

PREPARACION DE NANOCOMPOSITES DE POLIAMIDA

Valea, A.; Miguez, J.C.; Mondragón, I.; González, M.L.

Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente de Univ. País Vasco-EHU
Escuela Univ. Ingeniería Técnica Industrial (Plaza La Casilla,3)(48012-BILBAO)
e-mail: iapvapea@lg.ehu.es

RESUMEN

Se han preparado nanocomposites de PA6- arcilla organofilizada por el procedimiento de mezclado directo en fundido utilizando una extrusora de doble husillo convencional y una extrusora monohusillo. Se han medido las propiedades mecánicas y se ha analizado la morfología de los nanocomposites comparándola con composites similares hechos por polimerización "in situ". La organoarcilla parece que se exfolia bien y se dispersa adecuadamente cuando el mezclado se lleva a cabo en la extrusora de doble husillo, aunque el mezclado en la extrusora monohusillo no es capaz de producir el mismo resultado. Las propiedades mecánicas de los nanocomposites así preparados mejoran considerablemente, excepto que se observa una disminución en la ductilidad, con respecto a los materiales composites convencionales obtenidos a partir de refuerzos del tipo fibra de vidrio.

ABSTRACT

PA6 –organoclay nanocomposites were prepared via direct melt compounding using a conventional twin screw extruder. The mechanical properties and morphology of these nanocomposites were determined and compared to similar materials made by an "in situ" polymerization process. The organoclay was well exfoliated into the PA6 matrix when compounded with the twin screw extruder, but the use of a single screw extruder was far less effective. The mechanical properties of the organoclay nanocomposites were increased, with a little decrease in ductility and showed much greater values than conventional glass fiber composites.

PALABRAS CLAVE: nanocomposites; poliamidas; propiedades termomecánicas

1. INTRODUCCION

En los últimos 50 años se han venido incorporando una gran cantidad de materiales inorgánicos, tales como fibra de vidrio, talco, sílice y arcillas minerales para mejorar la rigidez y resistencia de los polímeros dando lugar a los llamados materiales composites. La magnitud de la mejora depende de muchos factores, incluyendo la relación de forma del refuerzo, su grado de dispersión y orientación en la matriz y la adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo o carga.

Generalmente los materiales inorgánicos no tienen una buena interacción con los polímeros orgánicos y por eso para alcanzar una buena dispersión y adhesión son necesarios tratamientos superficiales. Los filosilicatos tipo 1:2, tales como montmorillonita, hectorita y saponita han centrado recientemente la atención (1-3) como materiales de refuerzo para polímeros. Tales arcillas presentan una estructura en capas (de aprox. 1 nm de espesor) que cuando se exfolian adecuadamente pueden conducir a hojas (con aprox. 1 μm de dimensión lateral) que adecuadamente dispersadas en matrices poliméricas dan lugar a materiales composites con muy alta rigidez y resistencia.

Para alcanzar una buena interacción con los polímeros orgánicos, los cationes, típicamente Na⁺ (aunque acompañados frecuentemente por Ca²⁺, Mg²⁺ e incluso trivalentes como Fe³⁺ y Al³⁺) presentes en las superficies

de la MMT para balancear las cargas netas negativas de la capa de silicatos de aluminio y magnesio, deben intercambiarse con moléculas orgánicas con un grupo catiónico p.ej. iones de alquilamonio, para producir una organoarcilla (o arcilla organofilizada).

La incorporación de estas organoarcillas en matrices de polímero se conoce desde hace 50 años. En 1950 Carter et al (4) desarrolló organoarcillas con varios grupos "onio" para reforzar elastómeros basados en látex. En 1963 la incorporación de organoarcillas en matrices poliolefinicas fue comunicado por Nahim y Backlund de Union Oil Co (5). Ellos comunicaron composites de organoarcillas con gran resistencia a los disolventes y alta resistencia en tracción por reticulación inducida por irradiación. Sin embargo, ninguno focalizó el estudio hacia las características de la intercalación de la organoarcilla y menos aún sobre la influencia de esta intercalación sobre las potenciales propiedades del composite.

