Regresa al Indice

SÍNTESIS Y CARACTERIZACION TÉRMICA DE NYLON 6 HIBRIDIZADO CON NANOARCILLAS LOCALES Y COMERCIALES

*Medellín Rodríguez, F. J. y Castañeda Gutiérrez S. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria, 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México. * francmr@uaslp.mx Tel (444) 8262440 ext. 525.

RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de Nylon 6 con y sin nanoarcillas (montmorillonita). Para llevar a cabo la reacción se utilizó un reactor de acero inoxidable con agitación y nanoarcillas locales y comerciales. Las arcillas locales fueron iónicamente intercambiadas previo a su dilución en ε-Caprolactama y las comerciales se utilizaron directamente. En ambos casos se utilizaron concentraciones similares a las comerciales. Posterior a la identificación del polímero por medio de propiedades de cristalización, es decir, por medio de la determinación de los puntos de fusión de los cristales utilizando microscopía óptica de luz polarizada, se efectuó una caracterización térmica de los productos por medio de calorimetría de barrido diferencial. Los resultados de calorimetría indicaron comportamientos de fusión complejos pero similares a los de nanocompuestos comerciales. En general, se demuestra la factibilidad de sintetizar nanocompuestos de Nylon 6 con nanoarcillas locales Mexicanas los cuales tienen propiedades térmicas similares a nanocompuestos comerciales.

INTRODUCCIÓN

El uso de aluminosilicatos laminados como rellenos en polímeros ha recibido una considerable atención en los últimos años. Diversos estudios de propiedades han confirmado que el empleo de este tipo de aditivos, exfoliados apropiadamente, presentan cambios importantes en sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas [1]. Sin embargo, las nanoplacas completamente exfoliadas son aceptadas únicamente por una cantidad limitada de matrices poliméricas lo cual esta relacionado a la compatibilidad entre la matriz y el nanocompuesto [2].

Fujiwara y col.[3] y Usuki y col. [4]obtuvieron un nanocompuesto de Nylon 6 en dos pasos. En el primer paso obtuvieron un complejo ácido aminocarboxílico/montmorillonita, a través de una reacción de intercambio entre el ion sodio interlaminar de la montmorillonita y un ácido aminocarboxílico protonado. El intercambio de cationes inorgánicos por iones orgánicos en la superficie de las galerías de arcillas , sirve para igualar la polaridad de la superficie de la arcilla con la polaridad del polímero. Esto facilita la penetración de la arcilla en cualquier precursor del polímero o sus intermediarios. En el segundo paso, la ε- caprolactama fue intercalada dentro de la superficie interlaminar del complejo previo a su polimerización In-Situ. La montmorillonita es una arcilla natural que existe en abundancia en México, sin embargo, existen pocas aplicaciones de valor agregado de la misma. El objetivo de este estudio fue introducir montmorillonita local en matrices de Nylon 6 así como comparar las propiedades térmicas primarias de los productos.

Regresa al Indice

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon dos tipos de arcillas, una de estas fue suministrada por Nanocor Inc. bajo el nombre comercial de Nanomer® I.24TL, la cual es recomendada específicamente para la formación de Nylon 6 híbrido; el segundo tipo de arcilla, se obtuvo del occidente del estado de San Luis Potosí. Esta arcilla local contenía originalmente montmorillonita, cuarzo y feldespatos, así como trazas de fierro y calcio. Por lo tanto, para la purificación de la arcilla local se efectuó una purificación "gruesa", en la cual se retiraron contaminantes orgánicos e inorgánicos. La segunda forma de purificación, consistió en un proceso de flotación diferencial para eliminar cuarzo y feldespato recuperándose la fracción de montmorillonita. Esta fracción fué homoionizada con iones sodio[5] los cuales fueron posteriormente intercambiados con iones amonio de acuerdo al procedimiento empleado por Kojima y col.[6]. De esta forma se obtuvieron las nanoplacas (ALO12C) las cuales se dispersaron en ε- caprolactama previo a la polimerización.

EXPERIMENTACIÓN

La reacción se llevó a cabo en un reactor cilíndrico construido en acero inoxidable equipado con una tapa de 6 cuellos, con atmósfera de N_2, y agitación constante. La síntesis del N6-nanocompuesto se realizó de manera muy similar a la realizada por Usuki y col.[4]. La reacción inicia con el calentamiento del monómero y la arcilla a 100°C durante 30 minutos, para lograr el hinchamiento de las nanoplacas, después se incrementa la temperatura hasta 250-260 °C y se mantiene así durante 6 horas tiempo en el cual se alcanza una conversión del 90%. Los productos de la reacción se monitorearon de forma directa por medio de la temperatura de fusión óptica de los distintos nanocompuestos. Para este propósito las muestras en estudio se llevaron a 260°C durante tres minutos, y se efectuó su cristalización a 190°C durante 5 minutos, para posteriormente incrementar la temperatura a 10 C/min hasta determinar la desaparición de cristales.

