

TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOCOMPUESTOS DE POLIOLEFINAS E
HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES**

Memoria presentada por:

Mònica Ardanuy Raso

Para optar al grado de

Doctora en Ciencias Químicas

Director:

Dr. José Ignacio Velasco Perero

Profesor Titular de la

Universidad Politécnica de Catalunya

Tesis realizada en el Centre Català del Plàstic dentro del Programa de Doctorado de
Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la
Universitat Politècnica de Catalunya

Terrassa, febrero de 2007

Mònica Ardanuy Raso
2007

Al meu estimat David
(Gràcies per ajudar-me a escollir els millors
“materials” per tal de construir la realitat...)

Agradecimientos

El proceso de una tesis doctoral, cualesquiera que sean las condiciones, siempre tiene buenos y malos momentos. Cuando esta tesis además, se compagina con otra actividad profesional, supone además “sacrificar” la mayor parte del tiempo libre de que disponemos y que por tanto, dejamos de compartir con quienes más nos necesitan. No obstante, este arduo proceso, una vez llega a su fin, compensa todos los malos momentos.

Valgan estas palabras para expresar mi agradecimiento a todas las personas que me han brindado su apoyo y colaboración en este *proceso de aprendizaje*.

En primer lugar, al Profesor José Ignacio Velasco, director de esta tesis, por su guía, consejos y dedicación a lo largo de estos últimos cinco años. Sin duda sus sugerencias y comentarios han hecho mejorar mi formación tanto académica como investigadora.

También me gustaría agradecer al Profesor Antonio Martínez, Director del Centre Català del Plàstic (CCP), el haberme dado la oportunidad de integrarme en su grupo de trabajo y poder disponer de los equipos e instalaciones del CCP. Asimismo, agradecer a los profesores Antonio Gordillo, Miguel Ángel Sánchez, Orlando Santana, M^a Lluïsa Maspoch, y especialmente a José Gámez su apoyo y comprensión durante estos años. También me gustaría agradecer su apoyo a todos los compañeros del CCP, en especial a Inés, Francesco y Laia por su imprescindible colaboración no sólo en el aspecto personal sino en gran parte del trabajo experimental de esta tesis.

Quiero mostrar igualmente mi agradecimiento a los profesores José Antonio de Saja y Miguel Ángel Rodríguez, por recibirme y acogerme tan amablemente durante mis estancias veraniegas en el Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid y con quienes espero compartir en el futuro nuevas inquietudes investigadoras. Asimismo, extendiendo mi

agradecimiento a los compañeros de Valladolid, especialmente a Mónica, con quien espero disfrutar de más tardes y sobretodo, noches, de tertulia, así como de los *aromas* de su amado Medellín.

Extender también mis agradecimientos a la profesora Inés Fernández, por facilitarme la utilización de algunos de los equipos en la Universidad de Barcelona.

También quiero agradecer a los compañeros del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la delegación de Terrassa el haberme prestado su ayuda cuando lo he necesitado, especialmente a Teresa Lacorte, Pere Pagés y Josep Palou.

Vull mostrar també el meu agraïment a totes les bones persones que m'han acompanyat i escoltat durant aquests anys, en especial a Miquel Reig, per totes les xerrades i moments que vaig tenir el privilegi de compartir amb ell al Departament de Química del Politècnic. Gràcies per donar-me bones lliçons de *com viure*.

Finalment, i no per això menys important, vull agrair de forma molt especial tot el suport d'en David, per què, com em vas dir una vegada, “malgrat que el temps no valori els meus esforços, tu si que ho faràs”..., i només per això aquest *gran esforç* ja ha tingut sentit.

“Saps quin és l’error que sempre cometem?

El pensar que la vida és immutable,

que una vegada s’ha triat un camí l’hem de recórrer fins a la fi.

Vés on et porti el cor.....”.

Susanna Tamaro

Resumen

Con esta tesis se ha pretendido establecer las bases para la preparación y caracterización de compuestos nanoestructurados formados por laminillas de espesor nanométrico a partir de la exfoliación de un hidróxido doble laminar (LDH) organofílico y poliolefinas mediante proceso de mezclado en fundido.

En una primera fase de la investigación se estableció una metodología sencilla para preparar un LDH híbrido con aniones dodecilsulfato a partir de LDH precursor del tipo hidrotalcita. Para ello se probaron cuatro rutas: *reconstitución en dos pasos* y *directa* del LDH precursor calcinado con aniones dodecilsulfato e *intercambio iónico en dos pasos* y *directo* de los carbonatos del LDH precursor por los aniones orgánicos. Las tres primeras rutas resultaron en la formación de un híbrido, tal como se confirmó por medidas de Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). La formación de dicho híbrido provocó una expansión del espacio interlaminar, que pasó de 7.7 Å a unos 30 Å, conduciendo a una disminución de la densidad. El mayor grado de intercambio resultó para la ruta de *intercambio en dos pasos*. La ruta de *reconstitución en dos pasos* permitió obtener un LDH híbrido libre de óxidos sin reconstituir, mientras que el híbrido obtenido por la ruta de *reconstitución directa* resultó con impurezas de dichos óxidos. Además, el método de *reconstitución en dos pasos* condujo a un híbrido con mayor estabilidad termoxidativa.

En segundo lugar, se prepararon una serie de materiales compuestos, tanto con el LDH precursor como con el híbrido, y tres polímeros de naturaleza olefínica: polipropileno, polietileno de alta densidad y un ionómero de etileno y ácido metacrílico parcialmente neutralizado con sodio. Algunas de las formulaciones también se prepararon con compatibilizantes. En los materiales con polipropileno se utilizó un copolímero de polipropileno con injertos de anhídrido maléico (PP-g-MAH) y un copolímero tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno con injertos de anhídrido maléico (SEBS-g-MAH) mientras que en los materiales con polietileno, se utilizó el ionómero de etileno y ácido metacrílico parcialmente neutralizado con sodio.

La estructura de los nanocompuestos resultantes consistió en agregados cristalinos intercalados (tactoides) con laminillas individuales y grupos de unos pocas laminillas procedentes de la exfoliación, tal como confirmaron las medidas de DRX y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). El empleo de los copolímeros favoreció la formación de la estructura exfoliada.

La cristalización del polipropileno desde el estado fundido resultó afectada por el híbrido, acelerándose su nucleación, incrementándose la velocidad de cristalización y formándose una población cristalina más uniforme.

La incorporación de las partículas contribuyó a incrementar ligeramente la rigidez de los polímeros sin una disminución de la resistencia máxima.

El análisis mecánico-dinámico confirmó como el módulo de almacenamiento se incremento ligeramente en los nanocompuestos, siendo este incremento de mayor o menor grado función de la composición.

En los compuestos con el ionómero las altas fuerzas de interacción que se generan entre las laminillas del LDH y los grupos iónicos, tuvieron un efecto acusado sobre el comportamiento reológico, contribuyendo a una importante aumento de la viscosidad de los compuestos. Dichas partículas también contribuyeron a la formación de agregados iónicos más estables térmicamente.

Las laminillas de LDH contribuyeron a una mejora de la degradación termoxidativa de los nanocompuestos una vez iniciada la descomposición.

La combustibilidad de los compuestos se vio fuertemente afectada por las partículas, incrementándose el tiempo que transcurre desde que se inicia la combustión hasta que cae la primera gota considerablemente.

Abstract

The aim of this work was to investigate the preparation and characterization of new nanocomposites from layered double hydroxides (LDHs) and olefin polymers prepared with melt mixing process.

First, we established a simple method to prepare a LDH hybrid with dodecylsulfate ions from a hydrotalcite-type LDH precursor. Four different routes were studied: *direct ion exchange* of the LDH precursor with the organic ions, *direct reconstruction* of the Mg-Al oxides and *two steps ion exchange* and *two steps reconstruction*. The *two step exchange reaction* method led to the highest degree of intercalation as could be confirmed by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). X Ray Diffraction (XRD) measures confirmed a similar enlargement of the interlayer space from 7.7 Å for the LDH precursor to approximately 30 Å for the hybrid. This enlargement of the interlayer space caused a reduction of the density of the hybrids. No modification of the interlayer distance was observed on the XRD pattern for the material prepared by *direct ion exchange* indicating the insertion process did not occur. Only was possible to obtain a hybrid without residual oxides with the *two steps reconstruction* method. This route carried out a hybrid with better thermoxidative stability.

Secondly, we prepared nanocomposite materials with the hybrid and the precursor and three olefin polymers: polypropylene, polyethylene and an ethylene ionomer partially neutralised with sodium. In some of the formulations of the polypropylene we used maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) and a maleic anhydride grafted styrene-ethylenebutylene-styrene terpolymer (SEBS-g-MAH) as a compatibilizers and in some of the polyethylene composites we used the ionomer to achieve the interactions between the LDH layers and the polymer matrix.

The nanocomposites showed a hybrid structure with tactoids, intercalated and exfoliated LDH layers, as could be observed from XRD and Transmission Electron Microscopy (TEM). Compatibilizers could lead a more exfoliated structure.

Non-isothermal crystallization of polypropylene was strongly modified by the effect of the hybrid: its nucleation process and its rate of crystallization were accelerated and the crystallite population resulted more uniform.

Young modulus was slightly higher than for the pure polymers without diminution of the tensile strength. The dynamic mechanical analysis revealed higher storage moduli for nanocomposites and the extent of increase in the storage modulus was dependent on the type of compatibilizer and polymer matrix used.

The strong interaction forces between the LDH layers and the ionic groups of the ionomer had a strongly effect on the rheological properties, causing an important diminution of the viscosity. Moreover, these layers allowed forming ionic aggregates with better thermal stability.

Thermogravimetric analysis indicated improved thermoxidative stability of nanocomposites after beginning its degradation.

The LDH layers promoted a strong increase on the time from the ignition of the sample to the occurrence of the first burning drops.

Índice

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE	xi
NOMENCLATURA	xv
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	2
1.1.1. Compuestos laminares precursores de nanocompuestos	3
1.1.1.1. Arcillas catiónicas	4
1.1.1.2. Hidróxidos dobles laminares (LDHs)	5
1.1.2. Preparación de LDHs híbridos	8
1.1.2.1. Intercambio aniónico a partir de un LDH precursor	8
1.1.2.2. Síntesis directa por co-precipitación	9
1.1.2.3. Reconstitución de un LDH precursor calcinado	10
1.1.3. Estrategias de preparación de nanocompuestos	11
1.1.3.1. Polimerización in situ	12
1.1.3.2. Mezclado en disolución	13
1.1.3.3. Mezclado en fundido	14
1.1.4. Microestructura de los nanocompuestos	17
1.2. Nanocompuestos poliméricos con LDHs: revisión del estado del arte	19
1.2.1. Antecedentes: LDHs híbridos con polímeros	19
1.2.2. Nanocompuestos de LDHs	21
1.2.2.1. Preparados por “polimerización in situ”	21
1.2.2.2. Preparados por “mezclado en disolución”	22
1.2.2.3. Preparados por “mezclado en fundido”	23
1.2.2.4. Otros procedimientos	24
1.3. Justificación de la investigación	25
1.4. Objetivos de la investigación	26
1.5. Estructura de la tesis	27

Capítulo 2	MATERIALES	29
2.1.	Hidróxidos dobles laminares	30
2.2.	Dodecil sulfato sódico	31
2.3.	Polímeros	32
2.3.1.	Polipropileno isotáctico (PP)	32
2.3.2.	Poliétileno de alta densidad (HDPE)	34
2.3.3.	Ionómero de etileno con ácido metacrílico (EMAA)	36
2.3.4.	Copolímero de polipropileno con injertos de anhídrido maléico (PP-g-MAH)	39
2.3.5.	Copolímero tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno con injertos de anhídrido maléico (SEBS-g-MAH)	40
Capítulo 3	PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	41
3.1.	Preparación del LDH híbrido	42
3.2.	Preparación de nanocompuestos	47
3.2.1.	Composición en estado fundido	47
3.2.1.1.	Condiciones experimentales de composición de los materiales con polipropileno	49
3.2.1.2.	Condiciones experimentales de composición de los materiales con polietileno	50
3.2.1.3.	Condiciones experimentales de composición de los materiales con el ionómero de etileno con ácido metacrílico	50
3.2.1.	Preparación de probetas	50
3.3.	Caracterización del LDH híbrido	53
3.3.1.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	53
3.3.2.	Difracción de Rayos X	53
3.3.3.	Densidad	53
3.3.4.	Superficie específica	53
3.3.5.	Análisis Termogravimétrico	54