En 1976 Fujiwara y Sakamoto (6) de Unichika Co. Describen el primer híbrido poliamida-organoarcilla con dimensiones de nanocomposite. Una década después, un equipo de investigación de Toyota descubre métodos mejorados para producir nanocomposites de nylon 6-arcilla utilizando polimerización "in situ", similar al proceso de Unichika (7-10). Posteriormente se han comunicado otros tipos de nanocomposites híbridos arcilla-polímero basados en diferentes tipos de resinas.

De acuerdo con Vaia et al (11,12) los nanocomposites pueden obtenerse por intercalación directa del polímero fundido, con lo cual las cadenas poliméricas difunden al interior del espacio entre las capas de arcilla o galerías. Sugieren que esta aproximación puede combinarse con técnicas convencionales de procesamiento de polímero tales como extrusión, para disminuir el tiempo para formar estos híbridos por rotura de los aglomerados de arcilla y para mejorar la uniformidad.

La incorporación de organoarcillas en matrices termoplásticas por mezclado convencional en polímero fundido es una técnica prometedora y puede ser significativamente más económica y sencilla que la polimerización "in situ". Mediante esta técnica se pueden utilizar aparatos convencionales de mezclado, como extrusoras u otras mezcladoras, de acuerdo con las necesidades.

Sin embargo, hay pocos estudios de formación de nanocomposites por mezclado directo en fundido (13) por lo que el conocimiento de cuándo puede o no debe utilizarse es incompleto. En este proceso las características reológicas y termodinámicas de los materiales es muy importante y afecta el grado de exfoliación y las propiedades del composite final (14). En el caso de organoarcillas intercaladas la magnitud de exfoliación parece fuertemente afectada por las condiciones de mezclado. Generalmente el grado de dispersión viene condicionado por la viscosidad de la matriz, velocidad media de cizalla y tiempo medio de residencia, en el proceso de mezclado.

Recientemente se ha descrito la preparación de nanocomposites de nylon-6 por mezclado en fundido y se ha investigado el grado de exfoliación y propiedades mecánicas tratando de correlacionarlas con el tipo de organoarcilla, extrusora y configuración del husillo (15) encontrándose que las propiedades mecánicas del nanocomposite de nylon-6 están afectadas por el grado de exfoliación, que es dependiente de las condiciones de procesamiento y del tratamiento químico de la arcilla.

En este trabajo, primero sobre este sistema que presentamos, estudiaremos algunos resultados individuales, pendiente de correlacionar los resultados con algunos aspectos microestructurales derivados de difracción de rayos X. Se avanzarán fundamentalmente características generales y se describirá la optimización de los parámetros de procesamiento, tales como temperaturas de procesamiento, tiempos de residencia y esfuerzo de cizallado en dos equipos diferentes de extrusión.

2. EXPERIMENTAL

La poliamida 6 utilizada en este trabajo es un material comercialmente disponible que corresponde a un Technyl C-216 natural de GEP, con un $M_n = 29500$ D. Las arcillas fueron suministradas por Southern Clay

Products. La montmorillonita (MMT) de sodio se recibió como un micronizado fino, con tamaño de partícula medio de unas $7\mu\text{m}$, y con una capacidad de intercambio catiónico (CEC) nominal de 95 meq/100 g arcilla.

El proceso de organofilización se realizó mediante intercambio catiónico de la MMT-Na con cloruro de bis(hidroxiethyl) metil octadecilamonio, mediante procedimiento habitual a reflujo. Este proceso de organofilización se utilizó para los estudios iniciales. Después se han seguido con otros tratamientos de organofilización. Se ha preparado también un material reforzado con fibra de vidrio conteniendo una cantidad comparable de refuerzo a partir de un composite comercial de nylon 6/FV = 70/30 (propio del sector de automovil) con fines de comparación de propiedades. Antes de cada etapa de proceso todas las poliamidas se secaron en horno de vacío durante no menos de 16h/80°C para evitar la degradación provocada por la humedad.

