

CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DE NYLON 6 HIBRIDIZADO CON BAJOS CONTENIDOS DE NANOARCILLA

*Medellín-Rodríguez F. J. y Zapata Espinosa A. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. Av. Dr. Manuel Nava 6 Zona Universitaria, 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México. *e-Mail. francmr@uaslp.mx, Tel (444) 8-26-24-40 a 46 ext. 525 Fax.(444) 8-26-23-72

INTRODUCCIÓN

El Nylon 6 hibridizado con nanoarcillas es el primer producto polimérico que se ha comercializado con características nanoestructuradas. Lo anterior fue llevado a cabo por Toyota Inc., Japón quienes han obtenido Nylon 6 con diferentes contenidos de montmorillonita. Los polímeros nanocompuestos exhiben propiedades fisicoquímicas y mecánicas superiores a las resinas puras lo que los hace muy atractivos para aplicaciones de ingeniería. Lo anterior y el interés puramente científico del efecto causado por la nanoestructuración hacen importante el estudio de este tipo de sistemas. De manera particular, los polímeros semi-cristalinos como el Nylon 6 implican en sus procesos de transformación a la temperatura de cristalización por lo que es necesario estudiar de forma sistemática el efecto de esta variable.

Las propiedades del Nylon 6 puro cristalizado isotérmicamente han sido estudiadas ampliamente a través de los años y de manera particular es de notarse su capacidad de desarrollar al menos dos estructuras cristalinas, α y γ [3]. Las estructuras anteriores dependen de varios factores como son la temperatura de cristalización y el peso molecular [5]. El Nylon 6 nanoestructurado ha sido menos estudiado. Sin embargo, resultados previos han indicado [2, 4, 12] que la presencia de montmorillonita motiva a la formación del hábito cristalino γ , el cual es típicamente asociado con cadenas con conformación molecular extendida. Sin embargo, hasta la actualidad no se han efectuado estudios sistemáticos en función de la temperatura, particularmente bajo condiciones de cristalización isotérmica siendo este el objetivo del trabajo.

MATERIALES

Homopolímero de Nylon 6 y el nanocompuesto híbrido con 2% de arcilla fueron sintetizados mediante la polimerización de ϵ -caprolactama en presencia de una organoarcilla modificada, en este caso montmorillonita preparada por intercambio catiónico usando el 12-ácido aminolaurico, las muestras fueron preparadas por Toyota, Japón. El Nylon 6 homopolímero (N6) presento un peso molecular promedio de 2.17×10^4 g/gmol y Nylon 6 híbrido con 2% de arcilla (NCH2) con un peso molecular promedio de 2.22×10^4 g/gmol [8].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica de Calorimetría de Barrido Diferencial se obtuvieron las trazas calorimétricas en un amplio rango de temperaturas de cristalización (80-200 °C) el cual cubre la mayor parte del rango de superenfriamiento. La Figura 1, muestra la evolución de las endotermas del Nylon 6 sin nanoarcillas en donde, coincidente con otros reportes [1, 6, 7, 10, 11, 14] se puede observar que este polímero desarrolla hasta tres endotermas de fusión dependiendo de la temperatura de cristalización así como tres regímenes de comportamiento térmico. Es posible observar que a temperaturas de cristalización bajas (80 °C) se presentan vestigios de la endoterma I y mayormente la III, este

comportamiento continua hasta 160°C donde se comienza a apreciar la endoterma II. A 165°C la endoterma I y mayormente la II comienzan a aumentar de tamaño hasta que esta última alcanza una proporción igual que la endoterma III a una temperatura de 185°C. A la temperatura de 190°C se presenta una inversión en la proporción de tamaños ya que la endoterma II aumenta y la endoterma III disminuye. Finalmente a 195 °C la endoterma II se convoluciona con la III desplazándose la endoterma resultante a más altas temperaturas, la endoterma I mientras tanto mantiene prácticamente su proporción durante el proceso final.