3.4. Caracterización de los nanocompuestos	54
3.4.1. Composición en peso	54
3.4.2. Densidad	55
3.4.3. Composición en volumen	55
3.4.4. Índice de fluidez	56
3.4.5. Temperatura de reblandecimiento Vicat	56
3.4.6. Difracción de Rayos X	56
3.4.7. Calorimetría diferencial de barrido	57
3.4.7.1. Procedimiento experimental seguido para la serie de materiales de polipropileno	58
3.4.7.2. Procedimiento experimental seguido para la serie de materiales de polietileno	59
3.4.7.3. Procedimiento experimental seguido para la serie de materiales del copolímero de etileno con ácido metacrílico	60
3.4.8. Microscopía electrónica de transmisión	61
3.4.9. Ensayo de tracción	61
3.4.10. Análisis mecánico-dinámico	62
3.4.10.1. Condiciones de las medidas realizadas bajo deformaciones de flexión	64
3.4.10.2. Condiciones de las medidas realizadas bajo deformaciones de cizalla	66
3.4.11. Análisis termogravimétrico	66
3.4.12. Índice de oxígeno	66
3.4.13. Combustibilidad	67
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1. Hidróxidos dobles laminares	70
4.1.1. Caracterización química por infrarrojo	70
4.1.2. Caracterización estructural	76
4.1.3. Estabilidad térmica	86
4.2. Nanocompuestos de polipropileno	93
4.2.1. Caracterización preliminar	93

4.2.2. Microestructura	98
4.2.3. Propiedades a tracción	128
4.2.4. Análisis mecánico-dinámico	139
4.2.5. Estabilidad térmica y combustibilidad	148
4.2.5.1. Análisis termogravimétrico	148
4.2.5.2 Comportamiento frente a la llama	150
4.3. Nanocompuestos de polietileno	152
4.3.1. Caracterización preliminar	152
4.3.2. Microestructura	154
4.3.3. Propiedades a tracción	161
4.3.4. Análisis mecánico-dinámico	167
4.3.5. Estabilidad térmica y combustibilidad	172
4.3.5.1. Análisis termogravimétrico	172
4.3.5.2 Comportamiento frente a la llama	174
4.4. Nanocompuestos del ionómero de etileno y ácido metacrílico	176
4.4.1. Caracterización preliminar	176
4.4.2. Microestructura	178
4.4.3. Propiedades a tracción	185
4.4.4. Análisis mecánico-dinámico	187
4.4.5. Estabilidad térmica y combustibilidad	193
4.4.5.1. Análisis termogravimétrico	193
4.4.5.2 Comportamiento frente a la llama	194
Capítulo 5 CONCLUSIONES	195
Capítulo 6 BIBLIOGRAFÍA	201

Nomenclatura

α	Forma cristalina monoclnica del polipropileno
β	Forma cristalina hexagonal del polipropileno
δ	Ángulo de desfase
ε	Deformación
ε_{rot}	Deformación a rotura
ϕ	Parámetro de la actividad de nucleación
ρ	Densidad
ρ_c	Densidad del compuesto
ρ_{LDH}	Densidad del LDH
ρ_{MetOH}	Densidad del metanol
σ_e	Energía libre superficial por unidad de área
σ_{max}	Resistencia a la tracción
a	Parámetro de celda a
B	Factor del análisis de Dobrevá y Gutzow.
B^*	Valor de B en presencia del LDH
B^0	Valor de B en ausencia de LDH
c	Parámetro de celda c
c_0^*	Distancia interlaminar obtenida restando a la distancia interplanar el espesor de las láminas
$d_{(jkl)}$	Distancia interplanar
DMTA	Análisis térmico mecánico-dinámico
DRX	Difracción de Rayos X
DS	Anión dodecil sulfato
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
e	Espesor de la probeta
E	Módulo de Young
E^*	Módulo de elasticidad complejo

E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdidas
EMAA	Copolímero de Etileno con ácido metacrílico
F_a	Fuerza registrada por DMTA
FTIR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier
g	Factor geométrico
G^*	Módulo complejo de cizalla
G'	Módulo de almacenamiento de cizalla
G''	Módulo de pérdidas de cizalla
HDPE	Polietileno de alta densidad
k	Constante de Boltzmann.
L_a	Amplitud del desplazamiento registrado por DMTA
LDHs	Hidróxidos dobles laminares
M	Masa de la muestra en la determinación de la densidad
M'	Masa de la muestra sumergida en la determinación de la densidad
m_0	Masa de la muestra en la determinación del porcentaje de LDH.
m_1	Masa de las cenizas en la determinación del porcentaje de LDH
MFI	Índice de fluidez másico
MVI	Índice de fluidez volumétrico
n	Índice de Avrami.
PP	Polipropileno
PP-g-MAH	Copolímero de polipropileno con injertos de anhídrido maléico
q	Velocidad de enfriamiento
S	Separación de los apoyos en medidas DMTA bajo deformación de flexión
SEBS-g-MAH	Copolímero tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno con injertos de anhídrido maléico
T	Temperatura
t	Tiempo
T_c	Temperatura de cristalización

TEM	Microscopía electrónica de transmisión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_k	Temperatura de la intersección entre la línea base y la pendiente inicial de la exoterma de cristalización
T_m	Temperatura de fusión
T_m^0	Temperatura de fusión en el equilibrio.
T_{onset}	Temperatura de inicio de la cristalización
T_{VICAT}	Temperatura de reblandecimiento Vicat
v	Velocidad de desplazamiento de mordazas
V_m	Volumen molar de la sustancia que cristaliza
W_{LDH}	Porcentaje en peso de LDH en los compuestos
θ	Ángulo de difracción
λ	Longitud de onda
μ	Coefficiente de Poisson
ΔH_m	Entalpía de fusión
ΔH_m^0	Entalpía de fusión para un 100% de cristalinidad
ΔS_m	Entropía molar del fundido
ΔT	Grado de subenfriamiento
Δw	Anchura a media altura de la exoterma de cristalización

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se pretende exponer brevemente una revisión de conceptos generales relacionados con sistemas compuestos polímeros/partículas laminares. Con esta idea se describen en primer lugar las características principales de dichas partículas laminares, centrándose en las del tipo hidróxidos dobles laminares (LDHs). Se revisan también las estrategias para preparar nanocompuestos así como el tipo de estructuras obtenidas.

En segundo lugar se presenta una revisión del estado del arte de los sistemas LDHs/polímero y por último se exponen los objetivos de la presente investigación así como su justificación y estructura de la tesis.

1.1. Antecedentes

Tradicionalmente los polímeros han sido modificados con cargas minerales y/o refuerzos con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas. En este sentido, son muchos los estudios que describen la incorporación de silicatos como mica, talco, arcillas, sílice precipitada o vidrio, óxidos metálicos (de titanio, aluminio o magnesio) u otros compuestos como carbonato de calcio, negro de carbono, etc. En caso de que las partículas presenten dimensiones micrométricas al mezclarlas con el polímero, los materiales que se forman reciben el nombre de “microcompuestos”, mientras que si su dispersión es a nivel nanométrico el compuesto resultante recibe el nombre de “nanocompuesto”. Así pues, un material nanocompuesto, de forma general, se podría describir como el formado por una fase dispersa con alguna de sus dimensiones del orden del nanometro combinada con una fase continua, siendo cualesquiera la naturaleza de las fases continua y dispersa.

Las partículas habitualmente utilizadas como precursoras de nanocompuestos poliméricos se suelen clasificar en función su forma: así pues, ésta puede ser esférica (negro de carbono, sílices –precipitadas o calcinadas-, etc.), laminar (arcillas y otros silicatos) o fibrosa, como es el caso de los “nanotubos” o las “nanofibras”.

Uno de los sistemas nanocompuestos que ha despertado mayor interés en los últimos años es el formado por polímeros y partículas laminares. Desde que en 1988 el grupo de “Toyota’s Central Research and Development Laboratories” desarrollara los primeros nanocompuestos de polímeros con arcillas y publicara la primera patente, donde se presentaba la síntesis de nanocompuestos de nylon-6/montmorillonita [Okada 1990], en los que, con pequeñas cantidades del compuesto inorgánico, se obtenía una sustancial mejora de las propiedades, ha sido mucha la literatura publicada al respecto, siendo muchos los estudios centrados en la investigación y desarrollo de nanocompuestos que mejoren las prestaciones de los polímeros. En este sentido se han publicado algunos reviews que hacen referencia a nanocompuestos poliméricos. [Hay 2000] [Fischer 2003] [Manias 2003] [Pinnavaia 2001].

En general, las investigaciones llevadas a cabo hasta la fecha muestran como algunas de las propiedades de los nanocompuestos son superiores a las de microcompuestos de composición similar siendo algunas de las mejoras encontradas: una mayor rigidez [Giannelis 1996], [Giannelis 1999], [LeBaron 1999], [Vaia 1999], [Biswas 2001], mayor resistencia a la tracción y estabilidad térmica [Giannelis 1998], disminución de la permeabilidad a los gases [Xu 2001], [Bharadwaj 2001], [Messersmith 1995], [Yano 1993], [Kojima 1993] y mejora de comportamiento frente a la llama [Gilman 1997], [Gilman 1999], [Gilman 2000], [Dabrowski 1999], [Bourbigot 2000]. En general, las ventajas las cargas nanométricas respecto a las convencionales se podrían resumir en: “*mejores propiedades térmicas, mecánicas, químicas, eléctricas, manteniéndose la transparencia del polímero y presentando una alta eficacia a bajas concentraciones (< 10 %)*”.

1.1.1. Compuestos laminares precursores de nanocompuestos

De forma general, dentro de los compuestos laminares se engloban a sólidos que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a dichas láminas. El espacio entre láminas se conoce normalmente como región interlaminar o galería. Si las láminas poseen carga eléctrica como consecuencia de sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red, entre láminas adyacentes se sitúan iones de carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura. En este caso se forman *compuestos laminares apilados* entre los que se incluyen diferentes tipos de arcillas e hidróxidos dobles laminares.

A pesar de que los compuestos laminares tienen tamaños de partícula del orden de pocas micras, su naturaleza laminar potencialmente exfoliable, dando lugar a una dispersión a nivel de láminas individuales de gran relación de aspecto, hace que sean considerados como precursores de nanocompuestos (Figura 1.1.).



Figura 1.1. Representación esquemática de la estructura general de una partícula de un compuesto laminar apilado y detalle de una laminilla.

1.1.1.1. Arcillas catiónicas

Las arcillas catiónicas son un grupo de compuestos laminares con cationes en el espacio interlaminar. La montmorillonita, perteneciente al grupo de las arcillas esmectíticas, es uno de los tipos más comúnmente utilizado en la síntesis de nanocompuestos. Las láminas que forman sus partículas tienen una estructura tipo “sándwich” con una capa central formada por átomos de aluminio coordinados octaédricamente con oxígenos, intercalada entre dos capas compuestas por átomos de sílice coordinados tetraédricamente. Parte de los iones aluminio son sustituidos por iones magnesio, generándose así una carga residual negativa que es compensada por cationes Na^+ o Ca^{2+} situados en el espacio interlaminar (Figura 1.2.). Esta carga residual genera una “carga superficial” conocida como Capacidad de intercambio catiónico (CEC), y que generalmente se expresa en mequiv/100 mg. Como esta carga no es localmente constante, pudiendo variar entre lámina y lámina, se suele considerar como un valor medio del cristal entero.

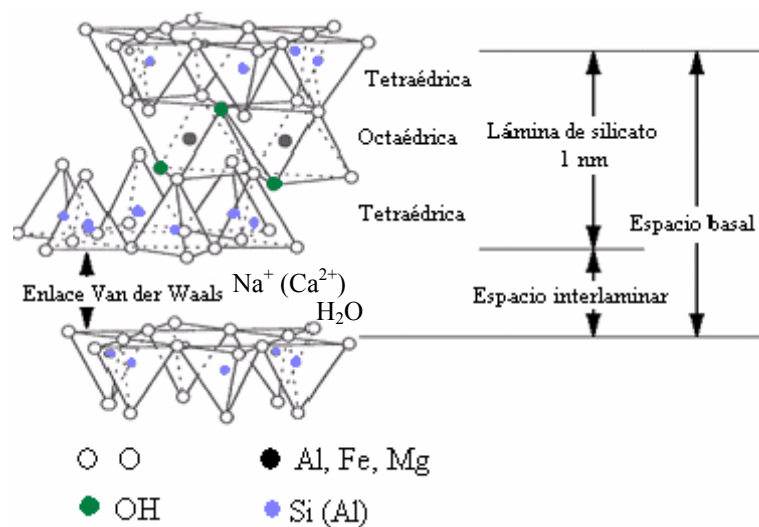


Figura 1.2. Estructura idealizada de la montmorillonita.