Los composites se prepararon por mezclado en fundido utilizando dos extrusoras diferentes. La primera serie de nanocomposites se prepararon utilizando una extrusora de doble husillo co-rotatorio Haake de 30 mm de diámetro, con un espaciado entre husillos de 26 mm y 305 mm de longitud de husillo. La configuración tiene dos discos mezcladores localizados a 35 mm y a 147 mm de la tolva. La temperatura del cilindro fue 240°C en la mayoría de los casos, con velocidad de husillo 180 rpm. El valor medio del tiempo de residencia para la poliamida 6 en estas condiciones es de 5,3 min.

Con fines comparativos, se ha utilizado también una extrusora de husillo simple Standard Davies. Esta máquina se la habilitó un husillo de 25,4 mm de diámetro con dos cabezales de mezclado intensivo (L/D = 1). El mezclado se ha llevado a cabo a 240°C utilizando una velocidad de husillo 40 rpm. El valor medio del tiempo de residencia en esta extrusora para la poliamida 6 en estas condiciones ha sido de 2,35 min.

A la salida de la extrusora se enfría el cordón en baño de agua y se recoge en una pelletizadora Mallincrodt y la granza se la permitió que secase manteniendo el contenido en humedad de equilibrio con la atmósfera. La granza fue inyectada en una huella de doble haltera para obtener probetas normativas de tracción; en una huella Izod y Charpy estandar de 0,318 cm de espesor (ASTM D256) utilizando una prensa de inyección Arberg Allrounder. La temperatura del cilindro se puso en 260°C y la temperatura del molde en 80°C. La presión de inyección fue de 70 bar y la presión de mantenimiento 35 bar.

Las propiedades térmicas estudiadas fueron DSC y TGA, utilizando sendos equipos Mettler. El barrido de

DSC se realizó a 20°C/min en atmósfera de N₂. La muestra primero se calienta a 240°C y se mantiene durante 5 min, para eliminar la historia térmica. Seguidamente se enfría a -50°C a velocidad de 20 °C/min. La T_g se determinó como el punto de inflexión en la región de la transición vítrea sobre el termograma DSC.

La morfología de los nanocomposites de poliamida 6 se comprobó por microscopía electrónica de barrido con un SEM Jeol 5501 y de transmisión con un TEM Phillips EM 301. En este último caso se cortaron secciones ultrafinas (5 nm) a partir de las barretas de impacto, perpendicularmente a la dirección del flujo, bajo condiciones criogénicas, utilizando un microtomo Reichert- Jung Ultracut E.

Todos los especímenes se mantuvieron en desecador sellado bajo vacío durante 24 hr antes de llevar a cabo las medidas de propiedades. Los valores representados han sido las medias previstas por la norma, y en ningún caso menos de 5 medidas.

El ensayo en tracción se realizó con una máquina universal de ensayos Ibertest a velocidad de 1mm/min. El ensayo de impacto se llevó a cabo en un péndulo J.Bot i Riera (7,5 J) o en un péndulo Hoytom (300 J) siguiendo el procedimiento normativo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Exfoliación de las láminas de MMT

A partir de las micrografías SEM de las partículas de la organoarcilla y de las micrografías TEM de los nanocomposites preparados en los dos tipos de extrusoras, se pueden extraer algunas conclusiones. La forma de la partícula del polvo de organoarcilla muestra una estructura parecida a placas, con un diámetro medio de partícula en torno a las 6-7 µm.