La Figura 2, muestra la evolución térmica del NCH2 en donde de inmediato se observa un cambio marcado en el comportamiento respecto del Nylon 6 sin aditivos. Es decir, a una temperatura de cristalización baja (80°C) no se observa la endoterma I y aparece una exoterma de cristalización antes de las endotermas II y III. Un aumento en la temperatura de cristalización implica aumentar la endoterma II a expensas de la III la cual disminuye. Este comportamiento se aprecia hasta 160°C. A 165°C comienza una zona de inversión ya que la endoterma III aumenta, mientras que la endoterma II disminuye de forma proporcional. Este comportamiento continua hasta 180°C en donde termina la zona de inversión. De forma diferente, y prácticamente coincidente con la desaparición de la exoterma de cristalización, una nueva endoterma (IV) empieza a manifestarse alrededor de 175°C. Las endotermas pasan por una temperatura específica de transición de 180 °C y a 185°C comienza una zona de altas temperaturas la cual evoluciona de manera idéntica al Nylon 6 sin nanoarcilla aunque con una ligera desproporción en la magnitud de las endotermas de manera particular, la endoterma IV es ligeramente menor que su contraparte (endoterma II) en el polímero sin aditivos.

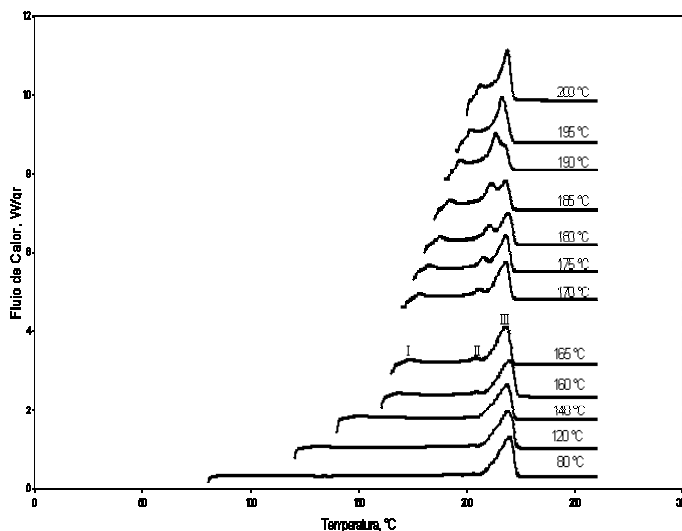


Figura 1. Trazas de DSC para el Nylon 6 homopolímero, Cristalizado Isotérmicamente 30 minutos, a las temperaturas indicadas

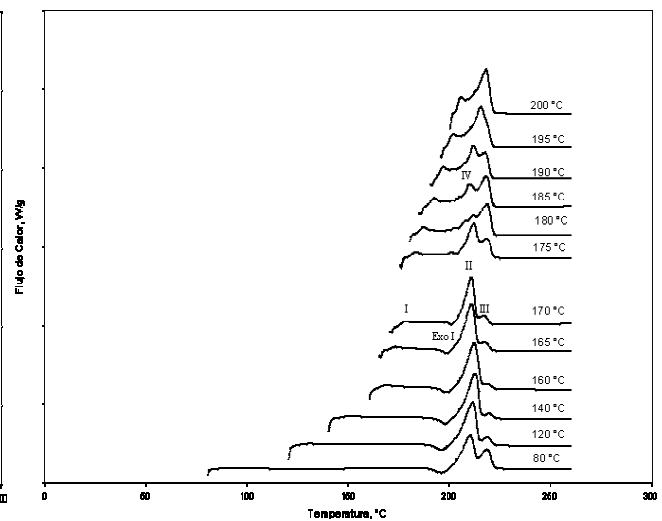


Figura 2. Trazas de DSC para el Nylon 6 hibridizado con 2% de arcilla (NCH2), Cristalizado Isotérmicamente 30 minutos, a las temperaturas indicadas.