La distancia entre dos laminillas consecutivas depende del tamaño de los cationes alojados en el espacio interlaminar por lo que, substituyendo los cationes sodio o calcio por cationes orgánicos de mayor tamaño, tales como alquil-amonios, se puede incrementar dicha distancia considerablemente. Esta substitución da lugar a lo que se conoce como silicatos “organofilicos”, con su superficie laminar modificada y su espacio interlaminar expandido (ver Figura 1.3.). Dependiendo de los grupos funcionales, el empaquetamiento y la longitud de los modificadores orgánicos, se pueden preparar arcillas modificadas diseñadas para optimizar su compatibilidad con los polímeros y mejorar su dispersión a nivel nanométrico.

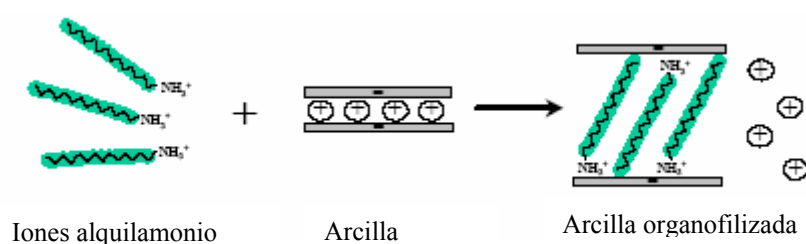


Figura 1.3. Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las laminas de la arcilla.

De similar estructura a los silicatos laminares existen otros tipos de partículas como son los “hidróxidos dobles laminares”, también conocidos como “arcillas aniónicas” debido a que tienen aniones en el espacio interlaminar. En concreto, y partiendo del conocimiento previo existente sobre los nanocompuestos con arcillas catiónicas, en la presente tesis doctoral, se ha utilizado este tipo de arcillas como precursoras de nanocompuestos poliméricos. A continuación se explican las características principales de este tipo de compuestos inorgánicos.

1.1.1.2. Hidróxidos dobles laminares (LDHs)

Los hidróxidos dobles laminares (“Layered Double Hydroxides”-LDHs) son una familia de compuestos laminares con aniones intercambiables en su espacio interlaminar.

Tal como se muestra en la Figura 1.4., su estructura consiste en láminas del tipo brucita $Mg(OH)_2$, (con dimensiones del orden de 0.5 nm de espesor por 20-1000 nm de longitud o anchura), en las que la sustitución parcial de los cationes divalentes que las

forman por trivalentes resulta en una carga residual positiva que es compensada por aniones alojados en el espacio interlaminar y que pueden ser representados por la fórmula general: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2][X^{n-}_{x/n} \cdot nH_2O]$ ($0.2 \leq x \leq 0.33$) donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos que ocupan las posiciones octaédricas en las láminas hidroxílicas y X^{n-} es el anión que, juntamente con algunas moléculas de agua, se aloja entre dichas láminas [Drits 2001].

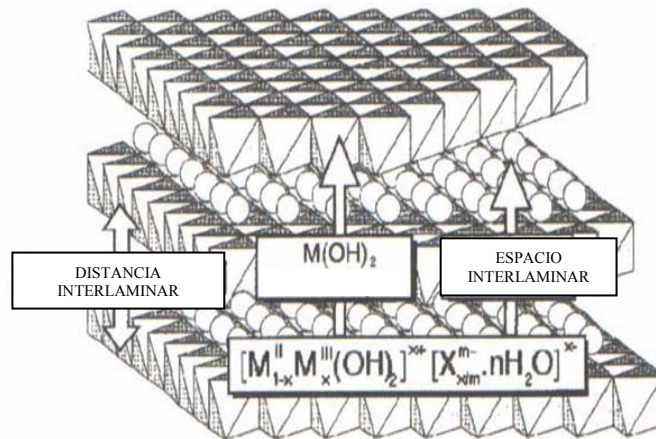


Figura 1.4. Representación tridimensional de la estructura general de los LDHs.

Tal como se puede ver con más detalle en la Figura 1.5., la laminillas están basadas en unidades octaédricas ($Me(OH)_6$) formadas por un metal (Me) coordinado por 6 grupos hidroxilo (OH), unidas a su vez para construir laminillas del tipo brucita $M(OH)_2$. Los centros de los octaedros están ocupados por los cationes di- y trivalentes y los vértices por los aniones hidroxilo.

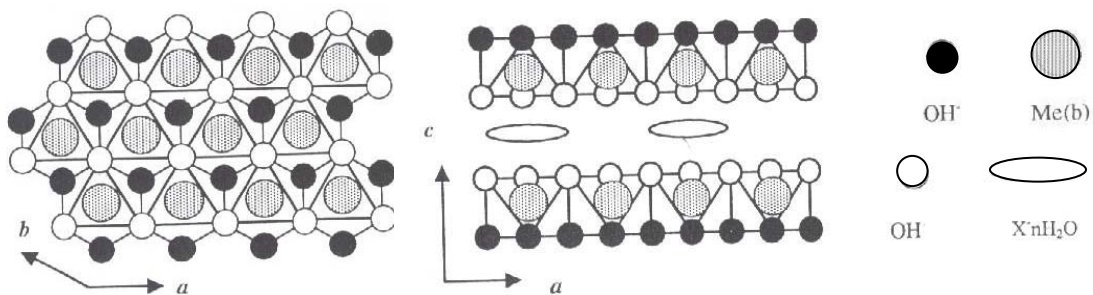


Figura 1.5. Proyección de una lámina tipo brucita en los planos a-b y a-c.

Al contener las unidades octaédricas de las láminas cationes divalentes y trivalentes, las láminas tienen una carga residual positiva, generando una determinada densidad de carga superficial. Dicha densidad es proporcional al ratio del catión trivalente respecto al divalente ($x = M^{III}/M^{II} + M^{III}$). Así, un mayor ratio x significará que se necesitará un mayor número de aniones entre las láminas para compensar la mayor densidad de carga superficial.

En general, los cationes divalentes y trivalentes constituyentes de las láminas de los LDHs tienen radios iónicos similares al del Mg^{2+} (0.65 Å). Así, en los diferentes hidróxidos dobles laminares descritos en la literatura, se observan combinaciones de cationes divalentes como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} o Cd^{2+} y trivalentes como Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} o Ga^{3+} . En cuanto a los aniones interlaminares, son normalmente de naturaleza inorgánica, siendo los más comunes carbonatos, cloruros, nitratos o sulfatos.

Uno de los tipos de LDHs más descrito en la literatura es el conocido como “hidrotalcita”. En éste tipo, los cationes que forman las láminas son aluminio y magnesio siendo los aniones que ocupan el espacio interlaminar aniones carbonato. Así pues, la fórmula general de una hidrotalcita es: $[Mg^{2+}_{1-x} Al^{3+}_x (OH)_2][CO_3^{2-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ ($0.2 \leq x \leq 0.33$).

De forma general, los LDHs pueden ser fácilmente sintetizados por diferentes vías y son muy versátiles: se puede variar la naturaleza y concentración relativa de los cationes, y los aniones interlaminares pueden ser seleccionados entre diferentes especies inorgánicas u orgánicas. En este sentido, se ha reportado la preparación de un gran número de LDHs híbridos con aniones orgánicos de diferente naturaleza. En concreto, los aniones del tipo surfactantes, con grupos sulfato o sulfanato y cadena hidrocarbonada de diferente longitud, son los que conducen a LDHs con un estructura cristalina más expandida, es decir, con una distancia interlaminar mayor. En este sentido, la literatura describe la preparación de híbridos con series de aniones alquilsulfato con distancias interlaminares en el rango de 21.1 Å (C_8) hasta 32.6 Å (C_{18}) [Newman 1998] [Trujillano 2002].

Igualmente que para las arcillas catiónicas, la expansión de la estructura laminar a lo largo del eje c por la incorporación de aniones de gran volumen en LDHs favorece la

posible intercalación de macromoléculas cuando se preparan nanocompuestos poliméricos al tiempo que facilita la exfoliación de las laminillas en el polímero al disminuir las fuerzas de atracción entre dichas láminas.

1.1.2. Preparación de LDHs híbridos

La preparación de LDHs con aniones orgánicos en el espacio interlaminar (LDHs híbridos) se puede llevar a cabo de diferentes maneras [Newman 1998]. Los procedimientos más habituales son los siguientes:

1.1.2.1. Intercambio aniónico a partir de un LDH precursor

Este procedimiento es relativamente sencillo desde el punto de vista experimental siendo únicamente necesario dispersar con fuerte agitación un LDH precursor en una disolución que contenga un exceso de los aniones orgánicos que se desean incorporar. A la hora de escoger el precursor se tiene que tener en cuenta que el intercambio de los aniones interlaminares presentará mayor o menor dificultad en función de la naturaleza de los aniones del precursor. Así, la mayor dificultad se encuentra para los aniones carbonato, dada la alta afinidad de las láminas por aniones divalentes y de pequeño tamaño, seguida de los aniones sulfato. Por su parte, entre los aniones monovalentes más comúnmente presentes en los LDHs, los aniones hidróxido son los que presentan mayor dificultad para su intercambio seguido por los aniones cloruro, fluoruro, bromuro, nitrato e ioduro [Miyata 1983].

El uso de este procedimiento fue reportado por primera vez por Miyata y Kumura [Miyata 1973], utilizándose en este caso para preparar un híbrido con aniones acetato. Posteriormente Boehm et al. [Bohem 1977] reportaron la preparación de híbridos con aniones alquilsulfato de diferente longitud de cadena hidrocarbonada en LDHs de zinc y cromo. También Meyn et al. en 1990 [Meyn 1990] usaron el intercambio iónico para preparar híbridos con diferentes aniones orgánicos. Desde entonces se ha descrito en la

literatura la preparación de otros híbridos con una gran variedad de moléculas orgánicas, entre ellos, híbridos con el ácido nitrobenzónico, el ácido disulfónico o el naftalenosulfónico [Raki 2004].

1.1.2.2. Síntesis directa por co-precipitación

La síntesis directa por co-precipitación es el método tradicionalmente usado y que ha sido desarrollado a lo largo de los años para la síntesis de LDHs con aniones inorgánicos y que, de forma similar, se puede usar para sintetizar híbridos. Se lleva a cabo añadiendo a una disolución que contenga sales de los metales que formaran las láminas (habitualmente cloruros o nitratos), una disolución del anión que se desee incorporar en el espacio interlaminar. El control del pH es fundamental y evita la co-precipitación de otras fases como impurezas de hidróxidos puros de cada uno de los metales presentes en el medio.

Para que este procedimiento tenga éxito es necesario que el anión a incorporar en el espacio interlaminar tenga gran afinidad por las láminas de hidróxidos ya que, de lo contrario, los aniones de las sales metálicas utilizadas en la síntesis, se incorporaran preferentemente.

Una de las principales ventajas de este método es que permite un control de la densidad de carga (ratio M^{2+}/M^{3+}) y que se pueden obtener LDHs de gran pureza.

Drezdon [Drezdon 1988] utilizó la síntesis directa para preparación de un híbrido del tipo hidrotalcita con aniones tereftalato. De forma similar se ha reportado la preparación con este método de LDHs con otros aniones orgánicos como carboxilatos y dicarboxilatos, benceno-carboxilatos; alquilsulfatos, clorocianamatos, etc. [Roy 2004].

1.1.2.3. Reconstitución de un LDH precursor calcinado

Miyata [**Miyata 1980**] reportó que los hidróxidos dobles laminares, después de transformarse en los respectivos óxidos tras calcinación a temperaturas de entre 500-800°C, son capaces de rehidratarse (volverse a formar) en presencia de aniones y agua, es decir los LDHs son capaces de reconstituir su estructura original después de ser calcinados. Esta capacidad, conocida como “efecto memoria”, puede ser utilizada para preparar híbridos con diferentes aniones, resultando en un método sencillo para obtener el tipo de LDH deseado.