Para los composites preparados por extrusión simple, no se alcanza una exfoliación total, probablemente debido a una insuficiente cizalla y a un tiempo de residencia demasiado corto. En este estudio preliminar se observan partículas sin dispersar de organoarcilla y muchas capas de silicato con estructuras tactoides en la vecindad de las partículas de arcilla. Sin embargo, algunas partes de la organoarcilla están localmente bien exfoliadas. Consecuentemente, el producto final es una mezcla de composites con arcilla exfoliada y convencionales. Habrá que estudiar con detenimiento los patrones de X-RD del composite para establecer a partir de las figuras de difracción los espaciados correspondientes a la separación de capas de organoarcilla en la matriz.

Las micrografías TEM del composite de poliamida 6/arcilla preparada en la extrusora de doble husillo

revela que la organoarcilla parece estar bien distribuída (uniformemente) en la matriz de la poliamida 6. Además revela que la organoarcilla está bien exfoliada en la matriz de poliamida 6 y las capas individuales se encuentran bastante alineadas con el eje de flujo. El espesor promedio de las placas de arcilla parecen ser de aprox. 3 nm, mientras que su longitud supera los 100 nm. El espesor deducido de estas micrografías es mayor que el de una sola capa sencilla de la arcilla que debe ser de 1nm aprox.

Hay varias razones para justificar esta discrepancia. Una posibilidad es que las plaquitas de arcilla no estén totalmente exfoliadas. Otra posibilidad es que las plaquitas aparezcan en la imagen mayores que lo que realmente son, debido a una inadecuada focalización del TEM. Una tercera posibilidad es que la dirección del microtomo no sea perfectamente perpendicular a la superficie de las plaquitas y por tanto éstas aparezcan ligeramente inclinadas, y por tanto mas anchas de lo que son realmente. Es necesario profundizar en este asunto para esclarecer estas posibilidades.

3.2.- Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de la poliamida 6 y de varios composites fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis termogravimétrico (TGA).

Las medidas DSC indican que la presencia de la carga de organomontmorillonita no parece afectar la T_g de la matriz de poliamida 6, que aparece a 53,0°C. La temperatura de fusión (T_m) aparece en el DSC para el composite a ligeramente menor temperatura que para el homopolímero de poliamida 6 puro. Esto puede relacionarse con una pequeña reducción en las cristalitas en presencia de la organoarcilla.

Todas las cargas producen un aumento en la temperatura de cristalización (T_c) respecto a la poliamida 6. Para varios grados, las cargas pueden actuar como agentes de nucleación, provocando una mayor velocidad de cristalización que en el caso de la poliamida 6 pura.

De acuerdo con los resultados del TGA, los nanocomposites tienen menor estabilidad que la poliamida 6 pura. Esto, que ya se ha comunicado en la literatura, puede atribuirse a la degradación del alquilamonio del tratamiento dado a la MMT para organofilizarla.

Gilman et al, observó que las propiedades retardantes de llama para los nanocomposites de nylon 6 se mejoraban. En este caso, las capas individuales de arcilla actúan como un aislante y una barrera de transporte frente al oxígeno o para los productos volátiles de la degradación del nylon 6. Por otro lado, Gilman et al no encuentran diferencias en cuanto a la estabilidad térmica en estos materiales.

3.3.-Propiedades mecánicas

Del estudio de las propiedades mecánicas de estos materiales en función de la cantidad de organoarcilla incorporada (realmente determinada por el método convencional en mufla a partir de la muestra finalmente preparada) puede deducirse que para cualquier tipo de organoarcilla incorporada, la resistencia y el módulo aumentan sustancialmente con respecto a la poliamida 6 que constituye la matriz, sin una variación significativa en cuanto a rigidez o resistencia a impacto, medido por ensayos Charpy o Izod estandar.

