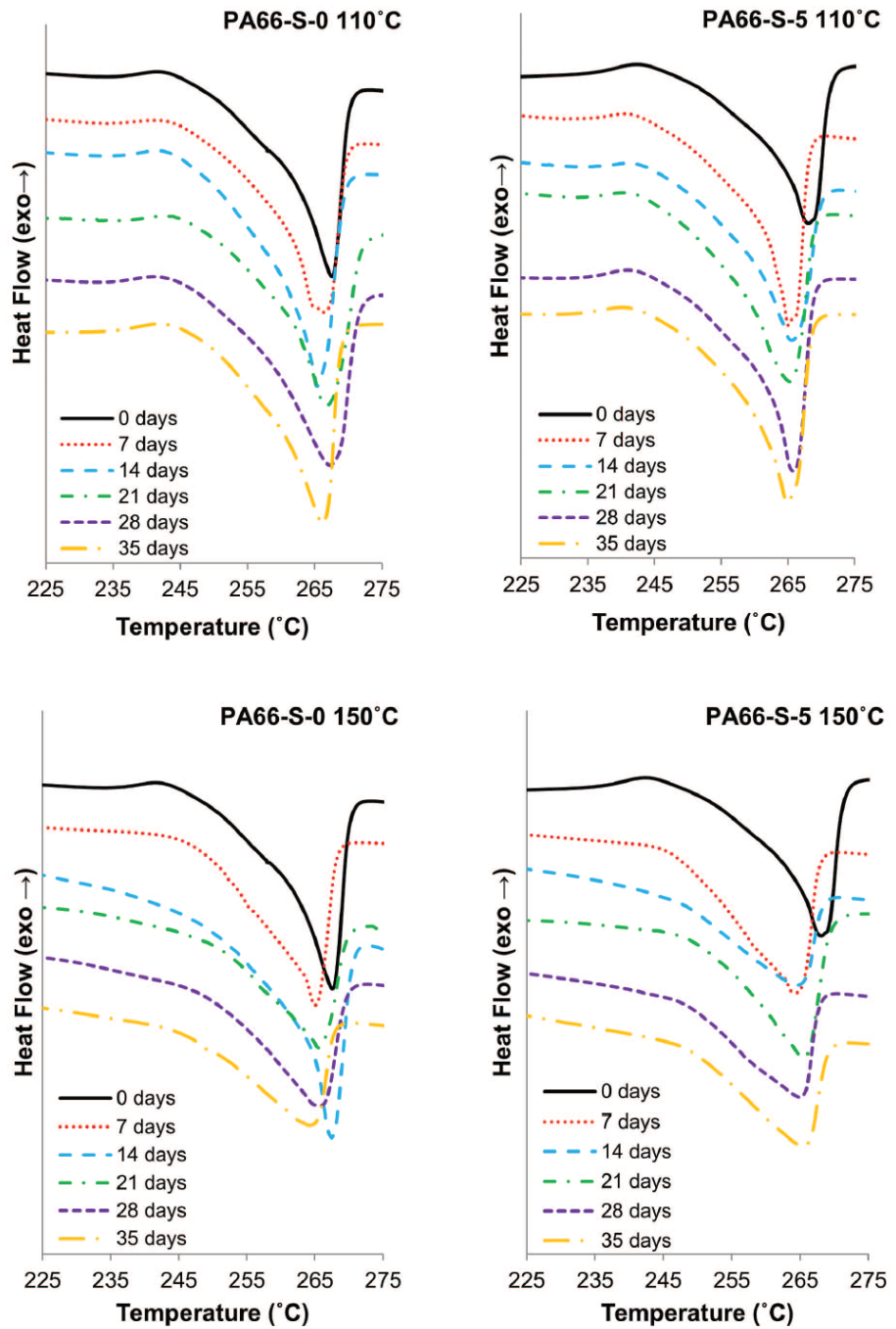


Fig. 5. DSC thermograms of neat polymer (PA66-S-0 samples) and nanocomposites (PA66-S-5) after thermal ageing at 110°C and 150°C. The curves have been arbitrarily shifted vertically for clarity.

break further. Moreover, the melting temperature ( $T_m$ ) moves to lower temperatures as less heat is required to complete melting when the polymer chains are broken.

The DSC curves of unaged samples display a small exothermic peak at  $\sim 240^\circ\text{C}$ . Similar pre-melting transitions have been reported by Yebra-Rodríguez *et al.* (2009b) in Mt/PA6 nanocomposites. According to other authors (Murthy, 2006; Vasanthan *et al.*, 1998) polyamides have a memory, i.e. a fraction of the H bonds remains in the melt. Under these conditions, PA66 might recrystallize small already-melted crystals. This peak attenuates in the aged samples (at 110 and  $150^\circ\text{C}$ ), particularly in PA66-S-0 samples. Moreover, at  $150^\circ\text{C}$  ageing temperature, the pre-melting recrystallizations take place at temperatures closer to the  $T_m$ . Considering the arrangement of the phases in the nanocomposite (Fernández-Barranco *et al.*, 2014), the sepiolite nanofibres are placed perpendicular to the PA66 lamellae through H bonds without modifying the polymer chains, breaking H bonds between adjacent lamellae, but creating new ones. Therefore, the presence of sepiolite increases the memory effect of the PA66 crystals through the H bonds between the sepiolite rods and the polymer lamellae.

The melting process is complete at  $266^\circ\text{C}$ , corresponding to the typical  $T_m$  of the  $\alpha$  polymorph of the PA66. The smooth shoulder at  $\sim 255^\circ\text{C}$  is ascribed to the melting of the  $\gamma$  polymorph, which remains in the aged samples. The sepiolite nanofibres do not trigger the nucleation of  $\alpha$  or  $\gamma$  PA66 crystals at temperatures below the Brill transition temperature ( $T_B$ ,  $160^\circ\text{C}$  for PA66; Brill, 1942). As would be expected, the clay maintains its position in the reticulated semicrystalline structure, which leads to the stabilizing effect already observed in the CI.

Crystallinity indices ( $W_c$ ) were calculated from DSC analysis (Table 2) and are plotted in Fig. 6.  $W_c$  values are smaller for the samples aged at  $150^\circ\text{C}$  than for those aged at  $110^\circ\text{C}$ , irrespective of the exposure time. The crystallinity index of PA66-S-5 shows an increase of 8.9% from 31.1 to 40.0% in the early stage of ageing at  $110^\circ\text{C}$  as a result of the annealing (Hindeleh and Johnson, 1978). After longer exposure time (21 days), the value of  $W_c$  decreases below the crystallinity of the unaged sample, with a minimum value after 28 days of exposure. Similar results have been obtained for Mt/PA66 nanocomposites (Kartalis *et al.*, 2001; Kiliaris *et al.*, 2009; Warwicker, 1970). As shown by those authors, a

TABLE 2. Crystallinity indices ( $W_c$ , %) and melting temperature ( $T_m$ ) of PA66-S-0 and PA66-S-5 samples after thermal ageing at  $110^\circ\text{C}$  and  $150^\circ\text{C}$ , and the thermal data used to calculate  $W_c$ .

Sample	Ageing time (days)	$110^\circ\text{C}$			$150^\circ\text{C}$		
		$T_{\text{onset}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$W_c$ (%)	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{onset}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$W_c$ (%)	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
PA66-S-0	0	257.8 $\pm$ 0.2	39.6 $\pm$ 0.2	265.0 $\pm$ 0.2	269.3 $\pm$ 0.2	39.6 $\pm$ 0.2	265.0 $\pm$ 0.2
	7	258.0 $\pm$ 0.2	41.4 $\pm$ 0.3	264.9 $\pm$ 0.2	268.7 $\pm$ 0.2	36.9 $\pm$ 0.5	263.5 $\pm$ 0.2
	14	258.2 $\pm$ 0.2	39.7 $\pm$ 0.1	264.5 $\pm$ 0.2	268.4 $\pm$ 0.2	35.1 $\pm$ 0.2	262.5 $\pm$ 0.2
	21	257.9 $\pm$ 0.2	38.6 $\pm$ 0.4	264.0 $\pm$ 0.2	271.2 $\pm$ 0.2	33.0 $\pm$ 0.6	262.8 $\pm$ 0.2
	28	253.2 $\pm$ 0.2	34.3 $\pm$ 0.2	263.9 $\pm$ 0.2	270.7 $\pm$ 0.2	28.4 $\pm$ 0.5	263.6 $\pm$ 0.2
PA66-S-5	0	255.2 $\pm$ 0.2	38.4 $\pm$ 0.2	264.3 $\pm$ 0.2	268.7 $\pm$ 0.2	30.4 $\pm$ 0.4	263.9 $\pm$ 0.2
	7	260.8 $\pm$ 0.2	31.1 $\pm$ 0.5	263.7 $\pm$ 0.2	271.3 $\pm$ 0.2	31.1 $\pm$ 0.5	263.7 $\pm$ 0.2
	14	259.5 $\pm$ 0.2	40.0 $\pm$ 0.3	264.0 $\pm$ 0.2	267.4 $\pm$ 0.2	33.6 $\pm$ 0.3	263.5 $\pm$ 0.2
	21	255.9 $\pm$ 0.2	36.9 $\pm$ 0.1	262.9 $\pm$ 0.2	269.1 $\pm$ 0.2	33.3 $\pm$ 0.3	263.8 $\pm$ 0.2
	28	254.6 $\pm$ 0.2	39.3 $\pm$ 0.6	263.2 $\pm$ 0.2	268.0 $\pm$ 0.2	29.6 $\pm$ 0.2	262.9 $\pm$ 0.2
	35	259.4 $\pm$ 0.2	39.9 $\pm$ 0.3	263.1 $\pm$ 0.2	268.5 $\pm$ 0.2	24.83 $\pm$ 0.1	263.3 $\pm$ 0.2
	35	257.7 $\pm$ 0.2	38.8 $\pm$ 0.4	264.3 $\pm$ 0.2	268.1 $\pm$ 0.2	26.6 $\pm$ 0.5	263.5 $\pm$ 0.2

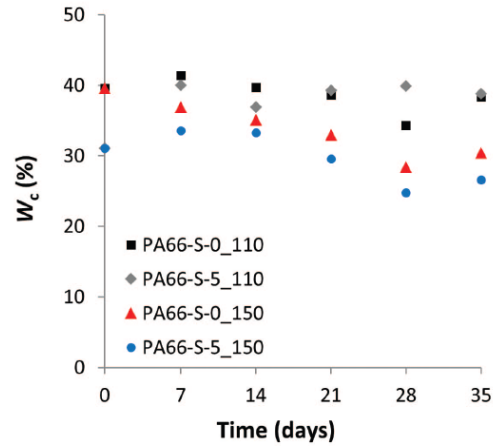


Fig. 6. Crystallinity indices ( $W_c$ , %) of neat polyamide 66 (PA66-S-0 samples) and sepiolite-reinforced nanocomposites (PA66-S-5) after thermal ageing at 110°C and 150°C.

post-crystallization of the polymer takes place for up to 21 days exposure time due to the reordering of the amorphous PA66 molecules after the chain cleavage during annealing (i.e. higher lattice order without affecting crystallite size). However,  $W_c$  decreases progressively during the degradation (again with a minimum after 28 days exposure time) when ageing takes place at 150°C. Similar behaviour was observed in PA66-S-5. At 150°C, the  $W_c$  value of the nanocomposite samples increases slightly in the first stage of the degradation. After 21 days, the crystallinity decreases below the values obtained for the sample before the degradation process, with a minimum after 28 days exposure. From the results above, it appears that the samples reach a critical point in the degradation process after 28 days. Yoon *et al.* (2002) observed that the addition of Mt to PA6 reduced the thermal expansion coefficient of the polymer in the flow and transverse directions of injected samples. The motion of the polymer chains is constrained by the well dispersed clay particles, thus the CPN samples need greater energy (induced by temperature) to attain the crystallinity changes produced in the neat polymer samples (Lu *et al.*, 2003). However, PA66-S-0 and PA66-S-5 show similar tendencies after 14 days of ageing at 150°C and beyond. Murthy (2006) reported that a large fraction of the amide groups of polyamides are still H bonded in the melt due to low entropy

of fusion. Therefore, the motion of the amide groups is restricted at temperatures below  $T_B$ , irrespective of the presence of clay particles.