En la caracterización térmica de los productos obtenidos, se empleó un calorímetro de barrido diferencial Perkin Elmer (DSC-7), Con este equipo se llevarón a cabo las cristalizaciones isotérmicas y posterior fusión de cinco tipos de muestras, N6 sin aditivos, N6-híbrido con arcilla ALO12C y con arcilla I24TL con proporciones en peso del 2 y 5%. Para lo anterior se utilizaron muestras de 7 mg en promedio. Estas se colocaron en cápsulas de aluminio y se fundieron a su temperatura de fusión de equilibrio (Tm°) de 260°C, durante 3 minutos, de manera inmediata se aplicó un enfriamiento rápido a 500 °C/min hasta la temperatura de cristalización isotérmica (Tc) correspondiente a cada caso. Las muestras se mantuvieron a esta última temperatura durante 30 minutos y por último se sometieron a un calentamiento lineal a 10 °C/min hasta alcanzar nuevamente la temperatura de fusión de equilibrio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica de microscopia óptica de luz polarizada (POM) se determinó un decremento del punto de fusión óptico conforme se incrementó el contenido en peso de nanoarcilla en el N6-híbrido. En todos los casos los puntos de fusión de los híbridos fueron cercanos aunque mayores que el punto de fusión del nylon6 sin aditivos como una indicación del mas bajo peso molecular de los híbridos. Es necesario mencionar que la determinación directa de nanohíbridos por medio de cromatografía de permeación de geles es sumamente complicada debido a la

Regresa al Indice

naturaleza de los híbridos por lo que es necesario buscar técnicas alternas para monitorear la polimerización.

DSC permitió obtener los puntos de fusión final, los cuales fueron muy similares a los reportados típicamente (220 °C) en polímeros comerciales, así como las trazas de fusión en un rango de temperaturas de cristalización (80-200°C) y se puede observar en la Figura 1a que el Nylon 6 desarrolla hasta tres endotermas de fusión dependiendo de la temperatura de cristalización distinguiéndose sin embargo dos rangos de comportamiento a altas y bajas temperaturas. Acorde con otras publicaciones[7] en este trabajo se denomina a las endotermas respecto de su aparición al calentar de forma lineal. Las trazas de calentamiento de los nanohíbridos se muestran en la figura 1b para nanoarcillas comérciales y 1c para nanoarcillas locales. En ambas comparaciones de observan comportamientos muy similares (en ambos casos) aunque ligeramente diferentes a los del Nylon 6 como era de esperarse. Al igual que en el caso del Nylon 6, se distinguen dos regiones térmicas de comportamiento, una por encima de 190 C y la otra a bajas temperaturas con la posibilidad de la existencia de una región de transición [8],[9].