Los nanocomposites muestran propiedades mecánicas superiores, especialmente en cuanto a módulo, cuando se comparan con los composites convencionales de poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio o con la arcilla MMT sin tratamiento. El alargamiento a rotura para los nanocomposites es aproximadamente igual que el de la poliamida 6 pura, mientras que para los composites convencionales, como es conocido, disminuye de una manera muy importante. El alargamiento a rotura para los nanocomposites está fuertemente influenciado por la velocidad con que se ejecuta el ensayo, como en el caso de la poliamida 6 pura. Por otro lado, la velocidad de alargamiento tiene un pequeño efecto sobre el alargamiento total a rotura de los composites con fibra de vidrio.

Debería notarse que el composite de poliamida 6 con MMT-Na sin tratar (sin organofilizar) muestra una resistencia y módulo ligeramente mayor que la poliamida 6. Esto es bastante diferente a los resultados de otros investigadores que concluyen que los compuestos con arcillas sin tratar de poliamida 6 son inferiores a la poliamida 6 pura en términos de algunas propiedades mecánicas.

Hay una interesante sinergia sobre la resistencia en tracción y módulo elástico cuando se emplea nanocomposite exfoliado como matriz para un composite convencional reforzado con fibra de vidrio.

En cuanto a la resistencia a impacto a temperatura ambiente, puede estimarse que son similares a los de la matriz de poliamida 6 pura, por lo que no se sacrifica esta propiedad al aumentar la resistencia y el módulo, como frecuentemente sucede en los composites convencionales.

3.4.- Efecto del contenido en organoarcilla

Se han medido las propiedades de impacto y en tracción para evaluar el efecto reforzante de la organoarcilla. Las características mas interesantes son que la resistencia y la rigidez mejoran notablemente a medida que aumenta la cantidad de organoarcilla. Por otro lado, la resistencia a impacto y el alargamiento total a rotura se mantienen en valores de la matriz poliamida 6 pura, hasta al menos aproximadamente 5% wt. y luego parecen disminuir,

aunque el establecimiento de estos límites precisan de trabajo posterior para una mejor definición.

3.5.- Efecto del procesado

El efecto del tipo de mezclador y los parámetros de procesado sobre las propiedades mecánicas de los nanocomposites son factores de extraordinaria importancia. No obstante hay que reconocer la dificultad de saber cuáles son las variables a estudiar y los efectos de sinergia o antagonismo que con seguridad se presentan.

En el caso de nanocomposites formados en una extrusora de husillo simple creemos que no se obtiene una exfoliación extensiva de las plaquitas de arcilla. Incluso después de un segundo paso a través de la extrusora los tactoides sin dispersar se pueden ver con una lupa.

Por otro lado, el módulo y la resistencia en tracción de la organoarcilla producido en una segunda pasada mejora ligeramente, mientras que el alargamiento total a rotura y la resistencia a impacto del composite no mejoran por esta segunda pasada por la extrusora.

Aunque requiere un estudio mas profundo, parece que las propiedades finales del nanocomposite son casi independientes de la temperatura del cilindro de la extrusora, en el rango típico de condiciones de procesado para una poliamida 6 (aprox. 230- 280°C). Las propiedades mecánicas mejoran ligeramente aumentando la velocidad de rotación del husillo o bien haciendo una segunda pasada a través de la extrusora. Por tanto, deben optimizarse las condiciones de procesado para lograr una mayor exfoliación de las plaquitas de arcilla.

Parece claro que es necesario un tiempo de residencia suficientemente largo y una adecuada historia de cizalla para mejorar la delaminación de la arcilla. De acuerdo con Lan y Pinnavaia las arcillas exfoliadas en los nanocomposites presentan mejores características mecánicas que sus análogas arcillas intercaladas.