The XRD patterns (Fig. 7) display peaks corresponding to the (001) PA66  $\gamma$  reflection ( $\gamma$  peak at  $\sim 10.2^\circ 2\theta$ ), (100) PA66  $\alpha$  reflection ( $\alpha_1$  peak at  $\sim 8.7^\circ 2\theta$ ) and the (010)+(110) PA66  $\alpha$  reflection ( $\alpha_2$  peak at  $\sim 11.7^\circ 2\theta$ ). The  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  peaks are attributed to the distance between adjacent polyamide chains bonded by H bonds and to the distance between lamellae, respectively (Liu and Wu, 2002; Vasanthan, 1998). The  $\alpha_1$  reflection sharpens and increases in resolution in the clay-reinforced samples as the sepiolite fibres trigger a higher degree of order between adjacent lamellae in the nanocomposites (Fernández-Barranco *et al.*, 2014). The  $\gamma$  and  $\alpha_2$  peaks shift slightly to smaller  $2\theta$  values at 110°C degradation temperature (up to  $9.99^\circ 2\theta$  and  $9.85^\circ 2\theta$  after 35 days of exposure for PA66-S-0 and PA66-S-5  $\gamma$  peaks, respectively; up to  $11.3^\circ 2\theta$  and  $11.2^\circ 2\theta$  after 35 days of exposure for PA66-S-0 and PA66-S-5  $\alpha_2$  peaks, respectively), meaning an anisotropic thermal expansion of the PA66 unit cell in the polymer chain direction ( $\gamma$  peak) and in the direction where the van der Waals interactions are located ( $\alpha_2$  peak) (Kazaryan, 1987). Some authors (Murthy, 2006 and references within) have shown that the crystalline density of certain aliphatic polyamides decreases drastically in the temperature range from room temperature up to  $\sim 195^\circ\text{C}$  (above  $T_B$ ). This reduction in crystal density ( $\sim 14\%$ ) can be explained by the volume requirements of the methylene groups' librational motions within the crystals. However, methylene motions occur in a cylindrical region around the polymer chain axis at  $T_B$  and above and do not require any lattice expansion. Instead, the  $\gamma$  reflection of the PA66-S-5 at 150°C ageing temperature shifts slightly towards larger  $2\theta$  values (up to  $10.35^\circ 2\theta$ ), which implies a shortening in the axis of the polymer chain. According to Itoh (1976), heat treatments of pure PA66 at 200°C provoke the immobilization of the amide groups due to H bonds, while maintaining the H-bonded sheets' structure. The presence of the sepiolite in the nanocomposite samples prevents the motion of the amide groups in the chains, resulting in a similar immobilization effect.

### Concluding remarks

The degradation of PA66 crystals in injection moulded neat PA66 and sepiolite/PA66

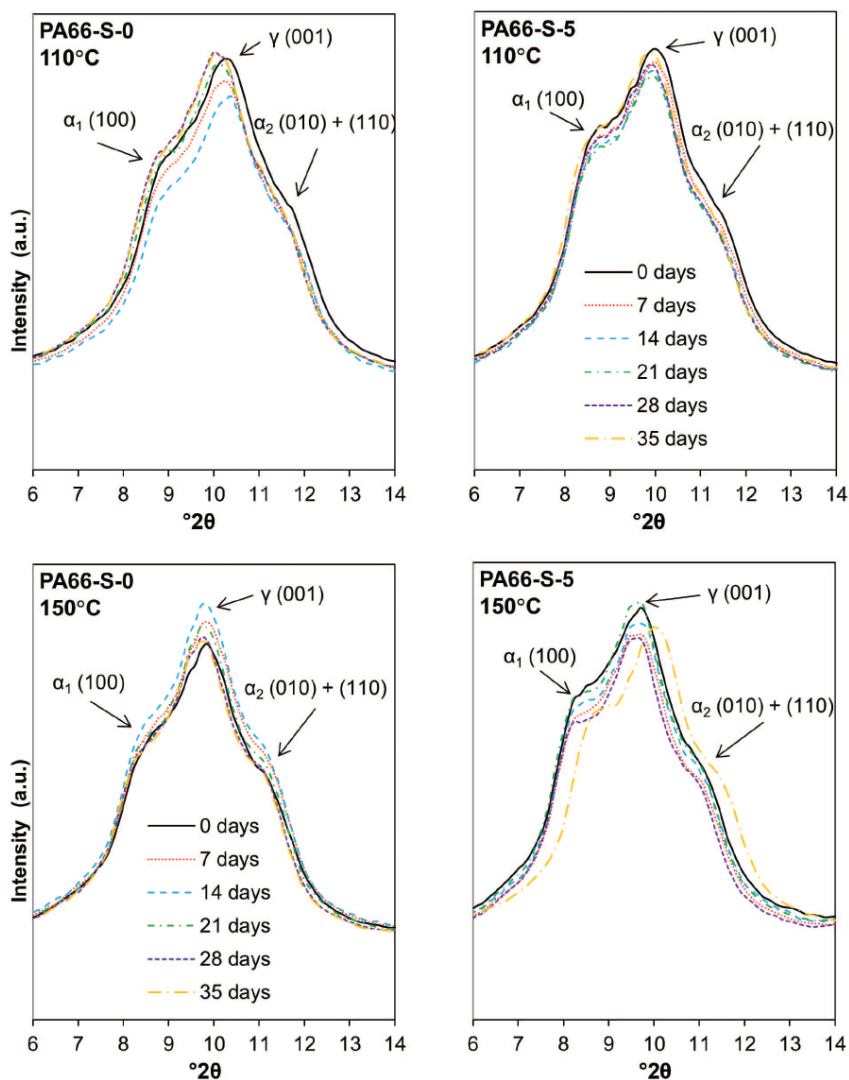


Fig. 7. XRD patterns of PA66-S-0 and PA66-S-5 samples after thermal ageing at 110°C and 150°C. Intensity of the peaks in arbitrary units.

nanocomposites was studied after thermal ageing at 110°C and 150°C. Carbonyl indices show that the degradation increases throughout the entire process at 150°C. However, the CI values start to stabilize after 28 days of treatment after ageing at 110°C. The sepiolite hinders the polymer-chain cleavage, even after increased exposure time. Therefore, the stabilization is achieved after a

shorter time than in PA66 nanocomposites reinforced with other materials. Moreover, the sepiolite inhibits the reactions leading to the yellowing of the samples due to the occurrence of carbonaceous silicates in the nanocomposite samples at high temperatures, which is an important property when optical clarity is needed. Crystallinity indices are smaller for the

samples aged at 150°C than those aged at 110°C, irrespective of the exposure time. The crystallinity of PA66-S-5 samples increases in the early stage of ageing due to a reordering of the amorphous PA66 molecules after the polymer-chain cleavage during annealing. The sepiolite nanofibres do not trigger the nucleation of  $\alpha$  or  $\gamma$  PA66 crystals at temperatures below the Brill transition temperature and maintain their position in the reticulated semicrystalline structure. The nanofibres also prevent the movement of the amide groups in the chains. The results obtained indicate greater thermal stability of sepiolite/PA66 nanocomposites compared to pure PA66, at temperatures below the Brill transition temperatures.

#### Acknowledgements

This research was supported by Research Group RNM-325 (CICE, Junta de Andalucía, Spain) and Research Project CGL2011-25906 (Ministry of Economy and Competitiveness, Spain). The authors thank “Centro de Instrumentación Científica Técnica” (University of Jaén, Spain), “Centro de Instrumentación Científica” (University of Granada, Spain) and the technicians for data collection.

#### References

- Ahlich, J.L., Serna, C. and Serratos, J.M. (1975) Structural hydroxyls in sepiolites. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 119–124.
- Alena, K., Dagmar, M., Francois, G.J. and Miroslav, S. (2013) Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties. *Polymer Composites*, **34**, 1418–1424.
- Ammala, A., Hill, A.J., Meakin, P., Pas, S.J. and Turney, T.W. (2002) Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers. *Journal of Nanoparticle Research*, **4**, 167–174.
- Araújo, E.M., Barbosa, R., Rodrigues, A.W.B., Melo, T.J.A. and Ito, E.N. (2007) Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, **445–446**, 141–147.
- ASTM (1996) *Standards on Color and Appearance Measurements*, 5th Edition. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- Balakrishnan, S. and Raghavan, D. (2003) Chemically functionalized clay epoxy nanocomposites for aerospace applications. *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, **3**, 250–253.
- Bernstein, R., Derzon, D.K. and Gillen, K.T. (2005) Nylon 6,6 accelerated aging studies: Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 480–488.
- Brill, R. (1942) Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen. *Journal für Praktische Chemie*, **161**, 49–64.
- Bunn, C.W. and Garner, E.V. (1947) The crystal structures of two polyamides (“nylons”). *Proceedings of the Royal Society of London. A: Mathematical and Engineering Sciences*, **189**, 39–68.
- Cerruti, P. and Carfagna, C. (2010) Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 2405–2412.
- Choudalakis, G. and Gotsis, A.D. (2009) Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European Polymer Journal*, **45**, 967–984.
- Dasgupta, S., Hammond, W.B., Goddard III, W.A. (1996) Crystal structures and properties of nylon polymers from theory. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 12291–12301.
- Davis, R.D., Gilman, J.W. and VanderHart, D.L. (2003) Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 111–121.
- de Sousa Rodrigues, L.A., Figueiras, A., Veiga, F., Mendes de Freitas, R., Cunha Nunes, L.C., da Silva Filho, E.C. and da Silva Leite, C.M. (2013) The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **103**, 642–651.
- Dong, W. and Gijsman, P. (2010) Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1054–1062.
- Fernández-Barranco, C., Yebra-Rodríguez, A., La Rubia-García, M.D., Navas-Martos, F.J. and Alvarez-Lloret, P. (2014) Mechanical and crystallographic properties of injection-molded polyamide66/sepiolite nanocomposites with different clay loading. *Polymer Composites*, (in press).
- Fomes, T.D., Yoon, P.J. and Paul, D.R. (2003) Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, **44**, 7545–7556.
- Ghinea, R., Pérez, M.M., Herrera, L.J., Rivas, M.J., Yebra, A. and Paravina, R.D. (2010) Color difference thresholds in dental ceramics. *Journal of Dentistry*, **38**, e57–e64.
- Ghosh, S., Khastgir, D., Bhowmick, A.K. and Mukunda, P.G. (2000) Thermal degradation and ageing of segmented polyamides. *Polymer Degradation and*