Los resultados anteriores muestran claramente que la evolución térmica de los híbridos es diferente a la del polímero natural [13]. En términos generales, en el híbrido (NCH2) se desarrollan exotermas de cristalización y existen hasta cuatro endotermas de fusión junto con una zona de inversión mientras que en el polímero de referencia sin aditivos (Nylon 6) se observan solo tres endotermas sin exotermas y no hay zona de inversión. Por otro lado, los dos materiales se comportan de manera

muy similar después de cristalizarlos a altas temperaturas. Con el propósito de determinar el origen de los comportamientos térmicos anteriores, se seleccionaron tres temperaturas de cristalización específicas, una en cada zona determinante, es decir, bajas temperaturas, zona de inversión y altas temperaturas de cristalización (80, 175 y 200°C) para efectuar estudios de difracción de rayos-X. Los resultados se muestran en la Figura 3.

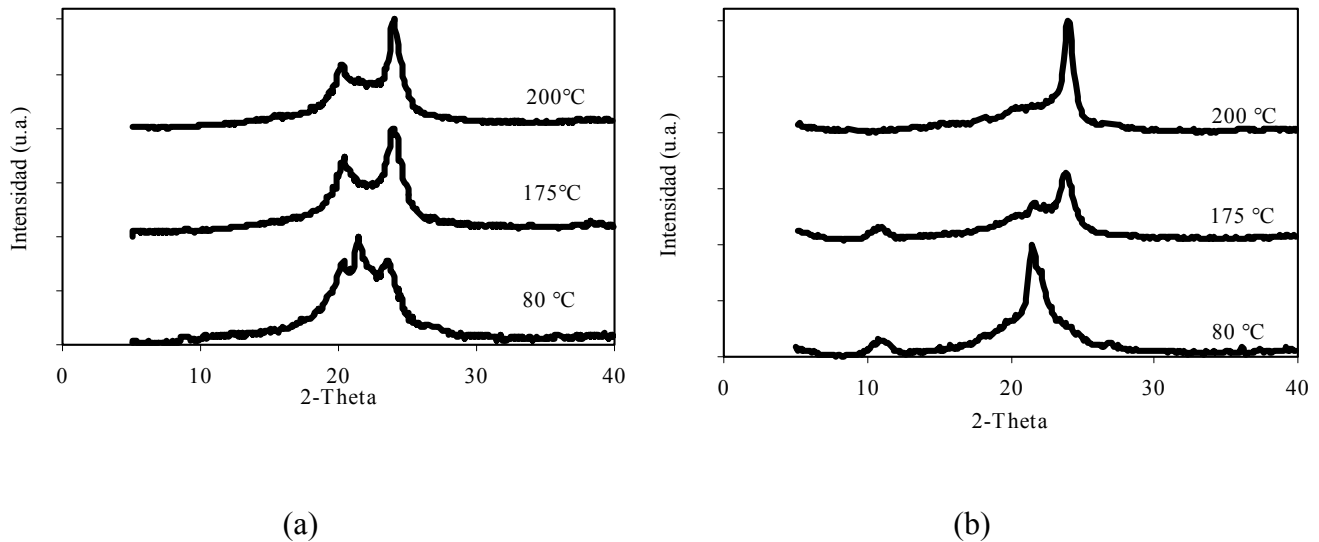


Figura 3. Patrones de difracción de Rayos-X, de Nylon 6 (a) y NCH2 (b), cristalizado isotérmicamente a 175 °C por 30 min