De esta manera, se ha reportado la preparación de una gran variedad de LDHs con aniones inorgánicos como carbonatos [**Hibino 1998**] u orgánicos, tales como naftalenocarboxilatos [**Tagaya 1993**], carboxilatos [**Dimotakis 1990**] u otros.

Independientemente del método que se utilice, el problema principal para preparar híbridos de alta pureza proviene de la facilidad con la que estos compuestos se contaminan con carbonatos, lo cual debe prevenirse usando unas condiciones que eviten la presencia de este anión. Para ello, es imprescindible utilizar agua libre de carbonatos (normalmente se utiliza agua bidestilada) y atmósfera inerte (nitrógeno u otro gas inerte).

Existen algunos estudios en los que se comparan los procedimientos descritos anteriormente, o en los que se utiliza la combinación de más de un método para preparar un determinado híbrido. En este sentido, uno de los estudios pioneros fue el de Ulibarri et al [**Ulibarri 1994**] en el que se comparaban los métodos de “intercambio aniónico” y “reconstitución tras calcinación” para la preparación de LDHs con aniones vanadato. También Trujillano et al. [**Trujillano 2002**] comparan las vías de intercambio aniónico y síntesis directa en la preparación de LDHs híbridos de níquel y aluminio y aniones alquil-sulfatos o sulfonatos. Por último, recientemente ha aparecido una publicación en la que se comparan los tres métodos anteriormente citados (intercambio aniónico, síntesis directa y reconstitución tras calcinación) en la preparación de LDHs de magnesio y aluminio con diclorofenilaminofenilacetato [**Dupin 2004**].

1.1.3. Estrategias de preparación de nanocompuestos

La preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de partículas laminares debe suponer la “rotura” la estructura primaria de las partículas generándose una exfoliación y dispersión homogénea de las laminillas en el polímero [Pinnavia 2001].

Para conseguir dicha exfoliación y que se puedan desarrollar nanocompuestos con buenas propiedades mecánicas, son necesarias dos condiciones: [Manias 2003]

- 1) Separar suficientemente las laminillas de las partículas en el polímero para aumentar la superficie de contacto con la matriz, mejorándose por tanto los efectos como carga reforzante y pasar a una partícula de dimensiones nanométricas.
- 2) Controlar la afinidad interfacial entre la superficie de la arcilla y el polímero para así conseguir una buena interacción de las láminas con el polímero.

Partiendo de las condiciones anteriores, en la presente tesis doctoral, para disminuir las fuerzas de atracción existentes entre las laminillas e incrementar el carácter hidrofóbico del compuesto laminar, se han probado diferentes métodos para la preparación de un LDH híbrido con aniones dodecilsulfato, utilizando un LDH del tipo hidrotalcita como precursor. En la Figura 1.6. se puede ver de forma gráfica el resultado de la sustitución de los aniones carbonato de la hidrotalcita por aniones dodecilsulfato¹.

¹ Cabe decir que, aunque es habitual este tipo de disposición de los aniones dodecilsulfato (disposición perpendicular a las láminas), los aniones interlaminares pueden adoptar, en algunos casos, diferentes orientaciones. En el caso de los aniones dodecilsulfato se han descrito otras disposiciones en el espacio interlaminares en función del método de preparación. Así, en el caso más favorable se puede llegar a conseguir un espacio interlaminares de 47 Å consistente en un “end-to-end” bilayer arrangement [Newman 1998].

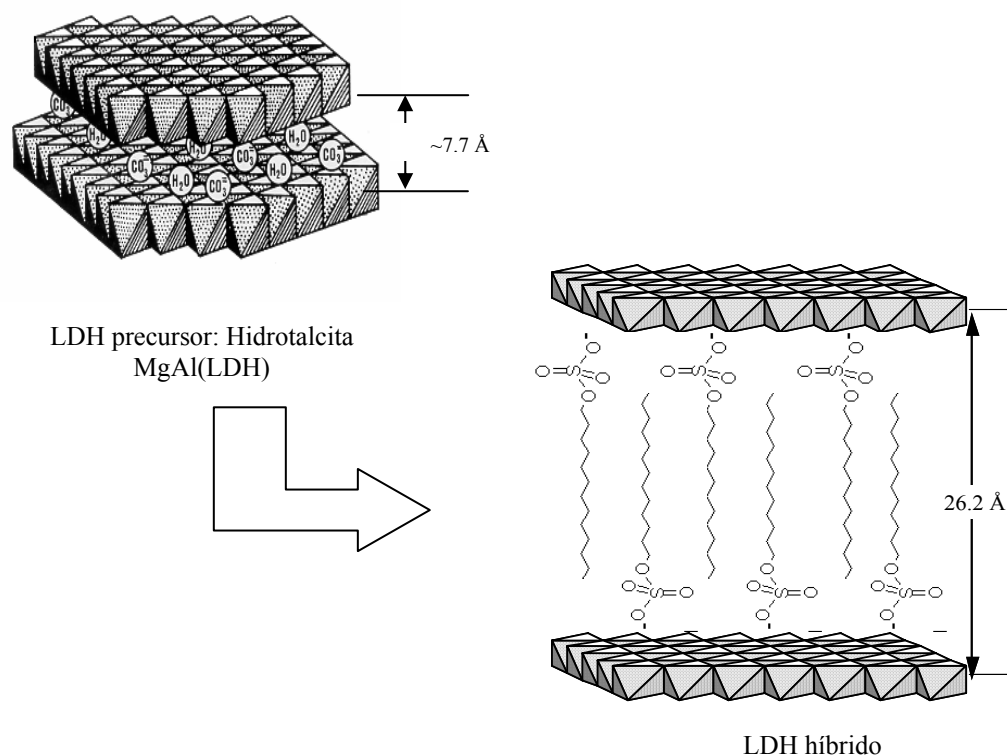


Figura 1.6. Representación esquemática del intercambio de aniones carbonato por aniones dodecilsulfato en una hidrotalcita. Las distancias interlaminares están calculadas a partir de modelos teóricos [Drezdon 1988].

Una vez se obtiene el LDH expandido, es necesario utilizar un método de mezclado con el polímero adecuado que conduzca a la formación de un nanocompuesto con exfoliación de las laminillas. La literatura describe básicamente tres estrategias para la preparación de nanocompuestos “polimerización in situ”, “mezclado en disolución” y “mezclado en fundido” [Alexandre 2002].

1.1.3.1. Polimerización in situ

En este método se parte de un compuesto laminar previamente expandido en el que, mediante intercambio iónico, se introducen monómeros del polímero con el que se desee preparar el nanocompuesto. Posteriormente, con ayuda del catalizador, se inicia la polimerización. Al polimerizar el monómero en el espacio interlaminares se provoca la “rotura” de la estructura laminar consiguiéndose así una buena dispersión de las laminillas en el polímero. En la Figura 1.7. se presentan de forma gráfica este

procedimiento. Como se puede apreciar en esta figura se parte de una arcilla con el espacio interlaminar expandido, lo cual es necesario para favorecer la incorporación del monómero en dicho espacio.

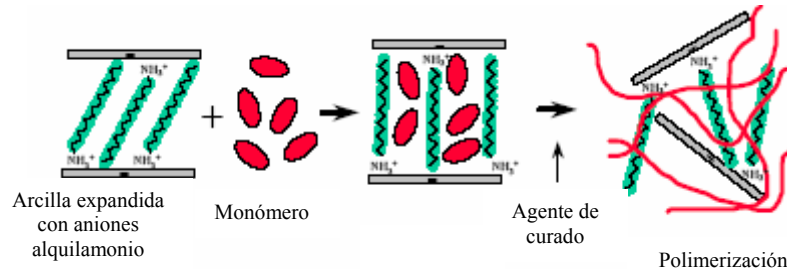


Figura 1.7. Representación esquemática del procedimiento de “polimerización in situ”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

El primer nanocompuesto preparado mediante este procedimiento fue el reportado por el grupo de Toyota [Okada 1990]. Este grupo utilizó una montmorillonita previamente organofilizada con aminoácidos que se dispersó en una disolución del monómero ϵ -caprolactano para posteriormente iniciar la polimerización y obtener un nanocompuesto de nylon6/montmorillonita.

Normalmente este procedimiento se suele utilizar para preparar nanocompuestos a base de polímeros polares o principalmente de resinas termoestables, ya que en este último caso lo que se hace es curar dichas resinas en presencia de las partículas laminares. No suele ser un método habitual para la preparación de nanocompuestos a base de polímeros termoplásticos de gran uso como las poliolefinas. No obstante, se ha reportado la aplicación de esta técnica a la preparación de nanocompuestos de silicatos con polipropileno [Sun 2002] y con polietileno [Alexandre 2002].

1.1.3.2. Mezclado en disolución

En este procedimiento el compuesto laminar expandido es dispersado en una disolución del polímero con el que se desee mezclar para favorecer la entrada de las macromoléculas en el espacio interlaminar. Seguidamente se procede a la evaporación

del disolvente con lo que se provoca la precipitación del polímero incorporado entre las laminillas del compuesto inorgánico (ver Figura 1.8.).

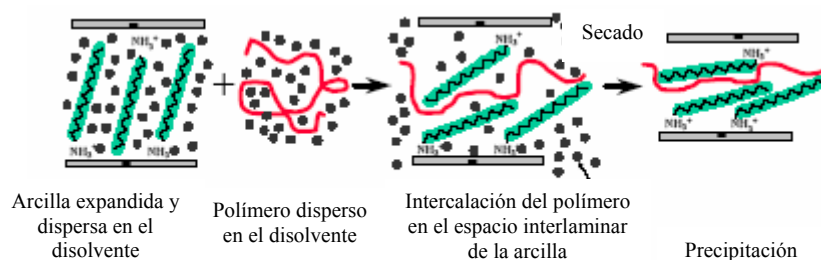


Figura 1.8. Representación esquemática del procedimiento de “mezclado en disolución”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

Aunque a priori este procedimiento es sencillo, resulta complicado en la práctica encontrar un disolvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse completamente el compuesto laminar.

Este método es indicado para la intercalación de polímeros con baja o nula polaridad y facilita la producción de filmes finos con las cadenas de polímero y las láminas de los compuestos inorgánicos orientados. Sin embargo, desde el punto de vista comercial, este método tiene el inconveniente del uso de disolventes orgánicos, lo cuál es medioambientalmente poco aconsejable al tiempo que económicamente no resulta rentable.

La literatura reporta la preparación mediante esta técnica de nanocompuestos a partir de polímeros solubles en agua como son el polietilenoóxido o el polivinilalcohol [Ray 2003] así como la preparación de nanocompuestos en disolventes no polares como tolueno, cloroformo o tetrahidrofurano.

1.1.3.3. Mezclado en fundido

Este procedimiento consiste en mezclar físicamente a alta temperatura, en una extrusora de doble husillo o un mezclador de rodillos, el polímero y el compuesto laminar

previamente expandido, produciéndose un mezclado en estado fundido. La Figura 1.9. presenta de forma esquemática este proceso.

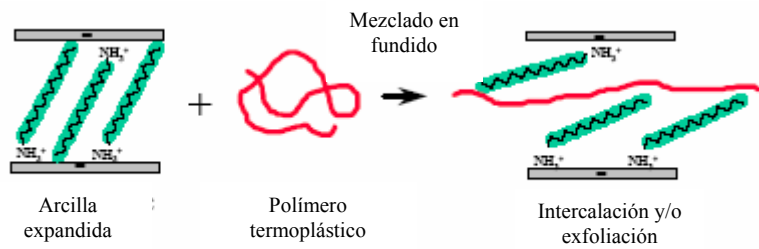


Figura 1.9. Representación esquemática del procedimiento de “mezclado en fundido”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

Mediante este procedimiento se pueden preparar un amplio rango de nanocompuestos con estructuras intercaladas o exfoliadas dependiendo del grado de penetración del polímero en las galerías del compuesto laminar. Tiene, además, grandes ventajas sobre los otros dos métodos anteriormente descritos, ya que, en primer lugar, desde el punto de vista medioambiental, no tiene los inconvenientes del uso de disolventes orgánicos y en segundo lugar, porque es compatible con los procesos industriales que se usan para preparar los plásticos de gran consumo, como la extrusión o la inyección.