- Stability*, **67**, 427–436.
- Gijsman, P., Tummes, D. and Janssen, K. (1995) Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 121–125.
- Hindeleh, A.M. and Johnson, D.J. (1978) Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres. *Polymer*, **19**, 27–32.
- Hong, C.H., Lee, Y.B., Bae, J.W., Jho, J.Y., Nam, B.U. and Hwang, T.W. (2005) Preparation and mechanical properties of polypropylene/ clay nanocomposites for automotive parts application. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 427–433.
- ISO 4892-1 (2014) *Methods of exposure to laboratory light sources*. International Organization for Standardization, <http://www.iso.org/iso/home.htm>.
- Ito, M. and Nagai, K. (2010) Thermal ageing and oxygen permeation of nylon-6 and nylon6/montmorillonite composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 928–935.
- Itoh, T. (1976) Change with temperature in crystal structures of nylons 6, 66 and 610. *Japanese Journal of Applied Physics*, **15**, 2295–2306.
- Jain, A. and Vijayan, K. (2002) Effect of thermal ageing on Nylon 6,6 fibres. *Journal of Materials Science*, **37**, 2623–2633.
- Jang, B.N. and Wilkie, C.A. (2005) The effects of clay on the thermal degradation behavior of poly(styrene-co-acrylonitrile). *Polymer*, **46**, 9702–9713.
- Jones, B.F. and Galán, E. (1988) Sepiolite and palygorskite. Pp. 631–674 in: *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)* (S.W. Bailey, editor). Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **19**. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Karmalm, P., Hjertberg, T., Jansson, A. and Dahl, R. (2009) Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 2275–2281.
- Kartalis, C.N., Papaspyrides, C.D., Pfaendner, R., Hoffmann, K. and Herbst, H. (2001) Recycled and restabilized HDPE bottle crates: Retention of critical properties after heat aging. *Polymer Engineering & Science*, **41**, 771–781.
- Kazaryan, L.G., Zezina, L.A. and Pavlov, N.N. (1987) Thermal expansion of the crystalline lattice of polyamides. *Polymer Science USSR*, **29**, 1052–1058.
- Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D. and Pfaendner, R. (2009) Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 389–396.
- Lee, S.S. and Phillips, P.J. (2007) Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point – Lamellar thickness relations in the homopolymer. *European Polymer Journal*, **43**, 1933–1951.
- Levchik, S.V., Weil, E.D. and Lewin, M. (1999) Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*, **48**, 532–557.
- Liu, X. and Wu, Q. (2002) Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular Materials and Engineering*, **287**, 180–186.
- Lu, Y., Zhang, G., Feng, M., Zhang, Y., Yang, M. and Shen, D. (2003) Hydrogen bonding in polyamide 66/ clay nanocomposite. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **41**, 2313–2321.
- Murthy, N.S. (2006) Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44**, 1763–1782.
- Pandey, J.K., Reddy, R., Kumar, A.P. and Singh R.P. (2005) An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 234–250.
- Pérez, M.M., Melgosa, M., El Moraghi, A. and Hita, E. (2000) Usefulness of cathode ray tube color displays in chromaticity–discrimination experiments. *Applied Optics*, **22**, 4021–4030.
- Qin, H., Su, Q., Zhang, S., Zhao, B. and Yang, M. (2003) Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, **44**, 7533–7538.
- Rao, Y. and Pochan, J.M. (2007) Mechanics of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecules*, **40**, 290–296.
- Reis, K.C. and Canevarolo, S.V. (2012) Evaluation of the structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions. *Polymer Engineering & Science*, **52**, 1784–1794.
- Rhim, J.W., Park, H.M. and Ha, C.S. (2013) Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, **38**, 1629–1652.
- Rodríguez-Navarro, A. (2006) *XRD2DScan*: new software for polycrystalline materials characterization using two-dimensional X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, **39**, 905–909.
- Ruiz-Hitzky, E. and Van Meerbeek, A. (2006) Clay mineral- and organoclay-polymer nanocomposite. Pp. 583–621 in: *Developments in Clay Science*, **1** (F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, editors). Elsevier, Amsterdam.
- Sancaktar, E. and Kuznicki, J. (2011) Nanocomposite adhesives: mechanical behavior with nanoclay. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **31**, 286–300.
- Shamey, R. and Sinha, K. (2003) A review of degradation of nylon 6.6 as a result of exposure to environmental conditions. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, **33**, 93–107.

- Starkweather, H.W. Jr. (1989) Deconvolution of the excess heat capacity of the Brill transition in nylon 66. *Macromolecules*, **22**(4), 2000–2003.
- UNE-EN ISO 527-2 (2012). Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión. Madrid.
- Uribe-Calderon, J., Lennox, B. and Kamal, M.R. (2008) Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science*, **40**, 90–98.
- Usuki, A., Hasegawa, N. and Kato, M. (2005) Polymer-clay nanocomposites. *Advanced Polymer Science*, **179**, 135–195.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. (1993) Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, **8**, 1179–1184.
- VanderHart, D.L., Asano, A. and Gilman, J.W. (2001a) NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites. *Macromolecules*, **34**, 3819–3822.
- VanderHart, D.L., Asano, A. and Gilman, J.W. (2001b) Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 1. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe<sup>3+</sup> on nuclear spins. *Chemistry of Materials*, **13**, 3796–3809.
- Vasanthan, N., Murthy, N.S. and Bray, R.G. (1998) Investigation of Brill transition in nylon 6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, **31**, 8433–8435.
- Warwicker, J.O. (1970) The structural causes of the dyeing variations of nylon yarns subjected to dry heat. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **86**, 303–310.
- Xie, W., Gao, Z., Pan, W.P., Hunter, D., Singh, A. and Vaia, R. (2001) Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials*, **13**, 2979–2990.
- Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Ramos, J.D. and Cardell, C. (2009a) Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites. *Materials Letters*, **63**, 1159–1161.
- Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Cardell, C. and Rodríguez-Navarro, A.B. (2009b) Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, **43**, 91–97.
- Yebra-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Yebra, A., Cardell, C. and Rodríguez-Navarro, A.B. (2011) Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, **51**, 414–418.
- Yoon, P.J., Fomes, T.D. and Paul, D.R. (2002) Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, **43**, 6727–6741.
- Zhao, X., Li, X., Ye, L. and Li, G. (2012) Stress-thermooxidative aging behavior of polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, **129**, 1193–1201.



# Mechanical and Crystallographic Properties of Injection-Molded Polyamide 66/Sepiolite Nanocomposites With Different Clay Loading

Cristina Fernandez-Barranco,<sup>1</sup> Africa Yebra-Rodriguez,<sup>1</sup> M. Dolores La Rubia-Garcia,<sup>2</sup> Francisco J. Navas-Martos,<sup>3</sup> Pedro Alvarez-Lloret<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Geology and CEA Tierra, Faculty of Experimental Sciences, University of Jaen, 23071 Jaen, Spain

<sup>2</sup>Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Higher Polytechnic School of Jaen, University of Jaen, 23071 Jaen, Spain

<sup>3</sup>Centro Tecnológico del Plástico Andaltec, Avda. Principal s/n, Ampliación Polígono Cañada de la Fuente, 23600 Martos Jaen, Spain

<sup>4</sup>Department of Geology, Faculty of Geology, University of Oviedo, 33005 Oviedo, Spain

Polyamide66 (PA66) and polyamide66/sepiolite (PA66/sepiolite) nanocomposites at 1, 3, 5, 7, and 9 wt% clay loading were prepared and injected to simulate industrial processing. Tensile tests were performed in the samples, and scanning electron microscopy was used to characterize the fracture surface. The samples were also examined by X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and vibrational spectroscopy analysis (FT-IR and FT-Raman). Higher tensile strength and stiffness and reduction of the strain to failure are observed in the nanocomposites with higher sepiolite content. Two-dimensional XRD analyses show that the sepiolite also enhances the orientation of PA66 crystals. XRD and spectroscopic analyses corroborate that the nanoclay fibers are placed between the lamellar superstructure of the PA66 without affecting the polymer chains. DSC confirms that the presence of sepiolite does not influence the crystallinity nor the nucleation of PA66 as the arrangement of the fibers between the PA66 lamellae hinders the nucleation of new crystals. We propose a model for the crystallographic organization of the organic and inorganic phases in the PA66/sepiolite nanocomposites. *POLYM. COMPOS.*, 00:000-000, 2014. © 2014 Society of Plastics Engineers

Correspondence to: Africa Yebra-Rodriguez; e-mail: ayebr@ujaen.es  
Contract grant sponsor: RNM-325, TEP-138 (CICE, JA, Spain), and project CGL2011-25906 (MEC, Spain).  
DOI 10.1002/pc.23146  
Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).  
© 2014 Society of Plastics Engineers

## INTRODUCTION

Polymer/clay nanocomposites are advanced materials of great interest in engineering and materials science since Toyota's first patents in the 80's of the last century [1]. The purpose of the introduction of previously organophilized nanoclay particles in a polymeric matrix is the improvement of the technical characteristics of the polymer, such as mechanical, thermal, and barrier properties, among others [2, 3]. The improvement of the polymer depends on the type of clay used as a reinforcing agent, the type of quaternary salt used in the organic treatment of the clay, and on the dispersion of the organoclay in the polymer matrix [4–6]. The crystal structure in continuous tetrahedral-octahedral-tetrahedral layers makes montmorillonite appropriate as a reinforcing agent in the manufacture of clay/polymer nanocomposites [7 and references therein] as it produces an increase in the strain at break up to 26% when adding a small amount to a polymer matrix such as polyamide66 [8]. Recently, some authors have used fibrous clays (e.g., sepiolite) in the manufacture of thermoplastic matrix nanocomposites such as polyimide [9], polyurethane [10], polyamide6 [4, 11], and polylactic acid [2]. Sepiolite is a hydrated Mg phyllosilicate with fibrous morphology resulting from the molecular organization of an ideal unit  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . The crystals are composed of sheet silicate units, which consist of two layers of  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons in which the unshared oxygen atoms face each other. The tetrahedral layers are bonded with a discontinuous octahedral layer in which magnesium atoms are coordinated.

Hence, the structure contains open channels (zeolitic channels) running parallel to the axis of the fiber (the crystallographic  $c$  axis) [12]. The tiny laths of sepiolite form bundles of lath-shaped rods from nanometers up to several microns in length [13]. According to the formula, sepiolite contains  $H_2O$  molecules coordinated with bordering octahedral cations and OH groups at the centre of the 2:1 ribbons. The zeolitic channels provide high porosity and high BET surface area (above a  $300\text{ m}^2/\text{g}$ ) and are responsible for the adsorptive properties of the sepiolite fibers.

Polyamide 66 (PA66) is a versatile polymer with high strength and wear resistance. The technical properties of this polymer depend on its crystal structure, as it presents two polymorphs:  $\alpha$  structure (triclinic) and  $\gamma$  (monoclinic pseudo-hexagonal). The structural difference between them lies in the arrangement of the hydrogen bonds between the carbonyl group of a polyamide chain and the nitrogen of the adjacent chains. The  $\alpha$  structure consists in planar sheets of hydrogen-bonded chains with the sheets stacked upon one another and displaced along the chain direction. In the  $\gamma$  structure, the sheets of methylene units are folded, with the hydrogen bonding between them [14, 15]. The crystalline regions are due to the arrangement of the chains in sheets, spaced 2.5 nm [16]. The presence of certain clay minerals (e.g., montmorillonite) triggers the crystallization of the thermodynamically less stable  $\gamma$  structure at room temperature. Moreover, the nanoclay layers increase the crystallization rate and have a strong hetero phase nucleation effect on PA66 matrix [17].

The aim of this work is to analyze the role of sepiolite as a reinforcing agent in nanocomposites manufactured with PA66 matrix, and the influence of this fibrous clay on the mechanical properties of the nanocomposites. As the mechanical properties are related with the crystallographic organization of the phases in the nanocomposites, some specific efforts have been devoted to the proposal of a model for the internal organization of the sepiolite fibers in the PA66 matrix. For that purpose, we used mechanical characterization techniques, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermal characterization techniques and spectroscopy for the analysis of injection-molded PA66/sepiolite nanocomposites with different clay loading.

## EXPERIMENTAL

### Materials

The nanocomposites were manufactured via melt intercalation of commercial PA66 (Dinalon®, Grupo Repol, Spain) and organophilized sepiolite (Tolsa S.A., Spain) using a double screw extruder (250 rpm, 250°C). The average size of the sepiolite is in the range of 300–800 nm length and 15–30 nm width [4, 13]. We obtained six nanocomposites with different weight percent of sepiolite: 0% (PA66-S-0), 1% (PA66-S-1), 3% (PA66-S-

3), 5% (PA66-S-5), 7% (PA66-S-7), and 9% (PA66-S-9). The pure PA66 (PA66-S-0 sample) was also extruded to guarantee identical preparation conditions (stress and temperature treatment during processing) as in the nanocomposites. The injection molded plates were obtained according to standard procedure UNE-EN ISO 527-2, 1BA in an injection molding machine (BABYPLAST 6/10P, CRONOPLAST) at a pressure of 25 bar, at 285°C in the cylinder of the extruder and 50°C tool temperature.