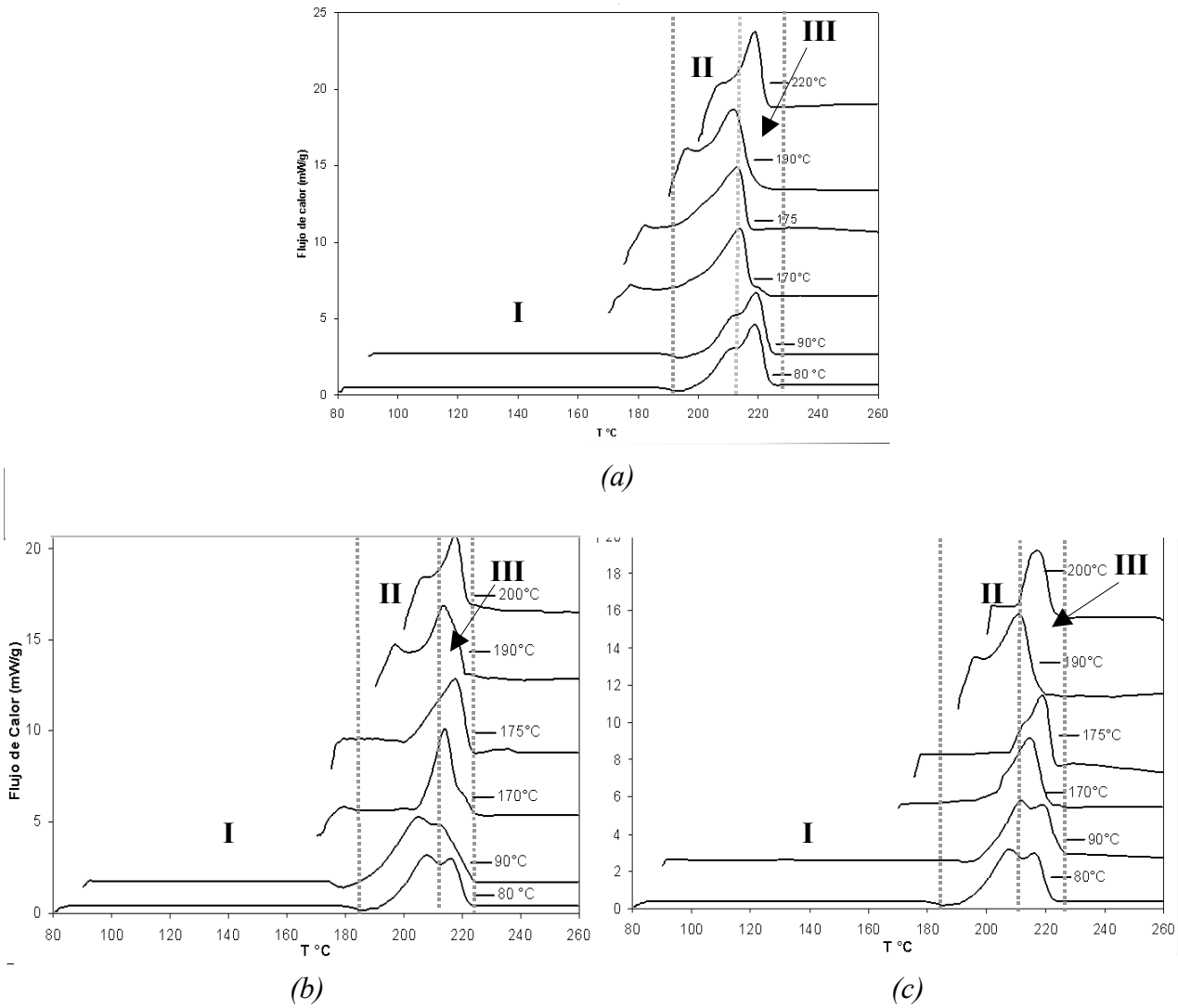

Fig.1 Termogramas de fusión de N6 sin aditivo , y N6-híbrido (2% peso) con arcilla comercial y local, cristalizados durante 30 minutos a las temperaturas indicadas

Regresa al Indice

Para el caso de los nanocompuestos con 2% en peso de arcilla se determinaron mayores similitudes en comportamiento entre las muestras comercial y local y características de fusión muy similares a las de alta concentración.

CONCLUSIONES

Se efectuó la síntesis de Nylon 6 nanoestructurado con arcillas locales utilizando como referencia montmorillonita comercial. Los resultados de cristalización y fusión por microscopía óptica indicaron la certeza de la síntesis generando cristales de alto punto de fusión. Los puntos de fusión de los híbridos fueron sin embargo mas altos que los del polímero sin aditivos.

Resultados de calorimetría permitieron determinar la similaridad en comportamiento entre polímero sin aditivos y nanohíbridos de Nylon 6 y de manera particular se determinó la existencia de tres regímenes de comportamiento en todas las muestras sintetizadas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de CONACYT a través del proyecto 39638-Y, y del Fondo de Recursos Concurrentes (FRC) de la UASLP y del cuerpo académico CA9 de Ing. Química.

REFERENCIAS

1. Suprakas Sinha and Masami Okoto, *Prog. Polym*. Sci..28,1539-1641 (2003)
2. Fornes T.D.and Paul D.R., *Polymer* 44,3945-3961 (2003)
3. Fujiwara S. and Sakamoto T. *Japanese pat*. JP-A-51-109998 (1976)
4. Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi and Yoshitsugu Kojima, *J.Mater.Res*., 8, No.5 (1993)
5. John W. Jordan, *The journal of Physical & Colloidal Chemistry*, 53,294 (1949)
6. Yoshitsugu Kojima et al, *Journal of Polymer Science,*.31,983-986 (1993)
7. Medellín Rodríguez, F. J., Larios López, L., Zapata Espinosa, A., Phillips, P.J., DávalosMontoya, O. and Lin, J.S., *Macromolecules*, 37, 1799-1809 (2004)
8. Roberts, R.c., *Polymer Letters*, 10, 117-125 (1969)
9. Vega Diaz S.M, *Tesis Maestría. UASLP/FCQ,* (2003)