Este método fue reportado por vez primera por Giannelis [Giannelis 1996] y desde entonces ha sido ampliamente utilizado para preparar nanocompuestos dada su gran versatilidad. Gopakumar [Gopakumar 2002] sugiere que, en el caso de los polímeros apolares, para que exista buena dispersión y exfoliación de las laminillas en el polímero, es necesario, además de la previa organofilización de las partículas de laminares, añadir un tercer componente que compatibilice el polímero con dichas partículas. Este compatibilizante tendrá grupos polares que interaccionaran con la superficie de las partículas inorgánicas, lo que provocará que, con las fuerzas de cizalla generadas en el mezclado, se favorezca la exfoliación.

En el caso del polipropileno normalmente se utiliza como agente compatibilizante un copolímero de polipropileno con anhídrido maléico (PP-g-MAH). En la Figura 1.10. se puede ver de forma esquematizada como las macromoléculas del copolímero PP-g-MAH quedan unidas a la superficie de las láminas de arcilla y actúan como nexo de unión entre la matriz apolar de polipropileno y dichas láminas.

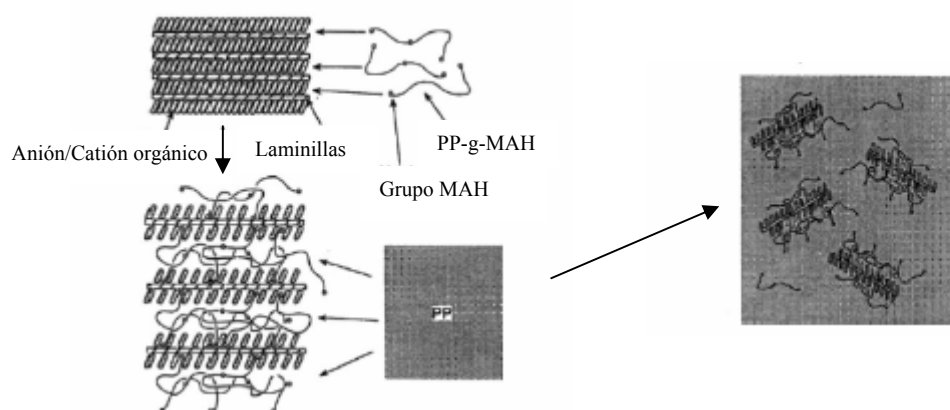


Figura 1.10. Representación esquemática del proceso de dispersión de una arcilla organofilizada en polipropileno con la ayuda de un copolímero PP-g-MAH.

Por otra parte S.S. Ray y M. Okamoto [Ray 2003] reportan que el tamaño y concentración del anión presente por unidad de área en los compuestos laminares organofilizados es uno de los parámetros críticos para favorecer la formación de los nanocompuestos, así como la existencia de interacciones polares entre el compuesto organofilizado y las cadenas poliméricas, parámetro que favorecerá la intercalación de estas en el espacio interlaminar.

En nuestro caso hemos utilizado el procedimiento de mezclado en fundido para preparar nuestros compuestos. Para mejorar la compatibilidad de las partículas laminares con el polímero, en los compuestos con polipropileno se han utilizado dos tipos de copolímeros con grupos anhídrido maléico, uno con polipropileno (PP-g-MAH) y otro con SEBS (SEBS-g-MAH). En el caso de los compuestos con polietileno se ha utilizado un ionómero de etileno con grupos ácido metacrílico parcialmente neutralizados (EMAA).

1.1.4. Microestructura de los nanocompuestos

Una vez preparado el nanocompuesto, y en función de las interacciones que existan entre las cadenas poliméricas y las partículas laminares, se pueden obtener básicamente tres tipos de estructuras extremas [Gilman 2000] como se resumen en la Figura 1.11.:

- a) Microcompuesto: en este caso no se consigue preparar con éxito el nanocompuesto, ya que el compuesto laminar mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases. Figura 1.11. a)
- b) Intercalada: el polímero se encuentra alojado entre las laminillas formándose una estructura con cierto orden en la que se alternan un espacio interlaminar el que se aloja el polímero (de naturaleza orgánica) y las laminillas del compuesto (de naturaleza inorgánica). Figura 1.11. b)
- c) Exfoliada: en este caso, las partículas pierden su estructura original con las laminillas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan exfoliadas y homogéneamente dispersadas en el polímero. Figura 1.11. c)

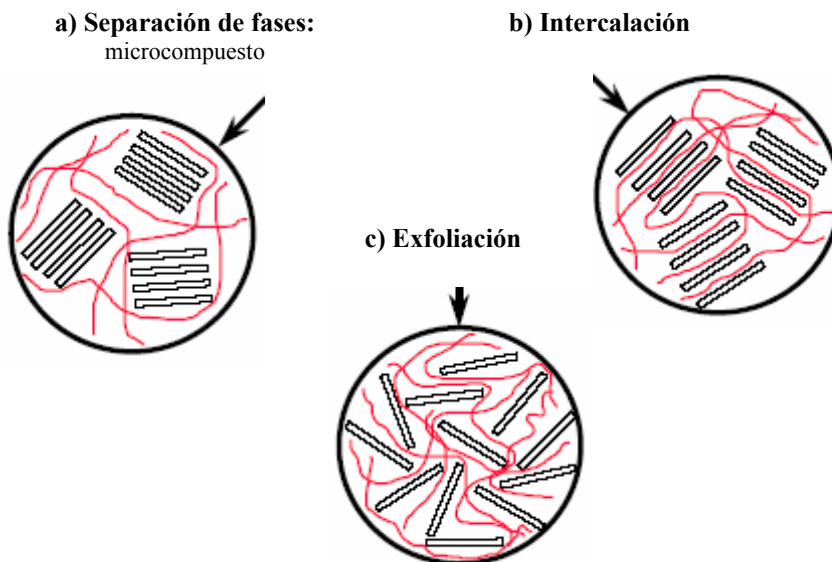


Figura 1.11. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Separación de fases: microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada.

Aunque la estructura ideal que se debería conseguir es una estructura completamente exfoliada, en algunos casos se obtiene un híbrido entre las estructuras intercalada y exfoliada, coexistiendo cadenas de polímero intercaladas entre las láminas del compuesto inorgánico y laminillas exfoliadas.

Entre las diversas técnicas que pueden utilizarse para elucidar la estructura de los nanocompuestos poliméricos a base de partículas laminares, la Difracción de Rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) son las técnicas que habitualmente se utilizan en el estudio de estos materiales, siendo las más aceptadas para evaluar el grado de exfoliación [Morgan 2003].

La DRX se usa para determinar las posiciones, forma e intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares. Habitualmente se utiliza como referencia la primera señal de difracción por ser la más intensa y la que determina el espacio interlaminar. Así, en caso de que la estructura primaria del compuesto laminar no se vea modificada en el polímero (*mezclas inmiscibles: obtención de microcompuesto*), la primera señal de difracción de dicho compuesto no se modifica al mezclarlo con el polímero, es decir aparece exactamente en la misma posición que en el compuesto laminar puro. En caso de obtenerse una *estructura intercalada*, la señal correspondiente al primer plano de difracción debería aparecer desplazada a ángulos menores, lo cual estaría relacionado con un incremento de la distancia interlaminar como consecuencia de la presencia del polímero en el espacio interlaminar. Por último, en caso de que haya *exfoliación* total de las laminillas no deberían apreciarse señales de difracción del compuesto laminar [Vaia 2001]. Ahora bien, la DRX únicamente puede detectar el ordenamiento periódico de las laminillas, y resulta necesario completar las medidas de DRX con observaciones de TEM, que permitirán observar la distribución de las partículas en la matriz [Manias 2001].

1.2. Nanocompuestos poliméricos con LDHs: revisión del estado del arte

1.2.1. Antecedentes: LDHs híbridos con polímeros

Como se comenta en el Apartado 1.1., es muy extensa la literatura referente a nanocompuestos preparados a partir de arcillas catiónicas y polímeros de diferente naturaleza. Sin embargo, la literatura referente a nanocompuestos de polímeros y LDHs, es relativamente escasa.

Los primeros estudios que hacían referencia a híbridos formados por un compuesto orgánico polimérico e hidróxidos dobles laminares, iban básicamente dirigidos a estudiar la modificación de los LDHs por la incorporación de polímeros en su estructura. Uno de los primeros estudios publicados describía la preparación por el procedimiento de “polimerización in situ” de híbridos de laminillas del tipo hidrotalcita y macromoléculas de poliacrilonitrilo [Sugahara 1988]. Para ello, antes de incorporar el monómero, y partiendo de una hidrotalcita precursora, se preparaba un compuesto intermedio con aniones cloruro que posteriormente se intercambiaban por aniones dodecilsulfato. Seguidamente se procedía a dispersar el LDH expandido con dichos aniones en una disolución del monómero (acrilonitrilo) y un iniciador (peróxido de benzoilo) para finalmente proceder a la polimerización. El resultado era la formación de una estructura híbrida con laminillas alternadas con macromoléculas de poliacrilonitrilo.

También se ha reportado la preparación de híbridos con otros polímeros como son el polivinilalcohol, polivinilsulfonato y poliestireno sulfonato, mediante el procedimiento de síntesis directa, es decir, mediante la co-precipitación de sales metálicas (nitratos de magnesio y aluminio) en una disolución acuosa del polímero [Wilson 1999] [Oriakhi 1996]. Los híbridos obtenidos presentaban la estructura de un LDH con el espacio basal expandido por la incorporación de las macromoléculas.

Por otra parte, en el campo de los polímeros naturales, se ha descrito la preparación de híbridos con amino y poliamino ácidos [Whilton 1997]. En este estudio se reportaban dos procedimientos para incorporar el poli(α y β -aspartato) en un LDH, el primero

consistía preparar por síntesis directa un híbrido con aspartato para posteriormente polimerizarlo y en el segundo se preparaba el híbrido con el polímero a partir de la síntesis directa por coprecipitación de las sales de los metales de las láminas con una disolución del poliaspartato.

Leroux y col. [**Leroux 2003**] reportaron la síntesis y caracterización híbridos con copolímeros de poli(etilenglicol) con n-alkil y 3-sulfopropildieter mono- y bi-funcionales y un copolímero de poli(etilenglicol) con ácido dicarboxílico, siendo el grupo alkil cadenas hidrofílicas de polioxietileno con diferentes unidades de óxido de etileno. En este caso las laminillas estaban compuestas por cromo y cobre. Los híbridos fueron preparados utilizando tres procedimientos diferentes: el primero, intercambio iónico del polímero en disolución acuosa partiendo de un precursor con aniones cloruro. El segundo, por intercambio iónico igualmente, pero en disolución alcohólica (butanol), y el tercero, mediante síntesis directa por co-precipitación. Los híbridos preparados fueron caracterizados mediante análisis químico, medidas de adsorción, DRX, FTIR y espectrometría de masas, encontrándose que la cadena del polioxietileno interactuaba fuertemente con las láminas del LDH, adoptando diferentes configuraciones espaciales en función de los grupos funcionales terminales que poseía.

Recientemente, Lin y col. [**Lin 2004**] han publicado la incorporación de ácidos de poli(oxialquileno)-bis-amidoácidos de diferentes pesos moleculares en LDHs del tipo hidrotalcita, preparados por “intercambio iónico”, encontrando que los híbridos tenían grandes espaciados interlaminares determinados por la orientación de las moléculas orgánicas en dicho espacio, llegando hasta 92Å en función del aminoácido y de las condiciones experimentales.

Todos estos estudios pretenden preparar y caracterizar LDHs híbridos con polímeros, estando focalizados en caracterizar nuevos híbridos con diferentes aplicaciones. Ahora bien, los estudios que se refieren a la modificación polímeros con LDHs, es decir a la preparación de nanocompuestos poliméricos, son relativamente recientes y escasos. A continuación se presenta una revisión del estado del arte en este sentido.

1.2.2. Nanocompuestos de LDHs

Después de que F. Leroux y J.P. Besse reportaran que los hidróxidos dobles laminares podían ser potenciales nanopartículas precursoras de nanocompuestos poliméricos, debido, entre otras características, a su gran versatilidad en cuanto composición [Leroux 2001b], aparecieron las primeras publicaciones que estudiaban las interacciones entre estas partículas y los polímeros, pero desde el punto de vista de como afectaba a la microestructura y propiedades de los polímeros la incorporación (en pequeños tantos por ciento) de estos compuestos inorgánicos, es decir, siendo el componente mayoritario el polímero. A continuación se revisan los avances más importantes obtenidos en este sentido, agrupándose los estudios en función del procedimiento utilizado para preparar los nanocompuestos.