### Characterization and Measurements

Mechanical properties were determined using a Universal Testing Machine MTS Insight™ with 5 kN load capacity equipped with extensometer. The fracture surfaces after tensile analysis were observed in a variable pressure scanning electron microscope (SEM) Leo 1430 VPSEM equipped with tungsten filament which provides a spatial resolution of 3.5 nm. X-ray diffraction (XRD) was carried out in a single-crystal diffractometer SC-XRD Smart APEX D-8 Bruker (Karlsruhe, Germany). Samples were aligned perpendicular to the incident X-ray beam and parallel to the CCD area detector. For each sample, a transmission diffraction pattern was recorded using MoK $\alpha$  radiation and the following experimental conditions: 50 kV acceleration voltage, 30 mA filament current, 0.5 mm collimator diameter, 30 s exposure time, and 60 mm distance to detector. The two dimensional X-ray diffraction (2DXRD) patterns were analyzed using the XRD2D Scan Software [18]. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed with 10 mg samples after drying by vacuum heating at 80°C during 48 h in an equipment DSC 822°, Mettler Toledo under air flow (50 ml/min), heating rate 5°C/min over a  $T$  range of 25–300°C. Crystallinity indices ( $W_c$ ) of pure PA66 and nanocomposites were calculated from the ratio between the enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ) and that of a fully crystalline sample, as shown in reference [16]. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) was carried out in a FT-IR Bruker Tensor 27. The spectra were recorded in the spectral range of 2000–4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and 100 co-added scans/spectrum. Raman spectroscopy was done by means of Bruker FT-Raman (MultiRAM) spectrometer using the 1064 nm line of the Nd:YAG laser at 100 mW of power and a Ge detector operating at liquid nitrogen temperature. The spectra were recorded in the spectral range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and 200 scans. The samples were dried at 75°C for 48 h in a vacuum oven before each measurement.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Mechanical Properties

Figure 1 shows the stress–strain curve ( $\sigma$ – $\epsilon$ ) of each sample. Samples with the lowest percentage of sepiolite

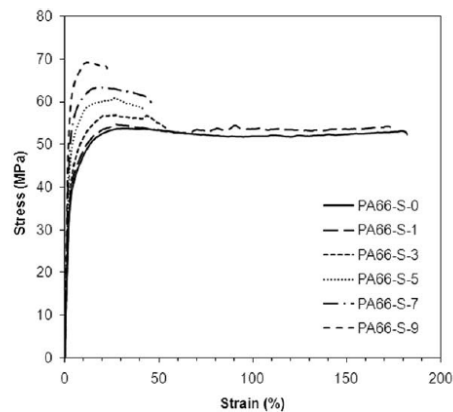


FIG. 1. Strain-stress ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) curves of pure PA66 (PA66-S-0) and the nanocomposites at different clay percent.

(PA66-S-0 and PA66-S-1) behave as ductile plastics with a large plastic deformation. The specimens stretched and triggered necking of the samples, which is not stable because the local alignment of the polymer chains hardens the neck region, therefore reducing the deformation rate. The necking decreases at increasing percentage of sepiolite. The  $\sigma$ - $\epsilon$  curves of PA66-S-3, PA66-S-5, PA66-S-7, and PA66-S-9 correspond to a brittle material that breaks soon after reaching the yield point (Fig. 2a). Figure 2 also shows the Young's modulus ( $E$ ) and the deformation at break ( $\epsilon_B$ ) of the studied samples. The samples PA66-S-3, PA66-S-5, and PA66-S-7 exhibit a deformation of about 50%. However, the sample PA66-S-9 clearly shows a brittle behavior because the material breaks without or scarcely plastic deformation ( $22.276 \pm 0.001\%$ ). The embrittlement of the nanocomposites with higher reinforcement percentage has also been observed in polyamide-montmorillonite systems; however, these being less brittle than the nanocomposites manufactured with sepiolite as reinforcing agent [19–21]. The SEM images (Fig. 3) corroborate the reversal of ductile to brittle. PA66-S-0 breaks as a ductile material and the failure occurs slowly after a large plastic deformation, beginning at a point of fracture located in one corner of the specimen. The initial surface of the specimen (necking) significantly decreases, as is clearly evident in the SEM micrograph. In the nanocomposites with lower percentage of reinforcement microcavities appear, typically corresponding to the break of ductile materials. In the plastic deformation due to uniaxial loading, a series of irregular fibrous dimples appear, in the region where the fracture later begins [22]. With higher sepiolite content the area of microcavities decreases. The brittle fracture zones are much flatter, and characterized by the presence of crests that indicate where the break has occurred without plastic deformation.

Table 1 shows the values of Young's modulus ( $E$ , GPa), for each sample. Young's modulus increases with the percentage of sepiolite in the nanocomposites (more

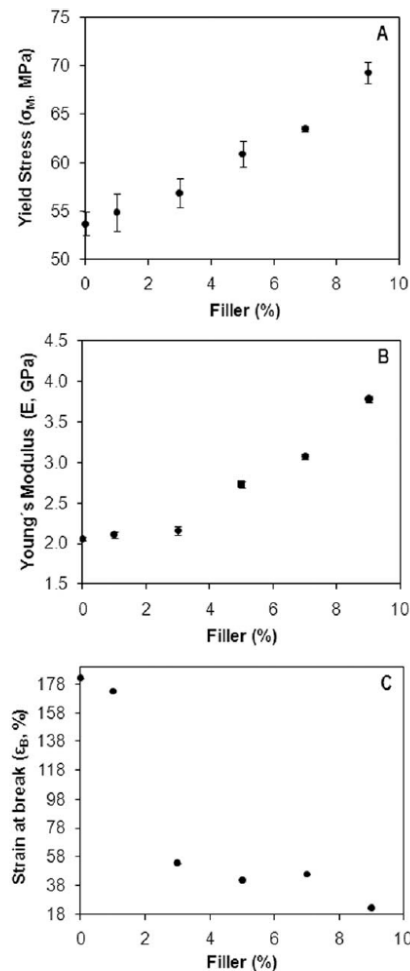


FIG. 2. Yield stress ( $\sigma_M$ ), Young's modulus ( $E$ ), and deformation at break ( $\epsilon_B$ ) of pure PA66 and the nanocomposites at different clay loading (a, b, and c, respectively).

than 1.7 GPa when comparing pure polyamide with the nanocomposite with the highest percentage of sepiolite). That is, the sepiolite enhances stiffness of the material. The yield strength ( $\sigma_M$ ) also increases with higher percentages of reinforcing sepiolite, up to 30% for PA66-S-9 with respect to the pure polyamide. However, this increase in  $\sigma_M$  values are lower than those obtained by other authors using a different organoclay (based on Na-montmorillonite) [8, 23]. The yield strength of the polyamides increase more dramatically after reinforcing with montmorillonite (a platelet shape clay mineral) than when sepiolite (a fibrous clay mineral) is added. Yang et al. [24] reported tensile modulus values of 7.00, 9.59, 7.42, and 6.74 GPa for polyamide66/montmorillonite

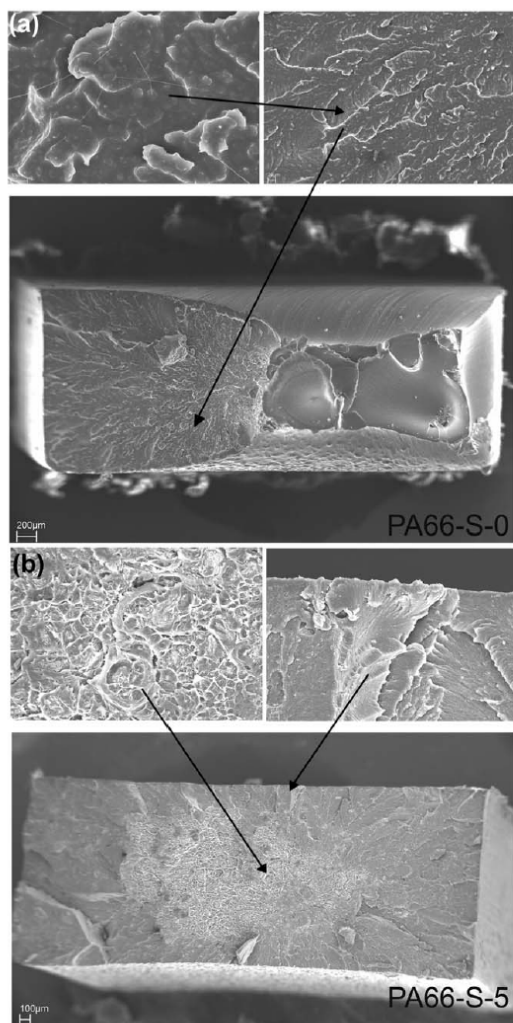


FIG. 3. SEM images of some selected samples. The micrographs show the specimen's surfaces after break. In PA66-S-0 the fracture begins at a point located in the corner of the specimen. The crests in PA66-S-5 indicate where the break has occurred without plastic deformation.

nanocomposites with 1, 3, 5, and 7 wt% clay content, respectively. In polyamide/montmorillonite nanocomposites, the nanoclay particles align with polyamide chains through pseudo-epitaxial mechanisms [25]. However, our results indicate that the sepiolite fibers are placed in the polymer matrix in a substantially different manner than the montmorillonite platelets.

#### XRD Analyses

Figure 4 shows the Debye-Scherrer rings of some selected samples. Typical diffraction patterns consist of

TABLE 1. Mechanical properties of pure polyamide (PA66-S-0) and nanocomposites with different sepiolite loading: yield stress ( $\sigma_M$ ), Young's modulus ( $E$ ), and elongation at break ( $\epsilon_B$ ).

Sample	$\sigma_M$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\epsilon_B$ (%)
PA66-S-0	$53.7 \pm 1.2$	$2.06 \pm 0.02$	$182.357 \pm 0.075$
PA66-S-1	$54.9 \pm 1.9$	$2.11 \pm 0.04$	$173.224 \pm 0.004$
PA66-S-3	$56.9 \pm 1.5$	$2.16 \pm 0.05$	$56.685 \pm 0.035$
PA66-S-5	$60.9 \pm 1.3$	$2.73 \pm 0.04$	$41.827 \pm 0.011$
PA66-S-7	$63.5 \pm 0.3$	$3.08 \pm 0.03$	$45.841 \pm 0.006$
PA66-S-9	$69.3 \pm 1.1$	$3.78 \pm 0.04$	$22.276 \pm 0.001$

concentric rings which result from the intersection of diffraction cones with the flat detector. The ring radius is related to a set of crystallographic planes in the matrix satisfying the Bragg diffraction condition. In samples with a low percentage of reinforcement, the rings have a homogeneous spot density, which is related to randomly oriented PA66 crystals. The sample PA66-S-1 displays an arc of a new Debye ring at a low  $2\theta$  angle corresponding to the sepiolite, which becomes more intense as the percentage of sepiolite in the matrix increases. The sample PA66-S-5 shows an arc at a high  $2\theta$  angle whose intensity increases at increasing sepiolite content. This is ascribed to an incipient crystal orientation of the PA66 crystals, more evident in the sample PA66-S-9. This increase in crystal orientation of PA66 with the addition of clay as reinforcement has also been observed in PA66/montmorillonite nanocomposites [3].

The XRD2D Scan Software was used to convert the 2D patterns into the equivalent 1D powder diffractograms (e.g.,  $2\theta$  scans) from Fig. 5. In all samples, the peaks observed in the range between  $8$  and  $12^\circ 2\theta$  correlate to  $\{hk\}$  planes of the two polymorphs of PA66. The peaks appearing at  $8.0$  and  $11.0^\circ 2\theta$  correspond to the  $\alpha$  phase (peak  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ , respectively), the peak at  $9.7^\circ 2\theta$  is related to the  $\gamma$  phase [8]. The peaks  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  sharpen and increase in resolution as sepiolite is added to the PA66 matrix, contrary to polyamide/montmorillonite nanocomposites, where  $\alpha_2$  attenuates in favor of  $\alpha_1$  peak [26]. The  $\alpha_1$  peak corresponds to the distance between adjacent polyamide chains bonded by hydrogen bonds, whereas the peak  $\alpha_2$  is attributed to the distance between lamellae. In montmorillonite-reinforced nanocomposites, the nanoclay platelets are placed between PA66 chains aligned along the  $a$ -axis crystallographic direction, linked to the amide groups and breaking hydrogen bonds, which diminishes the intensity of the peak  $\alpha_1$ . In sepiolite-reinforced nanocomposites, the clay interrupts the lamellar superstructure of the PA66 and the distance between the polyamide chains within a lamella is more homogeneous, which leads to higher definition of the peaks, particularly the  $\alpha_1$  peak. Therefore, the fibers trigger higher order degree between adjacent lamellae in the nanocomposites. The peak of the thermodynamically less stable  $\gamma$  phase remains unchanged in all samples. In polyamide/montmorillonite systems, the clay layers acted as