De acuerdo a los resultados obtenidos, en el Nylon 6 cristalizado a 80 °C y previo al calentamiento lineal se tiene una mezcla de fases α/γ , y a 175 °C y 200 °C se presenta una fase α bien definida y estable (definida por los planos a $2\theta = 220.5^\circ$ y 24°), aunque con los planos de difracción desproporcionados lo cual no es típico en el Nylon 6 [13]. Por otro lado, el NCH2 a una temperatura de cristalización de 80 °C presenta los picos de difracción posicionados en $2\theta = 10.5^\circ$ y 21.5° que son característicos de la estructura γ [9]. A 175 °C se presenta sin embargo una mezcla de fases α (truncada por la ausencia del plano 200) y γ (truncada también por la ausencia del plano 001) en donde la fase γ parece además estar presente en menor cantidad. Finalmente a 200°C la fase γ no está presente quedando únicamente la fase α truncada. En términos generales, los dos materiales, posterior a su cristalización isotérmica a cualquier temperatura, y previo al calentamiento lineal, poseen características de cristalización diferentes. Por otro lado, a temperaturas de cristalización intermedias (175 °C) se tiene la mayor diferencia en comportamiento térmico pues el NCH2 desarrolla cuatro endotermas de fusión mientras que el Nylon 6 solo tres y en ambos casos las endotermas presentan una proporción diferente. Si se asocian los resultados térmicos con los de rayos-X, se puede argumentar que la mezcla de estructuras cristalinas es lo que da lugar a mas de tres endotermas como lo propusieron recientemente Medellín y Col. [13] utilizando Nylon 6 de diferentes pesos moleculares.

CONCLUSIONES

Los compuestos de Nylon 6 homopolímero e híbridos con bajos contenidos de nanoarcilla muestran propiedades morfológicas diferentes entre sí. Las trazas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) a diferentes temperaturas de cristalización indicaron una diferencia en el comportamiento térmico para los dos casos.

En el caso del Nylon 6 se presentó fusión triple típica y los resultados de difracción de rayos-X indicaron estructuras cristalinas típicas aunque mezcladas en diferentes proporciones a temperaturas de cristalización bajas.

En el caso de los híbridos sin embargo, se observaron hasta cuatro endotermas y una zona de inversión de comportamiento térmico y los cristales fueron afectados por la presencia de arcilla durante la cristalización como lo demuestran los resultados de difracción. En términos generales, se pudo determinar que la presencia de montmorillonita da lugar a estructuras cristalinas truncadas α y γ dependiendo de la temperatura de cristalización.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

1. Arakawa, T.; Nagatoshi, F.; Arai, N. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1461-1472, (1969).
2. Arimoto, H., Ishibashi, M., Hirai, M., Chatani, I., *J. Polym. Sci. A*, 3, 317-326, (1965).
3. Gianchandani, J., Spruiell, J. E., Clark, E. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 3527-3551, (1982).
4. Giannelis, E. P., *Adv. Mater.*, 8, 29-35, (1996).
5. Gurato, G., Fichera, A., Grandi, F. Z., Zannetti, R., Canal, P., *Die Makromol. Chemie*, 175 953-975, (1974).
6. Illers, V. K. H.; Haberkon, H. *Makromol. Chem.*, 142, 31-67, (1971).
7. Khana, Y. *Macromolecules*, 25, 3298-3300, (1992).
8. Krishnamoorti, R., Giannelis, P. E., *Macromolecules*, 30, 4097-4102, (1997).
9. Kyotani, M., Mitsuhashi, S., *J. Polym. Sci. A-2*, 10, 1497-1505, (1972).
10. Liberti, F. N., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci. A-2*, 6, 833-848, (1968).
11. Martuscelli, E.; Riva, F.; Sellitti, C.; Silvestre, C. *Polymer* 26, 270-282, (1985).
12. Medellín Rodríguez, F. J., Burger, C., Hsiao, B., Chu, B., Vaia, R., Phillips, S., *Polymer*, 42 , 9015-9023, (2001).
13. Medellín Rodríguez, F. J., Larios López, L., Zapata Espinosa, A., Phillips, P.J., Dávalos Montolla, *Macromolecules*, 37, 1799-1809, (2004).
14. Privalco, V. P.; Kawai, T.; Lipatov, Yu. S. *Polym. J.*, 11, 669-709, (1979).