1.2.2.1. Preparados por “polimerización in situ”

Los estudios pioneros referidos a nanocompuestos poliméricos con LDHs, preparados y caracterizados según la metodología utilizada previamente para los nanocompuestos con arcillas catiónicas, fueron los de Hsueh y Chen, publicados en el 2003 [Huseh 2003 a] y [Huseh 2003 b]. En dichos estudios se reportaba la preparación, caracterización y principales propiedades de nanocompuestos con poliimida y resina epoxi.

Para la preparación de los nanocompuestos con poliimida [Huseh 2003 a] se partía de un híbrido con aniones aminobenzoato y cationes magnesio y aluminio preparado por síntesis directa. Éste se dispersaba en una disolución de ácido poliámico en N,N-dimetilacetamida para posteriormente proceder a la polimerización, analizándose la microestructura resultante y las principales propiedades en filmes de diferente porcentaje en peso de LDHs. Se encontró que únicamente se obtenía una estructura completamente exfoliada para concentraciones en peso de LDH inferiores al 5%. En cuanto a las propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción y el módulo de Young resultaban superiores para los compuestos, incrementándose con el porcentaje de LDHs presente en el compuesto, mientras que la elongación hasta rotura se incrementaba para los compuestos con hasta un 5% en peso de LDH. El módulo de almacenamiento también era superior en los compuestos al tiempo que disminuía el módulo de pérdidas. La temperatura de transición vítrea también resultó afectada incrementándose

proporcionalmente con la presencia del LDH. Por último, en cuanto a las propiedades térmicas, se evaluó la degradación térmica encontrándose una mayor estabilidad para concentraciones de carga inferiores al 5%.

En cuanto a los nanocompuestos preparados con la resina epoxi [Huseh 2003 b], se siguió básicamente el mismo procedimiento anterior pero utilizando en este caso un híbrido con aniones aminolaurato. Los resultados encontrados mostraban importantes mejoras de las propiedades térmicas y mecánicas, con los resultados en la misma línea de los encontrados para los nanocompuestos de poliimida.

Recientemente se ha reportado la síntesis de nanocompuestos de polimetilmetacrilato y LDHs de magnesio y aluminio, encontrándose para éstos una mejora de la estabilidad térmica a altas temperaturas y de la resistencia a la tracción, manteniéndose la transparencia de los materiales [Chen 2004 a] y [Chen 2005]. Wang et al. encontraron resultados similares en nanocompuestos de polimetilmetacrilato preparados a partir de la polimerización del monómero metacrilato en presencia de un híbrido con aniones undecanoato [Wang 2005].

Por último, se ha descrito también la preparación de nanocompuestos de LDHs con poliestireno [Leroux 2005]. En este caso se partió de un híbrido con monómeros de 3-sulfopropil metacrilatos y láminas de hidróxidos de zinc y aluminio preparado por síntesis directa. A continuación se dispersó en una disolución de peróxido de benzoil en estireno. Del material resultante se preparan filmes para estudios de fotooxidación en presencia de luz ultravioleta encontrándose una ligera mejora en el comportamiento para los compuestos con un 5% de LDH.

1.2.2.2. Preparados por “mezclado en disolución”

Chen et. al [Chen 2003] reportaron la preparación y caracterización de nanocompuestos con copolímeros injerto de polietileno con anhídrido maléico (PE-g-MAH). El procedimiento de preparación consistía en la dispersión de un híbrido con aniones dodecilsulfato en una disolución del copolímero en chileno. Se obtenían

nanocompuestos con estructura exfoliada para un 5% en peso de LDH, presentando mejoras de comportamiento frente a la degradación térmica para temperaturas altas respecto al PE-g-MA puro, encontrándose temperaturas de descomposición hasta 60°C superiores a las del PE-g-MAH puro para una pérdida de peso del 50%.

Estos mismos autores [**Chen 2004 b**], siguiendo el mismo procedimiento, reportaron la preparación de nanocompuestos mediante la dispersión de un híbrido (igualmente con el anión dodecilsulfato) en una disolución de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) en chileno. En este caso también se encontró un mejor comportamiento frente a la degradación térmica a altas temperaturas para porcentajes de LDH de un 20% en peso.

Qiu y col. [**Qiu 2005**] también han publicado la preparación de nanocompuestos a partir de híbridos con aniones dodecilsulfato y poliestireno, mediante mezclado en disolución. Estos autores encuentran que es posible conseguir una exfoliación completa para bajos contenidos de LDH y aumentando el tiempo de reflujo. En cuanto al comportamiento térmico, estos nanocompuestos presentaron mayor estabilidad frente a la descomposición térmica, estando esta mejora relacionada con la microestructura (a mayor exfoliación, mayor estabilidad térmica).

1.2.2.3. Preparados por “mezclado en fundido”

Aunque el procedimiento de mezclado en fundido es ampliamente usado para la preparación de nanocompuestos a base de polímeros y arcillas catiónicas, hasta muy recientemente no teníamos constancia de la publicación de ningún estudio que describiese la síntesis y caracterización de nanocompuestos con LDHs mediante dicho procedimiento. El único estudio en este sentido se ha publicado en el pasado año [**Costa 2005**] y en él se describe la preparación y caracterización de nanocompuestos de polietileno de baja densidad modificado con un copolímero de polietileno con ácido metacrílico e híbridos del tipo hidrotalcita con aniones dodecilbenzeno sulfonato. Aunque no se consigue la exfoliación de las láminas del LDH en el polímero, si que se produce un cierto desorden de la estructura primaria del LDH encontrándose cambios

significativos en las respuestas viscoelásticas respecto al polímero puro, incluso a muy bajas concentraciones de LDHs.

1.2.2.4. Otros procedimientos

Recientemente se ha presentado un nuevo procedimiento para preparar nanocompuestos de LDHs con poli(ϵ -caprolactonas): “High energy ball milling” [Sorrentino 2005]. El procedimiento consiste en mezclar las partículas del LDH (en este caso fue un híbrido con aniones hidroxidecanoato) con el polímero, ambos en forma de polvo. Mediante un mezclado energético, se consiguen romper las partículas de polvo provocándose la difusión de los átomos y creándose una mezcla íntima que conducen a la exfoliación del LDH en el polímero. En este estudio se encontró que las propiedades mecano-dinámicas de los nanocompuestos mejoraban para todo el rango de temperaturas, incrementándose el módulo de almacenamiento y disminuyendo el factor de pérdidas en los compuestos. No ocurría lo mismo con la descomposición térmica, más rápida el compuesto respecto al polímero puro.

1.3. Justificación de la investigación

La mayoría de trabajos de compuestos poliméricos en la actualidad se centran en la búsqueda de la dispersión de cargas a nivel nanométrico. En este sentido, los nanocompuestos a base de silicatos laminares son los que han despertado un mayor interés. Estas nanocargas, tal como se comenta en la introducción, ejercen una importante acción reforzante sobre los polímeros además de contribuir a mejorar sus propiedades barrera, térmicas, etc. Uno de los inconvenientes de este tipo de cargas laminares es el alto coste que tienen como consecuencia de su obtención y purificación así como de su tratamiento superficial. Por otra parte, la alta acción reforzante de las propiedades mecánicas puede hacer inapropiado su uso para algunas aplicaciones de filmes de plástico.

Así la hipótesis de partida de la presente investigación fue que los LDHs podrían paliar algunos de los problemas de las arcillas naturales ya que por una parte, son compuestos sintéticos que pueden resultar más económicos y por otra, existen métodos experimentales sencillos que permiten modificarlos con aniones orgánicos de bajo coste como son los surfactantes. Por otra parte, la naturaleza más flexible de sus laminillas podría resultar útil para nuevas aplicaciones.

Este trabajo, pues, pretende contribuir al avance en el conocimiento de las relaciones estructura-propiedades de nanocompuestos con hidróxidos dobles laminares con el propósito de que se puedan desarrollar nuevos nanocompuestos con nuevas propiedades y aplicaciones.

1.4. Objetivos de la investigación

El objetivo general de esta investigación fue preparar y caracterizar nuevos compuestos nanoestructurados formados por polímeros de naturaleza poliolefínica y laminillas de espesor nanométrico a partir de la exfoliación de un hidróxido doble laminar (LDH) organofílico, mediante procesos de mezclado en fundido.

Los objetivos particulares fueron los siguientes:

1. Establecer una metodología sencilla y efectiva para preparar el LDH híbrido para su uso como fase cerámica precursora de nanocompuestos de matriz polimérica.
2. Caracterización del LDH híbrido a nivel fisicoquímico
3. Preparar nanocompuestos con el LDH híbrido y tres poliolefinas diferentes como matriz (polipropileno, polietileno y un ionómero de etileno con ácido metacrílico) por mezclado en fundido.
4. Caracterizar la estructura de los nanocompuestos preparados así como sus propiedades térmicas y mecánicas principalmente.

1.5. Estructura de la tesis

La memoria de la presente tesis doctoral se ha estructurado en cinco capítulos.

Después de la introducción, en los Capítulos 2 y 3 se presenta una descripción de los materiales y se detallan las técnicas experimentales utilizadas.

En el Capítulo 4 se recopilan los resultados obtenidos agrupados en cuatro apartados, el primero referente a la presentación de los resultados de la preparación y caracterización del híbrido. En los tres siguientes se analizan los resultados de la caracterización de los nanocompuestos agrupándolos en función de la naturaleza de la matriz: polipropileno, polietileno e ionómero de etileno con ácido metacrílico.

Para finalizar, en el Capítulo 5, se presentan las conclusiones del presente trabajo y se proponen futuras líneas de investigación.

Capítulo 2. Materiales

En este capítulo se presentan las principales características de los diferentes materiales empleados tanto para la preparación del híbrido como de los nanocompuestos.

2.1. Hidróxidos dobles laminares

Como LDH precursor para la preparación del híbrido se utilizaron dos grados comerciales del tipo hidrotalcita. Tal como se comenta en el **Capítulo 1: Introducción**, los LDHs del tipo hidrotalcita se caracterizan por tener cationes magnesio y aluminio como constituyentes de las láminas y aniones carbonato en el espacio interlaminar. Este tipo de LDHs ha sido ampliamente estudiado y utilizado como precursor para la preparación de LDHs híbridos con aniones orgánicos.

Los dos grados utilizados presentan algunas diferencias en cuanto a densidad, relación de cationes magnesio/aluminio y tamaño y superficie específica de partículas, lo cual nos permitió estudiar la influencia de estos parámetros en las características de los híbridos obtenidos para su utilización como precursores de nanocompuestos.

Tal como se puede observar en la Tabla 2.1., el precursor LDH₁ (suministrado por Ciba) se caracteriza por tener un tamaño de partícula medio que está por debajo de las 2 micras y una relación de cationes magnesio/aluminio superior a 2. Tiene, además, un recubrimiento superficial hidrófobo que favorece su mezclado con polímeros de baja polaridad pero impide su modificación mediante intercambio aniónico, por lo que es necesario calcinarlo para cualquier modificación. Este grado ha sido especialmente diseñado para su mezclado con poliolefinas.

Por su parte, el grado LDH₂, fue suministrado por Süd Chemie. Se diferencia del anterior básicamente en la relación atómica de cationes magnesio/aluminio, siendo inferior, lo cual significa que tiene una densidad de carga ligeramente inferior y que, a priori, será más fácil su exfoliación en el polímero. Tiene, por otra parte, un tamaño medio de partículas superior al del LDH₁, una distribución de tamaños de partículas más ancha, una superficie específica mayor y una densidad ligeramente inferior. Este grado no tiene recubrimiento superficial hidrófobo lo que permite su modificación por la vía de “intercambio aniónico”.

En el **Capítulo 4** se presentan y discuten los resultados de la caracterización de estos precursores llevada a cabo utilizando las mismas condiciones experimentales que para

la caracterización del híbrido, por lo que en este capítulo únicamente se presentan las principales características proporcionadas por el fabricante, que nos sirvieron de guía a la hora de escoger estos precursores.

Tabla 2.1. Características de los precursores (proporcionadas por el fabricante).