Para finalizar, quisiéramos hacer una reflexión sobre las características de los nanocomposites que se encuentran reflejados en la bibliografía, que en ocasiones conducen a resultados y conclusiones aparentemente opuestos. Es difícil hacer comparaciones de valores absolutos de materiales hechos en diferentes laboratorios. Puede ocurrir que los tipos de refuerzos (arcillas) no sean exactamente iguales en origen; puede ocurrir que el tratamiento de organofilización no sea igual e incluso que la forma de proceder sea diferente, aún siendo exactamente iguales los precursores. En cualquier caso conducirá a resultados diferentes y en ocasiones antagónicos. Esto sucede en cualquier rama de la ciencia en sus inicios.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado nanocomposites de poliamida 6 por mezclado en fundido utilizando una extrusora de doble husillo co-rotatorio y comparados los composites con otros procesados en extrusora monohusillo. También se comparan con otros composites que contienen como refuerzo fibra de vidrio y también arcilla sin tratar. La microscopía TEM y SEM indican que las organoarcillas estaban bien dispersadas en la matriz de poliamida 6 y las propiedades mecánicas de estos materiales están conformes con los nanocomposites formados por polimerización "in situ".

El procesado en fundido utilizando extrusora de husillo simple no logra dar niveles semejantes de dispersión o exfoliación.

Un elevado grado de exfoliación por procesado en fundido parece exigir un tiempo de residencia adecuado en la extrusora y una historia de cizalla apropiada.

Mientras que los nanocomposites bien exfoliados muestran mejora continua en resistencia y módulo con respecto a los valores de estas propiedades que presenta la matriz de poliamida 6 a medida que aumenta la cantidad de organoarcilla incorporada, también parece que hay una pérdida de ductilidad mas allá de cierta cantidad de carga mineral (aspecto que deberá seguir estudiándose).

El tipo de organofilización y la velocidad de ensayo parece tener un efecto significativo sobre la ductilidad. Ambos aspectos serán estudiados en el futuro. La adición de organoarcilla a la poliamida 6 podría tener influencia sobre la temperatura de transición dúctil-frágil. Este aspecto también deberá ser estudiado ya que es uno de las características débiles de las poliamidas y por tanto uno de los vectores claros a mejorar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco-E.H.U. y al Gobierno Vasco el apoyo económico para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

[1] Pinnavaia T.J.; Science 1983; 220:365

[2] Mehrotra, V.; Giannelis, E.P.; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1990; 171:39

[3] Giannelis, E.P.; J. Minerals, Metals Mater Soc. 1992; 44:28

[4] Carter, L.W.; Hendricks, J.G.; Bolley, D.S.; United States Patent No 2531396 (1950) Assigned to National Lead Co.

[5] Nahin, P.G.; Backlund, P.S.; United States Patent No. 3084117 (1963) (assigned to Union Oil Co.)

[6] Fijiwara, S.; Sakamoto, T.; Japanese Kokai Patent Application No. 109998 (1976) assigned to Unichika K.K. Japan).

[7] Fukushima, Y.; Inagaki, S.; J. Inclusion Phenomena 1987; 5:473.

[8] Okada, A.; Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyama, S.; Kurauch, T.; Kamigaito, O.; United States Patent No. 4739007 (1988) (assigned to Toyota Motor Co. Japan)

[9] Kawasumi, M.; Kohzaki, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kamigaito, O.; United States Patent No. 4810734 (1989) (assigned to Toyota Motor Co. Japan)

[10] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauch, T.; Kamigaito, O.; J. Mater. Res. 1993; 8: 1179

[11] Usuki, A.; Mizutani, T.; Fukushima, Y.; Fujimoto, M.; Fukumori, K.; Kojima, Y.; Sato, N.; Kurauch, T.; Kamigaito, O.; United States Patent No. 4889885 (1989) (assigned to Toyota Motor Co., Japan)

[12] Okada, A.; Fukumori, K.; Usuki, A.; Fujima, Y.; Sato, N.; Kurauch, T.; Kamigaito, O.; ACS Polym. Preprints 1991; 32:540

[13] Okada, A.; Usuki, A.; Mater. Sci. Eng. C 1995; 3 :109

[14] Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauch, T.; United States Patent No 5164460 (1992) (assigned to Toyota Motor Co., Japan)

[15] Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem. 1997; 35 :2289.