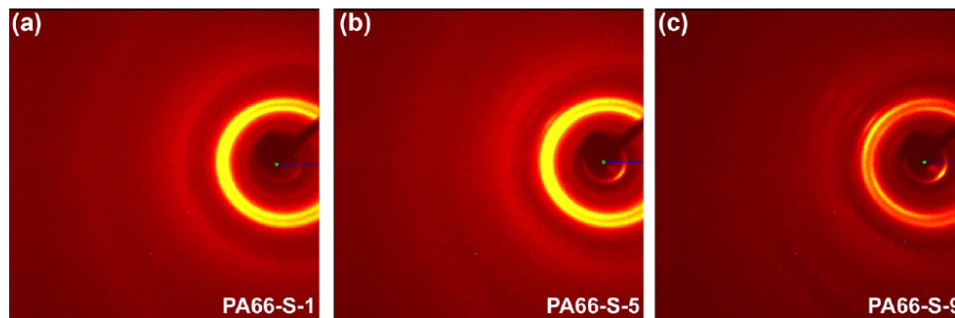


FIG. 4. Two dimensional X-Ray diffraction patterns of some selected samples. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

nucleating agents for the  $\gamma$  phase due to the arrangement of the amide groups of the polymer that match the disposition of ionic groups in the montmorillonite surface. Thereby, the polyamide takes the morphology more suitable for binding to the montmorillonite [8, 25 and references therein]. However, the arrangement of the sepiolite in PA66 matrix would not explain the presence of the  $\gamma$  phase nor the stability of the  $\gamma$  crystals with respect to the percentage of reinforcing agent. Liu and Wu [8] assign to the  $\gamma$  phase a second peak at ca.  $3^\circ 2\theta$ . The spectra in Fig. 5 also display a weak diffraction peak at about  $3^\circ 2\theta$  in the samples with high percentage of reinforcement. However, the absence of the reflection in pure PA66 and nanocomposites up to 3 wt% reinforcement suggests that the reflection peak appearing at very low  $2\theta$  angle corresponded to the organophilized sepiolite, whose original  $d_{001}$  spacing has been increased with the organic modifier and with the intercalation of the polymer during the manufacture of the nanocomposite. The diffraction peak appears in PA66-S-5, PA66-S-7, and PA66-S-9, where the sepiolite is partially exfoliated and partially intercalated into the polymer matrix. Chavarria and Paul [23] reported better affinity between organoclay (based on montmorillonite) and the polymer matrix when PA6 was used instead of PA66, probably due to the effect of melt viscosity differences. The arrangement of the atoms in polyamide 66 (chains with no directionality) also favors the hydrogen bonding compared to polyamide 6, and thus polyamide 66 organizes in a dense structure due to shorter hydrogen bonds. Moreover, in platelet shape silicates (e.g., montmorillonite) the organophilization process increases the interlayer distance and weakens the attraction between adjacent layer platelets, so that the melt intercalation of the polymer during the manufacturing of the nanocomposite induces interactions ending better silicate dispersion, even at high montmorillonite content [25]. However, it is known that the sepiolite is bonded to the polymer matrix through strong hydrogen bonding between Si-OH groups located at the edge of fibrous crystals and the amide groups of the polymer

matrix. Hence, the enhancement of mechanical properties of sepiolite reinforced polyamides can be achieved even though the exfoliation of the nanoclay is not complete [19].

#### DSC Analyses

DSC heating scans were performed to determine the influence of the sepiolite fibers as reinforcing agent on the thermal behavior and crystallinity of the nanocomposites. Figure 6 shows the DSC heating curves of pure PA66 and the nanocomposites with different clay loading. Table 2 shows melting temperature values ( $T_m$ ) and crystallinity index for the studied samples. PA66-S-0 has the  $T_m$  at  $266.1^\circ\text{C}$ . In the nanocomposites, the  $T_m$  slightly diminishes at increasing sepiolite content, which is related

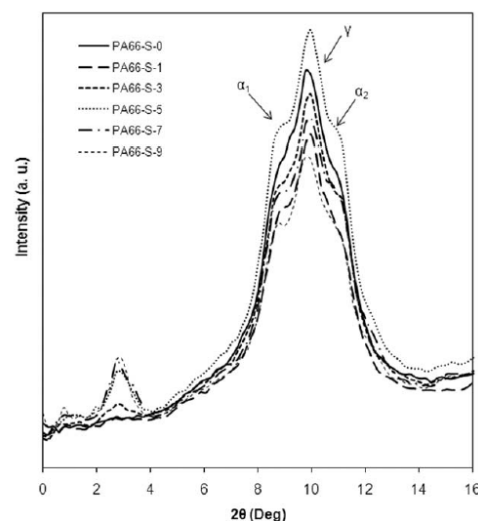


FIG. 5. X-Ray Diffractograms of pure PA66 and nanocomposite samples.

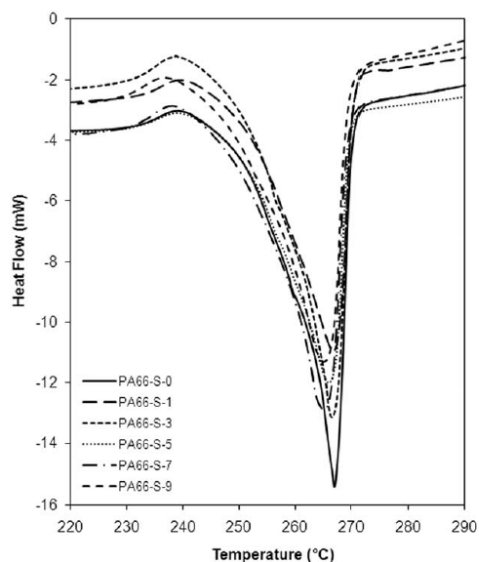


FIG. 6. DSC results (heating process) of pure PA66 and nanocomposites with different sepiolite content.

to the reduction in the crystallite size of the PA66 with the filler [17 and references therein]. However, contrary to montmorillonite, the presence of sepiolite does not favor the nucleation of PA66 crystals [27, 28]. Pure PA66 (PA66-S-0 sample) exhibits the highest crystallinity value. The arrangement of the sepiolite fibers between the PA66 lamellae hinders the nucleation of new PA66 crystals. However, the induced ordering in the nanocomposites provokes the melting in a temperature range around  $T_m$  and not at a particular temperature, as shown in the curves of Fig. 6. The presence of incompletely exfoliated sepiolite in the samples with a higher percentage of reinforcement also influences the crystallinity of the samples, as observed in XRD analysis. DSC analyses show also a shoulder at about 240°C, corresponding to the recrystallization of PA66 crystal nuclei remaining to nearly the  $T_m$  of the polymer. According to [29], PA66 shows the "memory effect" in the crystallization process due to a large part of the amide groups that remain bonded through hydrogen bonds to temperatures very near, or even over the melting temperature.

TABLE 2. Crystallinity index ( $W_c$ ) and melting temperature ( $T_m$ ) of the samples.

Sample	$W_c$ (%)	$T_m$ (°C)
PA66-S-0	39.0	266.1
PA66-S-1	34.4	266.1
PA66-S-3	30.3	265.8
PA66-S-5	36.8	265.3
PA66-S-7	32.5	264.4
PA66-S-9	30.1	264.4

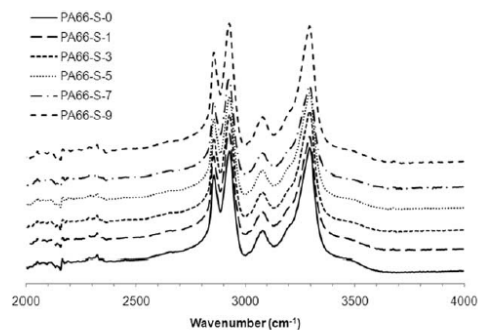


FIG. 7. FTIR spectra of pure PA66 and the nanocomposites in the range 2000–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Vibrational Spectroscopy Analyses

Figure 7 shows the FTIR spectra of the studied samples in the range 2000–4000  $\text{cm}^{-1}$ , where the stretching of the NH groups, hydrogen bonds and  $\text{CH}_2$  groups can be observed [30]. The percentage of reinforcing sepiolite does not affect the symmetrical (2856  $\text{cm}^{-1}$ ) and asymmetrical (2927  $\text{cm}^{-1}$ ) stretching of the  $\text{CH}_2$  group. Neither the stretching of the hydrogen bonds (3294  $\text{cm}^{-1}$ ) is shifted or attenuated. FT-Raman analyses (Fig. 8) do not show any difference in the spectra corresponding to the pure PA66 (PA66-S-0) and the nanocomposites. The vibrations of the functional groups of the PA66 are not affected by the presence of the clay, which indicates that the sepiolite is placed between PA66 chains without changing the vibrational structure or affecting the hydrogen bonds between adjacent polymer chains, according to the XRD results. This would explain the absence of premature fragility and higher tensile strength of the nanocomposites with higher percentage of sepiolite. Vibrational analyses also reveal a good dispersion of the sepiolite in the PA66. The formation of clusters would imply the occurrence of stress concentrators or internal

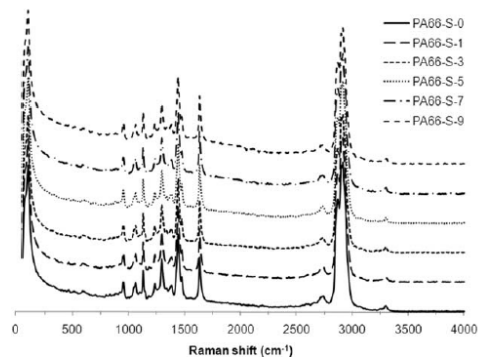


FIG. 8. FTRaman spectra of PA66 and the nanocomposites with different percentage of sepiolite.

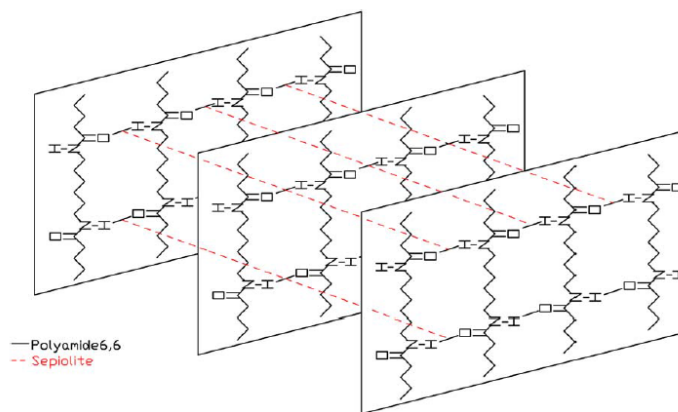


FIG. 9. Proposed model of crystallographic arrangement of the PA66 lamellae and the sepiolite fibers as a reticulated system in injection-molded PA66/sepiolite nanocomposites. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

stresses in the PA66. Therefore, the clusters would provoke the premature break of the specimens at increasing sepiolite in the matrix, as it occurs in other systems polymer/inorganic reinforcing agent [31].

Based on the above discussed results from mechanical tests, XRD, DSC, and spectroscopic analyses, we propose a model for the crystallographic organization of the organic and inorganic phases in the nanocomposites PA66/sepiolite as shown in Fig. 9. The sepiolite rods are placed perpendicular to the PA66 lamellae through hydrogen bonds without modifying the polymer chains, breaking H bonds between adjacent lamellae, but creating new ones. The sepiolite and the PA66 are arranged as a reticulated semicrystalline structure. In general, the higher sepiolite content, the more reticulated nanocomposite. Therefore, the chemical bonds taking place in the polyamide/sepiolite nanocomposites are similar to those in the polyamide/montmorillonite systems even though the crystallographic arrangement between the organic and inorganic phases is substantially different.

## CONCLUSIONS

PA66 nanocomposites were manufactured using sepiolite as filler at different clay loading. Samples with the lowest percentage of reinforcing agent behave as ductile plastics with a large plastic deformation. The increasing percentage of sepiolite induces an embrittlement of the material, and enhances Young's modulus and tensile strength. However, the enhancement of the mechanical properties is lower than that obtained for nanocomposites manufactured with other clay fillers. XRD analyses reveal a higher orientation of PA66 crystals in the nanocomposites at increasing filler content. It can be inferred from XRD and vibrational spectroscopy analyses that the clay

interrupts the lamellar superstructure of the PA66, so that the sepiolite fibers also trigger higher order degree between adjacent lamellae in the nanocomposites. Contrary to montmorillonite, DSC data suggest that the presence of sepiolite does not favor the nucleation of PA66 crystals as the fibers between the lamellae hinder the nucleation of new PA66 crystals. The behavior of the PA66/sepiolite nanocomposites can be explained as the sepiolite and the PA66 lamellae bond forming a reticulated semicrystalline structure, without affecting the polymer chains.

## ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Research Groups RNM-325, TEP-138 (CICE, JA, Spain) and project CGL2011-25906 (MEC, Spain). The authors thank "Centro de Instrumentación Científico Técnica" (University of Jaén, Spain), "Centro de Instrumentación Científica" (University of Granada, Spain), and the technicians for data collection.

## REFERENCES

1. A. Okada, M. Kawasumi, and T. Kurauchi, *Polym. Prepr.*, **28**, 447 (1987).
2. K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**, 1970 (2012).
3. P.M. Gyoo, S. Venkataramani, and S.C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1711 (2006).
4. D. García-López, J.F. Fernández, J.C. Merino, and J.M. Pastor, *Compos. Part B-Eng.*, **45**, 459 (2013).
5. L.B. de Paiva, A.R. Morales, and F.R. Valenzuela Díaz, *Appl. Clay Sci.*, **42**(1-2), 8 (2008).
6. J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian, and M. Šlouf, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3752 (2008).

7. N. Sibold, C. Dufour, F. Gourbilleau, M.N. Metzner, C. Lagrève, L. Le Pluart, P.J. Madec, and T.N. Pham, *Appl. Clay. Sci.*, **38**(1-2), 130 (2007).
8. X. Liu and Q.Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 180 (2002).
9. Y. Yu, S. Qi, J. Zhan, Z. Wu, X. Yang, and D. Wu, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1593 (2011).
10. H. Chen, H. Lu, Y. Zhou, M. Zheng, C. Ke, and D. Zeng, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 242 (2012).
11. S. Xie, S. Zhang, F. Wang, M. Yang, R. Séguéla, and J.M. Lefebvre, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2334 (2007).
12. B.F. Jones and E. Galán, S.W. Bailey, Ed., *Rev. Miner.*, **19**, 631 (1988).
13. M. Suárez and E. García-Romero, in *Developments in Clay Science*, Galan and Singer, Eds., vol. 3, 33 (2011).
14. C.W. Bunn and E.V. Garner, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **189**(1016), 39 (1947).
15. S. Dasgupta, W.B. Hammond, and W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12291 (1996).
16. S.S. Lee and P.J. Phillips, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1933 (2007).
17. X. Liu, Q. Wu, and L.A. Berglund, *Polymer*, **43**(18), 4967 (2002).
18. A. B. Rodríguez-Navarro, *J. Appl. Crystallogr.*, **39**, 905 (2006).
19. E. Bilotti, R. Zhang, H. Deng, F. Quero, H.R. Fischer, and T. Peijs, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2587 (2009).
20. M. Mert and U. Yilmazer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3890 (2008).
21. E.M. Araújo, K.D. Araujo, R.A. Paz, T.R. Gouveia, R. Barbosa, and E.N. Ito, *J. Nanomater.*, 136856 (2009).
22. W.D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté SA, Barcelona, España (1998).
23. F. Chavarria and D.R. Paul, *Polymer*, **45**, 8501 (2004).
24. X. Yang, Q. Li, Z. Chen, H. Han, and H. Jing, *J. Compos. Mater.*, **43**, 2785 (2009).
25. A. Yebra-Rodríguez, P. Alvarez-Lloret, A.B. Rodríguez-Navarro, J.D. Martín-Ramos, and C. Cardell, *Mater. Lett.*, **63**, 1159 (2009).
26. N. Vasanthan, N.S. Murthy, and R.G. Bray, *Macromolecules*, **31**, 8433 (1998).
27. X. Kang, S. He, C. Zhu, L.W.L. Lü, and J.Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**(3), 756 (2005).
28. L. Song, Y. Hu, Q. He, and F. You, *J. Fire. Sci.*, **26**(6), 475 (2008).
29. N.S. Murthy, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, **44**, 1763 (2006).
30. N. Vasanthan, *J. Chem. Educ.*, **89**, 387 (2012).
31. F. Hassouna, A. Laachachi, D. Chapron, Y.E. El Mouedden, V. Toniazzo, and D. Ruch, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 2040 (2011).

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

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

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

## INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras sometidas a estudio,

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

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

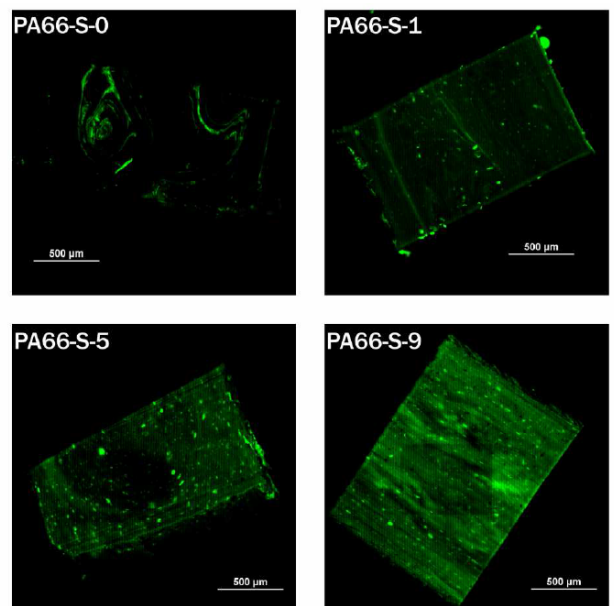


fig 1. Fotografías de microscopio confocal de los nanocomposites donde se aprecia el carácter fluorescente de la sepiolita.

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

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

resumen SEM 2014

\* corresponding author: cfernand@ujaen.es

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

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

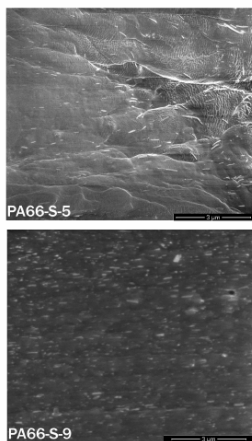


fig 2. Imágenes de SEM para las muestras PA66-S-5 y PA66-S-9.

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

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

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

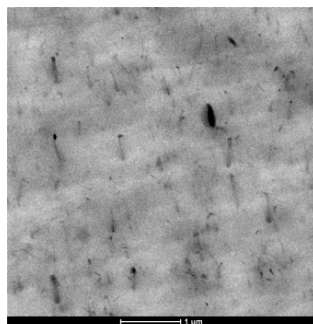


fig 3. Imagen de TEM para la muestra PA66-S-5.

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

#### CONCLUSIONES

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

#### AGRADECIMIENTOS

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

#### REFERENCIAS

- Fernández-Barranco, C., Yebrá-Rodríguez, A., La Rubia García, M.D. & Jiménez-Millán, J. (2013). Organización cristalográfica de nanocomposites sepiolita/poliamida66. Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas. En homenaje al profesor José M. Serratosa. Libro de resúmenes p.23
- Fernández-Barranco, C., Yebrá-Rodríguez, A., La Rubia-García, M.D., Navas-Martos, F.J. & Álvarez-Lloret, P. Mechanical and crystallographic properties of injection molded polyamide 6,6/sepiolite nanocomposites with different clay loading. En revision.
- Okada, A., Kawasumi, M. & Kurauchi, T. (1987): Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid. Polym. Prepr., 28, 447-448.
- Vasanthan, N. (2012): Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. J. Chem. Educ., 89, 387-390.
- Yebrá-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Ramos, J.D., Cardell, C., (2009): Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites. Mater. Lett., 63, 1159-1161.
- Yebrá-Rodríguez, A., Álvarez-Lloret, P., Yebrá, A., Cardell, C., Rodríguez-Navarro, A.B., (2011). Influence of processing conditions on the crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. Appl. Clay. Sci., 51(4), 414-418.

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

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

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

## INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

## MATERIALES Y MÉTODOS

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

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

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

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

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

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

Comunicación

\*corresponding author: cfernand@ujaen.es

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

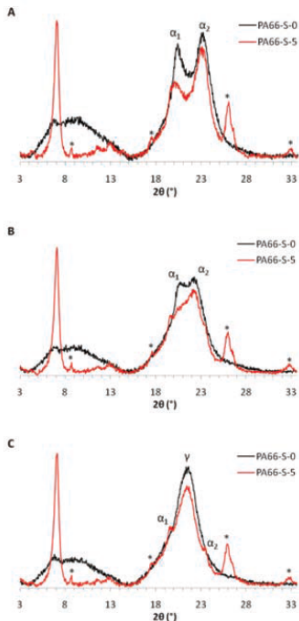


Fig. 1. Patrones de DRX de PA66 pura (PA66-S-0) y nanocomposite sepiolita/PA66 (PA66-S-5) a 30°C (A), 120°C (B) y 240°C (C). Los picos señalados con un asterisco han sido atribuidos a la propia estructura del nanocomposite

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

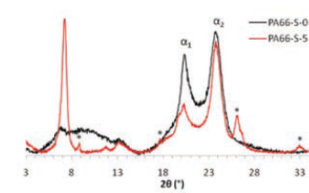


Fig. 2. Patrones de DRX de PA66 pura (PA66-S-0) y nanocomposite sepiolita/PA66 (PA66-S-5) tras el enfriamiento. Los picos señalados con un asterisco corresponden a la propia estructura del material híbrido.

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

### CONCLUSIONES

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

### AGRADECIMIENTOS

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

### REFERENCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# Envejecimiento Térmico de Nanocomposites Sepiolita/ Poliamida66

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

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

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

## INTRODUCCIÓN

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

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

## MATERIALES Y MÉTODOS

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

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

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

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

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

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

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

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

**palabras clave:** sepiolita, nanocomposites, envejecimiento.

**keywords:** sepiolite, nanocomposites, ageing.

resumen SEM 2013

\* corresponding author: cfernand@ujaen.es

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

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

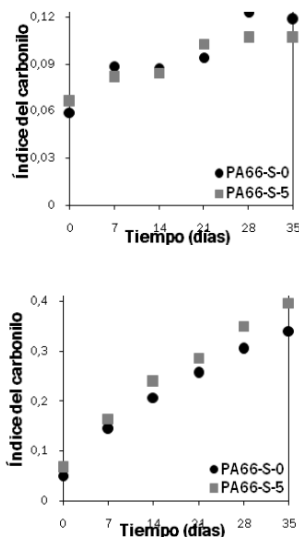


fig.1. Índice del carbonilo para las muestras envejecidas a 110 °C (arriba) y 150 °C (abajo).

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

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

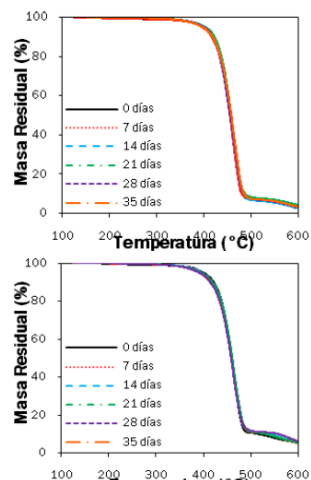


fig.2. Curvas de análisis termogravimétrico bajo flujo de nitrógeno de PA66-S-0 (arriba) y PA66-S-5 (abajo) envejecidas a 150 °C.

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

## CONCLUSIONES

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

## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

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

## Técnicas de análisis para el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica

Cristina Fernández-Barranco<sup>1</sup>, M. Dolores La Rubia García<sup>1</sup>, África Yebra-Rodríguez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén.

<sup>2</sup>Departamento de Geología. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén.