Nombre comercial	Hycite 713	Syntal HSA 696
Nomenclatura	LDH ₁	LDH ₂
Fórmula química	[Mg _{0.7} Al _{0.3} (OH) ₂](CO ₃) _{0.15} .nH ₂ O	[Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂]CO ₃ nH ₂ O
Densidad (g/cm ³)	2.1	2.0
Pérdida de agua por desecación (105°C/2h) (%)	0.3	0.5
Superficie específica (m ² /g)	9	80
Ratio Molar Mg/Al	2.2	2.0
Distribución de tamaño de partículas		
<2μ	99.9%	90.0%
<5μ	100%	100%

2.2. Dodecil sulfato sódico

En cuanto al anión orgánico con el que se preparó el híbrido, se escogió el dodecil sulfato. Este anión fue suministrado por Sigma-Aldrich Chimie en forma de sal sódica (C₁₂H₂₅O₄SNa) con una pureza superior al 96% (las impurezas son en su mayoría otros surfactantes de diferente longitud de cadena orgánica). Tiene una solubilidad en agua de 100g/L a 20°C y un punto de fusión que oscila entre 204-207°C.

Su fórmula molecular se presenta a en la Figura 2.1.

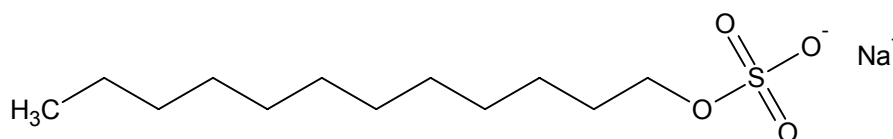


Figura 2.1. Fórmula molecular del dodecil sulfato sódico.

Dado que en la mayoría de los trabajos en los que se describe la preparación de LDHs híbridos con gran espaciado interlaminar obtenidos a partir de precursores del tipo hidrotalcita se utilizan aniones del tipo alquilsulfatos, benzenosulfatos o sulfonatos, se optó por utilizar, entre todos ellos, el dodecil sulfato, ya que es un anión relativamente barato y asequible al tiempo que da lugar a un híbrido con un espaciado suficientemente grande como para favorecer la posible incorporación de las cadenas poliméricas en el espacio interlaminar así como la exfoliación de las laminillas. Además, el radical alcano de 12 carbonos dará una mayor hidrofobicidad a las partículas del híbrido ayudando al mezclado y compatibilidad con las poliolefinas.

2.3. Polímeros

A continuación se describen las características principales de los polímeros que se utilizaron como fase continua en la preparación de los nanocompuestos así como de los que se usaron como compatibilizantes en algunas de las formulaciones.

2.3.1. Polipropileno isotáctico (PP)

El polipropileno es un polímero termoplástico que se encuentra dentro de los materiales plásticos de mayor consumo debido a su bajo coste y gran versatilidad, tanto en lo referente a sus procesos de transformación como a sus aplicaciones. En concreto, en el mercado español el polipropileno supuso el 20.1% del consumo total de materias primas plásticas del 2003 [CEP 2004]. Posee, entre otras características, una buena resistencia química, buen aislamiento eléctrico y una relativa facilidad de transformación.

En 1954, Natta desarrolló, a partir de los catalizadores descritos por Ziegler en el año 1953, unos catalizadores capaces de producir polipropilenos de elevado peso molecular, además de con un alto control de la tacticidad. Así, modificando las condiciones de polimerización es posible obtener tres tipos de polipropileno con diferente tacticidad: isotáctico, sindiotáctico y atáctico. El polipropileno isotáctico es el grado de mayor interés industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica, debido a

sus mejores propiedades mecánicas, que se derivan principalmente de una mayor cristalinidad.

En la Figura 2.2. aparece representada la fórmula estereoquímica del polipropileno homopolímero isotáctico.

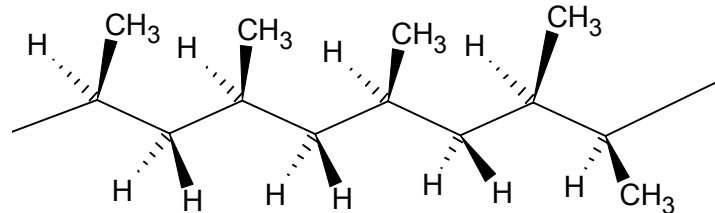


Figura 2.2. Fórmula estereoquímica del polipropileno isotáctico.

Aunque la geometría de celda unitaria adoptada por el polipropileno isotáctico cuando cristaliza depende de varios factores como pueden ser las condiciones de transformación (presión, temperatura, velocidad de enfriamiento, grado de cizalladura, etc.), la forma monoclinica es la que aparece en casi todos los casos. La geometría hexagonal lo hace bajo determinadas condiciones de transformación mientras que las formas triclinica y esméctica son poco comunes y solamente aparecen bajo condiciones muy concretas.

La celda unitaria monoclinica (forma α) tiene unas dimensiones de: $a=0.666$ nm, $b=2.078$ nm, $c=0.6495$ nm, con ángulos $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=99.62^\circ$. Esta estructura se organiza en diferentes microestructuras lamelares y esferulíticas. Como se comenta anteriormente, esta es la forma más común y es la que se obtiene bajo condiciones normales de transformación [Maier 1998]. La temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) de esta forma se encuentra comprendida entre 185°C y 209°C .

En cuanto a la geometría hexagonal (β), de entre las distintas dimensiones de celda unitaria propuestas para el caso del polipropileno, en la que coinciden varios autores es aquella que considera las siguientes dimensiones: $a=b=1.27$ nm, $c=6.35$ nm, con ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ [Cheng 1995]. La aparición de esta forma se ve favorecida bajo condiciones de cristalización específicas, como pueden ser el enfriamiento brusco,

bajos gradientes de temperatura de enfriamiento, presencia de agentes nucleantes específicos o la aplicación de deformación mecánica [Maier 1998].

El polipropileno utilizado en la presente investigación es un homopolímero isotáctico de denominación comercial ISPLEN PP050, fabricado por Repsol Química S.A. Sus características principales se presentan en la Tabla 2.2.

Se escogió un homopolímero porque se tiene un mayor conocimiento de su estructura y por la simplificación en cuanto a caracterización que supone una única composición. Es, además, un grado bien conocido por nuestro grupo de investigación ya que se ha utilizado para otros trabajos con diferentes refuerzos como hidróxidos de magnesio y aluminio [Morhain 2001], microesferas de vidrio [Arencón 2002] y arcillas catiónicas del tipo montmorillonita [Velasco 2005].

El grado escogido tiene una fluidez intermedia por lo que es adecuado para la transformación por inyección o extrusión, combinando una buena procesabilidad con unas buenas propiedades mecánicas.

Tabla 2.2. Características generales, facilitadas por el fabricante, de ISPLEN PP 050.

Índice de fluidez ⁽¹⁾ (g/10min)	Densidad (g/cm ³)	Temperatura de reblandecimiento VICAT ⁽²⁾ (°C)	Resistencia a la Tracción ⁽³⁾ (MPa)	Deformación hasta rotura ⁽³⁾ (%)
5,8	0,902	153	35	8

(1) 230°C/2160g; (2) VST A/50°C/h; (3) 50mm/min/23°C

2.3.2. Polietileno de alta densidad (HDPE)

El polietileno es un polímero termoplástico semicristalino caracterizado por tener una buena resistencia química y un buen aislamiento eléctrico además de que se puede transformar con facilidad por casi todos los procedimientos convencionales y su precio es económico; por estas razones ha tenido una amplia aceptación y se ha convertido

desde hace años, juntamente con el polipropileno, en uno de los plásticos más importante de nuestros días, ya que de forma similar al polipropileno, supuso el 21.2% del consumo de materias primas plásticas del 2003 [CEP 2004]. En la Figura 2.3. se presenta su unidad química repetitiva.

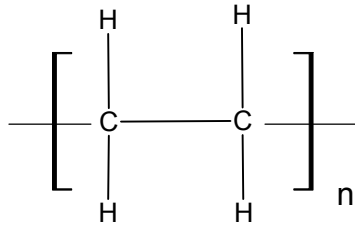


Figura 2.3. Unidad química repetitiva del polietileno.

Según las condiciones utilizadas durante la fabricación (presión, temperatura, uso de iniciadores y catalizadores), la polimerización del etileno da lugar a macromoléculas prácticamente lineales, o bien moléculas muy ramificadas. En procesos de baja presión se obtiene el polietileno de alta densidad (HDPE), el cual está formado por macromoléculas con pocas ramificaciones dando lugar a un polímero con una gran cristalinidad. El gran ordenamiento de las moléculas hace que estas estén muy próximas teniendo este polietileno una alta densidad y resistencia mecánica.

En cuanto a la geometría de la celda unitaria de la estructura cristalina del HDPE, se han reportado tres tipos diferentes [Barham 1993]: una con celdilla unidad ortorrómbica, con los siguientes parámetros de celda: $a = 0.747\text{nm}$, $b = 0.494\text{nm}$ y $c = 0.253\text{nm}$; otra con celdilla monoclinica con $a = 0.804\text{nm}$, $b = 0.479\text{nm}$, $c = 0.253\text{nm}$; y otra con celdilla hexagonal. De las tres formas cristalinas, la ortorrómbica es la más habitual; la monoclinica a menudo existe en materiales deformados plásticamente y la hexagonal ha sido observada en materiales altamente orientados a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión y bajo alta presión [Wunderlich 1976].

En este trabajo se ha usado un polietileno de alta densidad producido por Repsol YPF (*Polietileno Alcudia 4810*). Se escogió un polietileno de alta densidad para, juntamente con el estudio del polipropileno, poder tener una visión más amplia de cómo afectan los hidróxidos dobles laminares en las poliolefinas rígidas. El polipropileno y el polietileno de alta densidad presentan una rigidez similar a temperatura ambiente, pero sus

temperaturas de reblandecimiento son diferentes, siendo inferior la del polietileno de alta densidad, lo cual hace que el consumo de polipropileno sea superior respecto al polietileno de alta densidad. Ahora bien, el hecho de que el HDPE tenga temperaturas de transformación inferiores podría ser, a priori, una ventaja para un mejor mezclado en fundido, ya que posiblemente se evitaran posibles problemas de degradación de las partículas inorgánicas. Así pues, se pensó que podía ser interesante estudiar nanocompuestos preparados a partir de estos dos polímeros.

En la Tabla 2.3 se presentan las características generales del grado de polietileno usado en la presente tesis.

Tabla 2.3. Características generales, facilitadas por el fabricante, del Polietileno Alcudia 4810.

Índice de fluidez ⁽¹⁾ (g/10min)	Densidad (g/cm ³)	Temperatura de reblandecimiento VICAT ⁽²⁾ (°C)	Resistencia a la Tracción ⁽³⁾ (MPa)	Deformación hasta rotura ⁽³⁾ (%)
1	0.95	126	21	720

(1) 190 °C/2160 g; (2) ISO-306; (3) ISO-527

2.3.3. Ionómero de etileno con ácido metacrílico (EMAA)

En 1965, Rees and Vaughan [Rees 1965] definieron los ionómeros como polímeros basados en poliolefinas conteniendo un pequeño porcentaje de grupos iónicos en los que “las grandes fuerzas iónicas existentes entre las cadenas poliméricas juegan un papel determinante en el control de las propiedades”. Con el tiempo, esta definición creó problemas porque aparecieron nuevos “ionómeros” con cadenas poliméricas de diferente naturaleza y unidades iónicas también diferentes. Estos nuevos ionómeros se comportaban de forma muy similar a los polielectrolitos, especialmente en disolventes con altas constantes dieléctricas. Esta confusión entre polielectrolitos e ionómeros condujo a una nueva definición de Eisenberg y Rinaudo en 1990 [Eisenberg 1990]: “los ionómeros son polímeros en los que la mayor parte de las propiedades dependen o

están gobernadas por interacciones iónicas en regiones discretas del material (agregados iónicos), específicamente en materiales con un contenido iónico menor al 15% molar”. Esta nueva definición se refiere más al comportamiento y propiedades de los ionómeros que a su composición, diferenciando de este modo un ionómero de un electrolito.