[cfb00002@estudiante.ujaen.es](mailto:cfb00002@estudiante.ujaen.es)

### Resumen

Este artículo trata de dar una visión general sobre qué son, cómo se obtienen y cómo se pueden estudiar de forma más efectiva, los nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzo inorgánico. Así, se hará una breve descripción y clasificación de los mismos teniendo en cuenta que a la hora de fabricarlos en un laboratorio se deben de conocer perfectamente los materiales de partida (tanto el polímero como el refuerzo) y de este modo encontrar el proceso óptimo, con el cual se obtenga la mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz. Una vez definido el proceso de fabricación más efectivo, hay que estudiar el nanocompuesto y obtener de él la mayor información posible, con la cual se pueda explicar el por qué de la variación de propiedades, entre los materiales por separado y combinados formando un nanocompuesto. Por ello, se seleccionan y citan algunos de los ensayos más destacables para estudiar este tipo de materiales desde el punto de vista de su comportamiento mecánico, de su estabilidad térmica y, finalmente, de su modificación de propiedades cristalográficas, para poder compararlos con los polímeros vírgenes utilizados como matriz.

### INTRODUCCIÓN

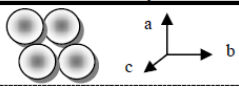


La nanotecnología aparece alrededor de 1860 con los primeros estudios sobre partículas coloidales, las cuales presentan un tamaño que oscila entre uno y mil nanómetros. Así, los científicos empezaron a estudiar materiales en el rango de los nanómetros. Pero fue hace unos 80 años cuando los investigadores empezaron a interesarse por la nanoescala, pues intuían que en ella estaba el por qué del comportamiento y de las propiedades de la escala real. Además, se predecía que las propiedades de los materiales a los que se les introducían nanopartículas diferían bastante de las de los materiales vírgenes. Los estudios se centraban, principalmente, en introducir nanopartículas a modo de refuerzo en diferentes matrices y observar su comportamiento. En consecuencia, la preparación y estudio de las nanopartículas y de los nanocompuestos comenzó a ser un área muy activa de investigación (Ke y Stroeve, 2005, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier), pues se mejoraban propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas haciéndolos así muy versátiles. El mejor ejemplo de estos materiales se encuentra en la industria automovilística; fue Toyota en 1980 el que patentó su híbrido de matriz polimérica con refuerzo inorgánico, la poliamida 6-montmorillonita (Okada et al., 1987, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 28: 447-448), material que sigue siendo aún utilizado en sus diseños.

El mayor problema que presentan este tipo de materiales compuestos es conseguir una óptima dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, ya que según la dispersión hallada en el híbrido la morfología variará y con ello, sus propiedades. Los nanocompuestos de matriz polimérica y refuerzo inorgánico se clasifican en los siguientes grupos:

- Una dimensión nanométrica, 1ND: en los nanocompuestos 1ND las nanopartículas presentan morfología fibrosa.
- Dos dimensiones nanométricas, 2ND: en los nanocompuestos 2ND las nanopartículas presentan una morfología laminar.
- Tres dimensiones nanométricas, 3ND: en los nanocompuestos 3ND las nanopartículas presentan una morfología esférica. (Ke y Stroevé, 2005, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier).

De forma representativa, estos tres grupos se recogen en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Definición de las nanopartículas usadas como refuerzo en función del número de dimensiones nanométricas en su morfología. (Modificada de Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006, *Handbook of Clay Science. Chapter 10.3: Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposite*. Elsevier).

Dimensión	Tamaño	Morfología	Ejemplos
3ND	a,b,c: 1-100nm		Partículas de sílice Carbono Fullerenos Alófanos
2ND	a,b: 1-100nm c > 100nm		Nanocables metálicos (hilos) Nanofibras (sepiolita) Nanotubos(carbono)
1ND	a,b > 100nm c: 1-100nm		Esmectitas y caolinitas Hidróxidos de doble capa (LDH)

Esta clasificación se usa para describir cómo se colocan las nanopartículas, aunque la morfología de las mismas dentro del nanocompuesto pueda ser ordenada, al azar o formando agregados. Del mismo modo, la distribución variará pudiendo ser homogénea, heterogénea o agregada. Todo esto ha de tenerse en cuenta cuando se diseña un nanocompuesto, pues la distribución espacial y por tanto las propiedades técnicas dependerán en gran medida de ello. (Ke y Stroevé, 2005; *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier).

## OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Las formas más comunes de procesar materiales poliméricos termoplásticos aptos para la obtención de nanocompuestos de matriz polimérica, como el polipropileno(PP), la poliamida(PA) o el politereftalato de etileno (PET), son la extrusión y la inyección, ya que en ambos procesos se alcanzan temperaturas suficientes como para fundir el polímero y que éste adquiera la forma de un molde (inyección) o la forma de un cabezal (extrusión) (Gomez Antón y Gil Bercero, 1998, *Los plásticos y el tratamiento de sus residuos*. Aula abierta.). Para producir nanocompuestos a partir de termoplásticos y materiales inorgánicos, como sales o arcillas, la matriz se extrusiona a una temperatura y velocidad de husillo dada, donde se obtengan las fases cristalinas más estables. De este proceso se obtiene una granza homogénea que se inyecta en moldes de placas de diferentes tamaños y espesores o en forma de probetas normalizadas, de acuerdo con el posterior uso o tratamiento al que será sometido el material.

La optimización de los parámetros de extrusión (como la temperatura, la velocidad del husillo y de la alimentación, etc.) es de vital importancia para conseguir en el nanocompuesto una exfoliación adecuada de las nanopartículas en la matriz que mejore las propiedades, tal y como se pretende; pues se persigue comparar el material polimérico virgen, que forma la matriz, con el nanocompuesto, para así averiguar qué propiedades se mejoran. (Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006, *Handbook of Clay Science. Chapter 10.3: Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposite*. Elsevier). Según algunos autores se debe adicionar a la matriz una cantidad inferior al 10% en peso de nanopartículas inorgánicas, y a poder ser en torno al 5%. (Choudalakis y Gotsis, 2009, *Eur. Polym. J.*, 45:967-984 y Rao y Pochan, 2007, *Macromolecules*, 40:290-296) Esta cantidad debe de ser suficiente para mejorar o dar lugar a nuevas propiedades sin sacrificar las propiedades de origen del polímero.

## TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Es aconsejable realizar los análisis a una misma tirada de extrusión e inyección, es decir, una granza de nanocompuesto será inyectada en probetas específicas, las cuales se verán sometidas a todos y cada uno de los análisis escogidos. En los casos que sea posible se realizarán todos los ensayos a una única probeta, comenzando por los ensayos no destructivos.

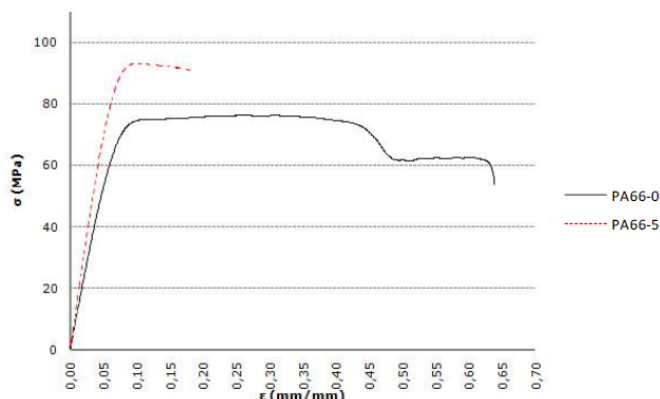
### *Ensayos de comportamiento mecánico*

Todo material sintetizado en un laboratorio ha de tener una posterior aplicación industrial. Para hacer óptimo un nanocompuesto de matriz polimérica y refuerzo inorgánico para un uso concreto, éste debe cumplir una serie de expectativas, que en conjunto hagan que el material sea el más idóneo para dicha aplicación. De este modo, en un laboratorio de propiedades mecánicas se podrá someter el nanocompuesto a multitud de ensayos normalizados, para hacer las comprobaciones pertinentes. Estos ensayos, mayoritariamente destructivos buscan el objetivo de conocer cómo se comporta el material bajo esfuerzos externos de diferente naturaleza (cargas longitudinales, transversales, de torsión, etc.). Entre todos los ensayos de carácter mecánico que existen (de tracción, de torsión, a compresión, a fatiga, de dureza, etc.) es el ensayo de tracción del que se obtiene más y mejor información, ya que con los datos que aporta se puede caracterizar mecánicamente un material; además es un método rápido y sencillo de implementar (Beer, Johnston y DeWolf, 2001. *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill).

En el ensayo de tracción la probeta se somete a una carga axial de valor ascendente con el objetivo de alargarla hasta su rotura. El registro de los datos de fuerzas aplicadas y alargamientos registrados permite obtener la curva esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ), teniendo en cuenta la sección inicial de la probeta a ensayar. De la misma se obtendrán parámetros como la resistencia a la tracción, la tensión y deformación en el punto de fluencia, el límite elástico, la estricción, la elongación máxima y el módulo de Young entre otros, que permiten caracterizar mecánicamente el material. (UNE-EN ISO 527-1, UNE-EN ISO 527-2 y Beer, Johnston y DeWolf, 2001, *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill).

Un ejemplo de la información que se puede obtener a partir de este ensayo, se observa en la **Figura 1**, en donde se representan las gráficas  $\sigma$ - $\epsilon$  de dos muestras. Una de ellas corresponde a un polímero virgen, poliamida 66, (PA66-0) y

la otra a un nanocompuesto de matriz polimérica, de poliamida 66, con un 5% de refuerzo de nanopartículas de arcilla (PA66-5).



**Figura 1.** Gráficas  $\sigma$ - $\epsilon$  para poliamida virgen y reforzada a partir de un ensayo de tracción normalizado (Máquina de Ensayos Universal MTS Insight™).

En la **Figura 1**, se puede observar que para ambas muestras las gráficas son muy diferentes, pues una presenta una tendencia típica de materiales dúctiles (PA66-0), mientras que la otra tiene un comportamiento más frágil (PA66-5). La muestra de comportamiento dúctil, PA66-0, presenta una gran deformación comparada con la PA66-5, antes de llegar a la rotura. Por el contrario, la muestra PA66-5 tiene una tendencia más frágil, dado que rompe sin apenas sufrir deformación comparada con la PA66-0, pero presentando una mayor resistencia a la tracción. Con este ejemplo, se puede ver como las nanopartículas han influido en el comportamiento mecánico del plástico haciendo que disminuya su fluencia y aumente su resistencia.

Tras realizar los ensayos de tracción a las probetas, un estudio de la zona de fractura de estos materiales mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) aportaría gran cantidad de información complementaria a la obtenida previamente en el análisis. Debido a que son materiales compuestos y dado que las nanopartículas pueden presentar cierta aleatoriedad de dispersión en la matriz, la sección de rotura puede no ser homogénea y aunque los valores obtenidos del ensayo sean típicos de roturas dúctiles o frágiles, la microscopía nos ayudará a descifrar si la suposición de rotura dúctil o frágil elegida es la correcta. (Díaz, Landa y Otero-Díaz, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 11: Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM)*. CSIC. y Beer, Johnston y DeWolf, 2001. *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill).

#### Análisis de estabilidad térmica

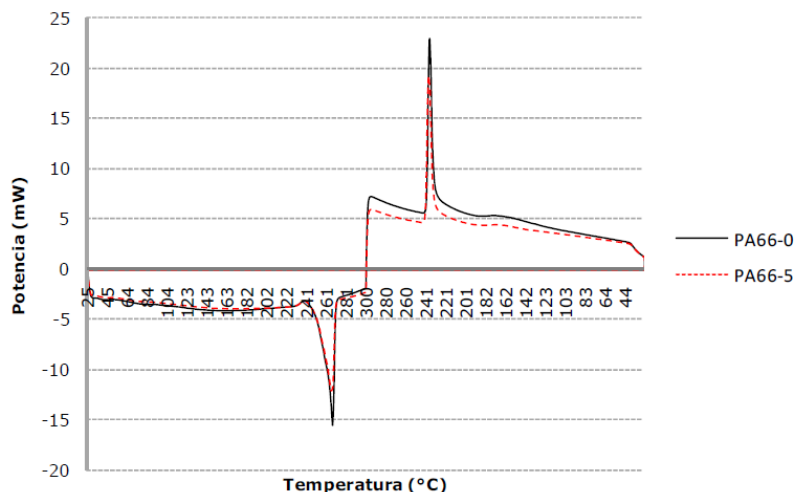
Para conocer la estabilidad térmica que presenta una sustancia hay que someterla a un análisis térmico. En éste, se le medirá a la muestra una propiedad física determinada en función de la variación de temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Así, este tipo de técnicas se

convierten en una estrategia importante en el ámbito de la investigación de nanocompuestos, debido al tipo de información que aportan. Son muchas las técnicas térmicas empleadas en la investigación de materiales, pero al trabajar con nanocompuestos, en los que lo interesante es averiguar la dispersión, el cambio de fases producido (si éste fuera polimórfico) o, simplemente, la variación de propiedades existente entre los materiales con y sin refuerzo, la búsqueda de propiedades térmicas se puede reducir a dos análisis, que aportan gran cantidad de información: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico gravimétrico o termogravimetría (TGA) (Sastre y Ferreira, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico*. CSIC).

Ambos análisis requieren unos preparativos previos. La cantidad de muestra necesaria para estos ensayos destructivos oscila entre los 15 y los 25 miligramos, aunque en todos los casos se deberá pesar, aproximadamente, la misma cantidad. La selección de los portamuestras también es un factor importante a tener en cuenta, ya que dependiendo de la matriz seleccionada el equipo alcanzará una u otra temperatura: un valor superior a la de fusión del material. Por ser, en la mayor parte, materiales de bajo punto de fusión, las cápsulas utilizadas podrán ser de aluminio. En los casos que sea posible, los nanocompuestos deben ser analizados antes y después de ser inyectados. Es decir, realizar un análisis a la granza y otro al nanocompuesto inyectado en cualquiera de las formas que se citan anteriormente. De este modo, se podrá comprobar si existe variabilidad térmica antes y después de la inyección, obteniendo la influencia de la inyección en la estabilidad térmica del material.

En cuanto al análisis de DSC se puede decir que la muestra debe presentarse lo más compactada posible, en un único trozo a poder ser; ya que en este ensayo se puede obtener información sobre la cristalinidad y los cambios de fase y éstos pueden ser alterados si la muestra se encuentra troceada. El rango de temperaturas al que se verá sometida la muestra será ascendente hasta un límite superior, determinado previamente, en el cual empezará a descender la temperatura hasta la inicial, obteniéndose información del calentamiento y del enfriamiento. También quedará definida en el método la velocidad (constante) requerida en ambos procesos. Este ensayo se basa en comparar la muestra con una referencia, generalmente una cápsula vacía, y recoger las diferencias entre la muestra y el vacío. Estas diferencias serán los procesos exotérmicos o endotérmicos que se producen en el nanocompuesto. Todos ellos quedarán registrados en un termograma, una gráfica en la que el eje de ordenadas será la potencia suministrada y el eje de abscisas será la temperatura o el tiempo, según se desee. Los procesos endotérmicos, en los que se absorbe calor, aparecen como un mínimo en el gráfico y dan información, por ejemplo, de un cambio de fase. Por el contrario, los procesos exotérmicos, en los que se desprende calor, aparecen como un máximo en la gráfica y aportan información sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , una característica esencial de los polímeros) y los cambios de fases cristalinas producidos en la muestra a lo largo de todo el ensayo, entre otros procesos. Estos dos últimos parámetros son muy útiles para comparar los materiales con y sin refuerzo; por ejemplo, obteniendo cómo se modifica la  $T_g$  al reforzar el material con nanopartículas inorgánicas. (Sastre y Ferreira, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico*. CSIC. y Yebra-Rodríguez et al., 2009, *Mater. Lett.* 63: 1159-1161).

En la **Figura 2** se pueden observar los termogramas procedentes del análisis DSC de dos muestras poliméricas: una de poliamida 66 virgen (PA66-0) y otra de poliamida 66 con un 5% en peso de nanopartículas de arcilla (PA66-5).



**Figura 2.** Termogramas potencia-temperatura para diferentes nanocompuestos (DSC 822e, Mettler Toledo).

El cambio de fase del material se produce de forma endotérmica a unos 260°C en la etapa del calentamiento. Además en este punto la muestra PA66-0 presenta un carácter más endotérmico que la PA66-5, es decir, su proceso desprende más calor. Otro pico significativo aparece a una temperatura aproximada de 230°C en la etapa del enfriamiento. Es en este punto donde se produce la recristalización del material (proceso exotérmico). Se puede predecir que las nanopartículas de arcilla producen que la recristalización del polímero sea menos exotérmica cuando éste se encuentra en forma de matriz polimérica en un nanocompuesto.

Para el análisis TGA la muestra debe presentarse lo más troceada posible, ya que lo que se determina en este ensayo es la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura, por lo tanto estar más triturada favorece el proceso. A diferencia del DSC, lo interesante de este ensayo es únicamente el calentamiento, también a velocidad controlada, pues el nanocompuesto se elevará a una temperatura tal que la descomposición del mismo sea completa. La velocidad de calentamiento en este tipo de ensayos es muy importante, todas las muestras deben ser analizadas con la misma velocidad, pues si ésta varía también lo hace la rapidez de la pérdida de masa y, en consecuencia, los ensayos realizados a diferentes muestras no se podrían comparar. Existen varios tipos de análisis térmicos gravimétricos, pero de todos ellos, se ha seleccionado como más interesante el dinámico, en el cual la muestra se calienta en una atmósfera determinada con una rampa de temperatura controlada. La curva obtenida representa la variación de la masa (eje de ordenadas) respecto de la temperatura o del tiempo (eje de abscisas) suministrando información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los intermedios (que puedan formarse durante el análisis) y del residuo final. En la investigación de nanocompuestos es muy interesante conocer la variabilidad de la estabilidad térmica existente entre los polímeros vírgenes y los que contienen refuerzo inorgánico, pues proporciona información acerca de la capacidad del material de mantener sus propiedades, interconectando dos variables: la temperatura y la adicción de nanopartículas,

siempre y cuando el análisis se lleve a cabo en idénticas condiciones. (Sastre y Ferreira, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico*. CSIC).

#### *Análisis de las fases cristalinas*

En la investigación de los nanocompuestos se pueden utilizar muchos tipos de técnicas, además de las citadas anteriormente (mecánicas y térmicas), que estudian diferentes propiedades de la materia. Pero si realmente se desea conocer la organización interna de un material, es necesario conocer sus propiedades cristalográficas. Para esto, las técnicas más importantes son las de difracción de Rayos X, más concretamente la difracción de rayos X usando método de polvo y la termodifracción de Rayos X.

La técnica de difracción de Rayos X proporciona información acerca de la distribución de los planos cristalográficos en una muestra sólida. Por ello los nanocompuestos serán analizados tras ser inyectados en forma de placa, de probeta de tracción, etc. Es necesario obtener la información suficiente de este análisis y saber interpretarla correctamente para determinar la cristalinidad que presenta el nanocompuesto. El mayor problema que presenta esta técnica lo da la propia muestra, ya que las matrices poliméricas de los nanocompuestos suelen ser semicristalinos o incluso amorfos. Este último caso hace la técnica inapropiada para obtener información útil.

En cuanto a la termodifracción de Rayos X, en ésta además de bombardear la muestra con un haz de Rayos X que produzcan una difracción y aparezcan las caras más representativas en un espectro de picos, el nanocompuesto se ve sometido a rampas de calentamiento. De este modo, además de ver las formas cristalinas que presenta el material se puede, a la vez, comprobar cómo varían dichas formas por la acción de la temperatura, algo muy útil sobre todo en materiales polimórficos, como la poliamida, que presenta diferentes fases cristalinas, que cambian en la muestra cuando se eleva su temperatura.

Con ambas técnicas, se podrán analizar nanocompuestos para compararlos con patrones de los plásticos sin refuerzo y averiguar así la variabilidad producida en la cristalinidad de la matriz debido a las nanopartículas introducidas. (Mascarós, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 10: Difracción de Rayos X*. CSIC, Yebra-Rodríguez et al., 2009, *Mater. Lett.* 63: 1159-1161. y Yebra-Rodríguez et al., 2009, *Appl. Clay Sci.* 43: 91-97).



## Participación en congresos

**Congreso:** XXIII Reunión de la Sociedad Española de Arcilla. Septiembre 2014.

**Fecha:** 10-12 de Septiembre de 2014.

**Lugar:** Toledo – España.

**Comunicación Científica (póster):** Degradación Térmica Estática y Dinámica de Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66 (Premiado).

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, Anna E. Koziół, Marek Drewniak, África Yebra-Rodríguez.

**Congreso:** XXXIV Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía. Julio 2014.

**Fecha:** 1-4 de Julio de 2014.

**Lugar:** Granada – España.

**Comunicación Científica (póster):** Estudio de la Distribución Espacial de la Sepiolita en Nanocomposites Poliamida66/Sepiolita.

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco., Anna E. Koziół, Michał Rawski, Krzysztof Skrzypiec, África Yebra-Rodríguez.

**Congreso:** Homenaje al Catedrático de Mineralogía y Cristalografía Dr. Emilio Galán Huertos. Sevilla 2014.

**Fecha:** 16-17 de Enero de 2014.

**Lugar:** Sevilla – España.

**Comunicación Científica (póster):** Termodifracción de Rayos X para el Estudio de la Estabilidad Térmica de Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66.

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, Anna E. Koziół, Marek Drewniak, África Yebra-Rodríguez.

**Congreso:** Jornada Doctoral 2013. I Reunión de Investigadores en Formación de la Universidad de Jaén.

**Fecha:** 29 de Noviembre de 2013.

**Lugar:** Jaén – España.

**Comunicación Científica (póster):** Sepiolita como Agente de Refuerzo en Nanocomposites Fabricados a partir de una Matriz de Poliamida66.

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, África Yebra-Rodríguez, M. Dolores La Rubia García y Juan Jiménez-Millán.

**Congreso:** Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas. En memoria del profesor José María Serratosa. Madrid 2013.

**Fecha:** 15 de Noviembre de 2013.

**Lugar:** Madrid – España.

**Comunicación Científica (póster):** Organización Cristalográfica de Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66.

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, África Yebra-Rodríguez, M. Dolores La Rubia García y Juan Jiménez-Millán.

**Congreso:** Goldschmidt 2013.

**Fecha:** 25-30 de Agosto de 2013.

**Lugar:** Florencia - Italia.

**Comunicación Científica (ponencia):** Thermal Ageing of Sepiolite/Polyamide6,6 Nanocomposites.

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, África Yebra-Rodríguez, M. Dolores La Rubia García y Juan Jiménez-Millán.

**Congreso:** XXXIII Reunión Científica de la Sociedad Español de Mineralogía. Junio 2013.

**Fecha:** 24-28 de Junio 2013.

**Lugar:** Caravaca de la Cruz – Murcia - España.

**Comunicación Científica (ponencia):** Envejecimiento Térmico de Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66 (premiado).

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, África Yebra-Rodríguez, M. Dolores La Rubia García y Juan Jiménez-Millán.

---

**Congreso:** III Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Abril 2013.

**Fecha:** 9-10 de Abril de 2013

**Lugar:** Córdoba - España.

**Comunicación Científica (ponencia):** Fabricación de Nanocomposites Poliamida/Arcilla y su Comportamiento Técnico tras la Degradación.

**Autora:** Cristina Fernández-Barranco.

**Congreso:** I Jornadas Científicas del Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de la Tierra. Noviembre 2012.

**Fecha:** 9 de Noviembre de 2012.

**Lugar:** Jaén - España.

**Comunicación científica (ponencia):** Industrial Applications of Clay Minerals.

**Autores:** África Yebra-Rodríguez, Cristina Fernández-Barranco y Juan Jiménez-Millán.

**Congreso:** European Mineralogical Conference 2012.

**Fecha:** 2-6 de Septiembre de 2012.

**Lugar:** Frankfurt - Alemania.

**Comunicación científica (póster):** Crystallographic Arrangement of Clay/Polymer Nanocomposites

**Autores:** África Yebra-Rodríguez, Cristina Fernández-Barranco, M. Dolores La Rubia-García y Pedro Álvarez-Lloret.

**Congreso:** World Forum on Advanced Materials, POLYCHAR 20. March 2012.

**Fecha:** 26-30 de Marzo de 2012.

**Lugar:** Dubrovnik – Croacia.

**Comunicación científica (póster):** Mechanical Properties of Injection Molded Polyamide-66/Sepiolite Nanocomposites with Different Clay Loading.

**Autores:** Cristina Fernández-Barranco, África Yebra-Rodríguez, M. Dolores La Rubia-García y Pedro Álvarez-Lloret.