Así pues, la estructura química de los ionómeros consiste en unidades repetitivas no iónicas alternadas con unidades iónicas. Las unidades iónicas suelen estar parcial o totalmente neutralizadas con metales alcalinos o alcalinotérreos. La distribución de dichas unidades iónicas a lo largo de la cadena polimérica es una variable a considerar ya que su emplazamiento influye en la formación de agregados iónicos que actúen como agentes entrecruzantes físicos que den lugar a ionómeros con características termoplásticas. La asociación de pares iónicos (formados por un ión y un catión) conduce a la formación de multipletes o clusters iónicos, que son la forma más pequeña de un agregado iónico [Eisenberg 1998].

Asumiendo que los multipletes tienen formas aproximadamente esféricas [Li 1989], Eisenberg estimó [Eisenberg 1998] que un multiplete está formado aproximadamente por la agrupación de 10 pares iónicos. El tamaño del multiplete depende de la forma que adopte, del tamaño de los constituyentes químicos de los pares iónicos, de la forma y naturaleza química del segmento de cadena polimérica unida al ión, de la distancia entre pares iónicos y de la energía electrostática existente entre dichos pares iónicos. En la Figura 2.4. se presenta la estructura de un cluster iónico.

El ordenamiento espacial de los multipletes ha sido investigado experimentalmente y teóricamente desde finales de los años 60, comenzando con los estudios llevados a cabo por Wilson et al. [Wilson 1968] y por Longworth y Vaughan [Longworth 1968]. Estos autores, mediante medidas de Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXS), identificaron una señal en los ionómeros de etileno que persistía por encima de la temperatura de fusión, hasta unos 300°C. Esta señal se relacionó con la presencia de agregados iónicos, siendo la señal correspondiente a los clusters iónicos, que tienen tamaños de pocos nanómetros.

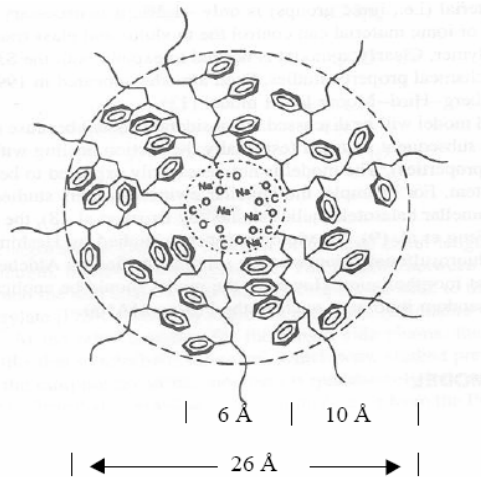


Figura 2.4. Representación de un multipléte, cluster o región de movilidad restringida de un ionómero de poliestireno con ácido metacrílico y neutralizado con sodio.

En este trabajo se ha usado un ionómero al azar de etileno y ácido metacrílico comercializado por DuPont con el nombre de Surlyn. Los ionómeros comercializados con este nombre son copolímeros con una composición típica de entre 2 a 7% de ácido metacrílico, pudiéndose presentar en las formas ácida o parcialmente neutralizada con sodio o zinc. El grado de Surlyn utilizado en este trabajo es Surlyn 8920, grado en el que los grupos ácidos (que representan un 5.4% en moles del ionómero) están parcialmente neutralizados con iones sodio (un 60% de los grupos ácidos). En la Figura 2.5. se presentan las unidades químicas repetitivas de este ionómero y en la Tabla 2.4. se muestran algunas de sus características principales.

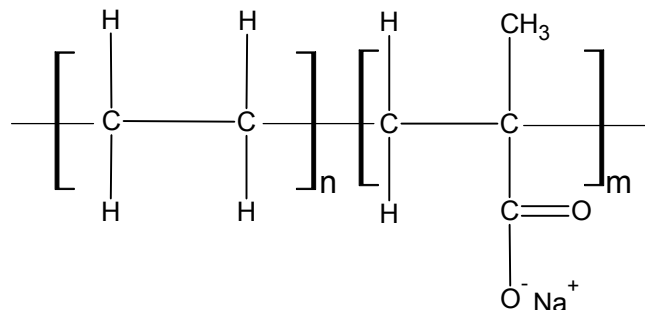


Figura 2.5. Ionómero de etileno con ácido metacrílico neutralizado con sodio.

Tabla 2.4. Características generales, proporcionadas por el fabricante, del Surlyn 8920.

Índice de fluidez ⁽¹⁾ (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)	Temperatura de reblandecimiento VICAT ⁽²⁾ (°C)	Resistencia a la tracción ⁽³⁾ (MPa)	Deformación hasta rotura (%)
0.9	0.95	58	15.2	350

(1) 190 °C/2160 g (2) ISO-306/método B (3) 50mm/min / 23°C.

Se escogió este grado porque tiene un alto porcentaje de neutralización de los grupos ácidos, lo cual, a priori, podría favorecer el hecho de que, en estado fundido, dichos grupos iónicos se encuentren disociados y, por tanto, el anión metaacrílico pueda interaccionar con las partículas de los LDHs adhiriéndose a la superficie de las láminas y favoreciendo su exfoliación o bien introduciéndose en el espacio interlaminar de los LDHs, vía intercambio iónico, y expandiendo su estructura.

Este ionómero fue utilizado, además de cómo fase continua, como compatibilizante en algunas de las formulaciones con polietileno.

2.3.4. Copolímero de polipropileno con injertos de anhídrido maléico (PP-g-MAH)

En la Figura 2.6. se presenta la estructura química del copolímero de etileno con anhídrido maléico. Este copolímero viene siendo utilizado en formulaciones de polipropileno reforzado con diferentes tipos de partículas inorgánicas ya que actúa como nexo de unión entre las partículas inorgánicas y el polipropileno. En concreto ya fue utilizado por nuestro grupo para compatibilizar mezclas de microesferas de vidrio [Arencon 2002] y de montmorillonita [Velasco 2005] con polipropileno.

En la presente tesis el copolímero de PP-g-MAH, utilizado como compatibilizante para algunas de las formulaciones con el polipropileno, ha sido suministrado por la empresa Eastman Chemical S.A., con denominación comercial *Epolene G-3003*. Este grado tiene una densidad de 0.912 g/cm³ y aproximadamente un 2% en peso de maléico.

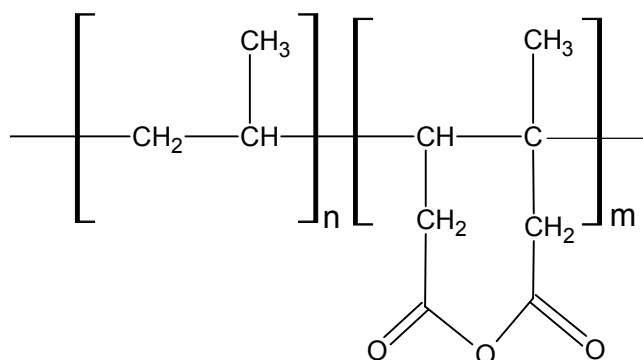


Figura 2.6. Estructura química del copolímero de injerto polipropileno-anhídrido maleico.

2.3.5. Copolímero tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno con injertos de anhídrido maléico (SEBS-g-MAH)

El SEBS-g-MAH utilizado como compatibilizante en algunas de las formulaciones con polipropileno fue suministrado por la empresa *AKElastomer*, con denominación comercial *Tuftec M1913*, con una densidad de 0.92 g/cm^3 y con una proporción estireno/(etileno/butileno) 30/70. Tiene un 2.59% en peso de maleico. En la Figura 2.7. se presenta su estructura química.

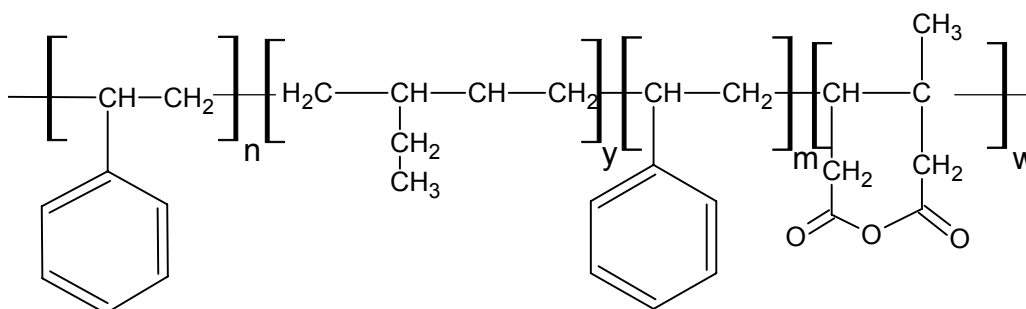


Figura 2.7. Estructura química del copolímero tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno con injertos de anhídrido maléico

Este copolímero, al igual que el PP-g-MAH, es también ampliamente utilizado en formulaciones de polipropileno reforzado. Ahora bien, debido a la diferente naturaleza del grupo químico que se une al injerto, actúa de manera diferente creando una interfase elastomérica entre la matriz y el refuerzo, al ser el SEBS un polímero más flexible que el PP.

Capítulo 3. Procedimientos y técnicas experimentales

En este capítulo se indican aquellos aspectos relacionados con los procedimientos de preparación tanto de los híbridos como de los materiales compuestos así como las condiciones experimentales con las que se han aplicado las diferentes técnicas utilizadas para su caracterización.

3.1. Preparación del LDH híbrido

Partiendo de los precursores presentados en el **Apartado 2.1.** del **Capítulo 2: Materiales**, se estudiaron cuatro vías o rutas diferentes para sustituir los aniones carbonato presentes en el espacio interlamilar por aniones dodecil sulfato. En función de las rutas utilizadas es de esperar que se encontraran diferencias sobretodo en lo que respecta a cristalinidad y composición química de los híbridos obtenidos.

A continuación se describen de forma general de las cuatro rutas estudiadas:

Ruta a) Reconstitución directa:

El proceso de reconstitución directa consistió en la calcinación previa del LDH precursor para convertirlo en los óxidos correspondientes de magnesio y aluminio y posteriormente reconstituir el hidróxido mezclando dichos óxidos, bajo agitación continua y atmósfera inerte, en una disolución acuosa de aniones dodecil sulfato.

Ruta b) Reconstitución en dos pasos:

Al igual que en la ruta anterior, el primer paso fue calcinar el LDH precursor, pero en este caso los óxidos resultantes se dispersaron en una disolución acuosa de aniones cloruro para formar un LDH intermedio. Posteriormente se llevo a cabo una reacción de intercambio iónico dispersando el LDH con aniones cloruro en una disolución acuosa de aniones dodecil sulfato.

Ruta c) Intercambio directo:

En este procedimiento se procedió al intercambio directo de los aniones carbonato por aniones dodecil sulfato mediante la dispersión del LDH precursor en una disolución acuosa de aniones dodecil sulfato.

Ruta d) Intercambio en dos pasos:

En este procedimiento primero se intercambiaron los aniones carbonato del precursor por aniones cloruro mediante reacción de intercambio iónico, formándose un compuesto intermedio con aniones cloruro. Posteriormente se intercambiaron los cloruros por aniones dodecil sulfato, igualmente por reacción de intercambio iónico.

Así pues, siguiendo las rutas descritas anteriormente, se preparó un LDH híbrido a partir de los dos precursores de partida. Como se puede observar en la Figura 3.1., partiendo del LDH₁ se probaron las rutas a) y b) de *reconstitución directa* y *reconstitución de dos pasos*, resultando los compuestos HTDS1, HTDS2 y HTDS3. Para obtener los dos primeros (HTDS1 y HTDS2) se utilizó la misma ruta, la *reconstitución directa*, pero con diferente concentración de aniones dodecil sulfato en el medio acuso de reconstitución. El tercer híbrido (HTDS3) se preparó mediante la ruta de *reconstitución en dos pasos*.

En cuanto al híbrido preparado a partir del LDH₂, se prepararon tres compuestos mediante las rutas b), c) y d) de *intercambio directo*, *intercambio en dos pasos* y *reconstitución en dos pasos*. Tal como se puede ver en la Figura 3.1., el híbrido SyDSdir fue obtenido mediante la ruta c), intercambiando directamente los aniones carbonato por los aniones dodecil sulfato. El híbrido SyDS se preparó mediante el *intercambio en dos pasos*: primero se intercambiaron los aniones carbonato por los cloruros (SyCl) para posteriormente intercambiar estos últimos por aniones dodecil sulfato. Finalmente el híbrido SyDScal fue preparado mediante la ruta de *reconstitución en dos pasos*, siguiendo el mismo procedimiento experimental utilizado que para preparar el híbrido HTDS3.

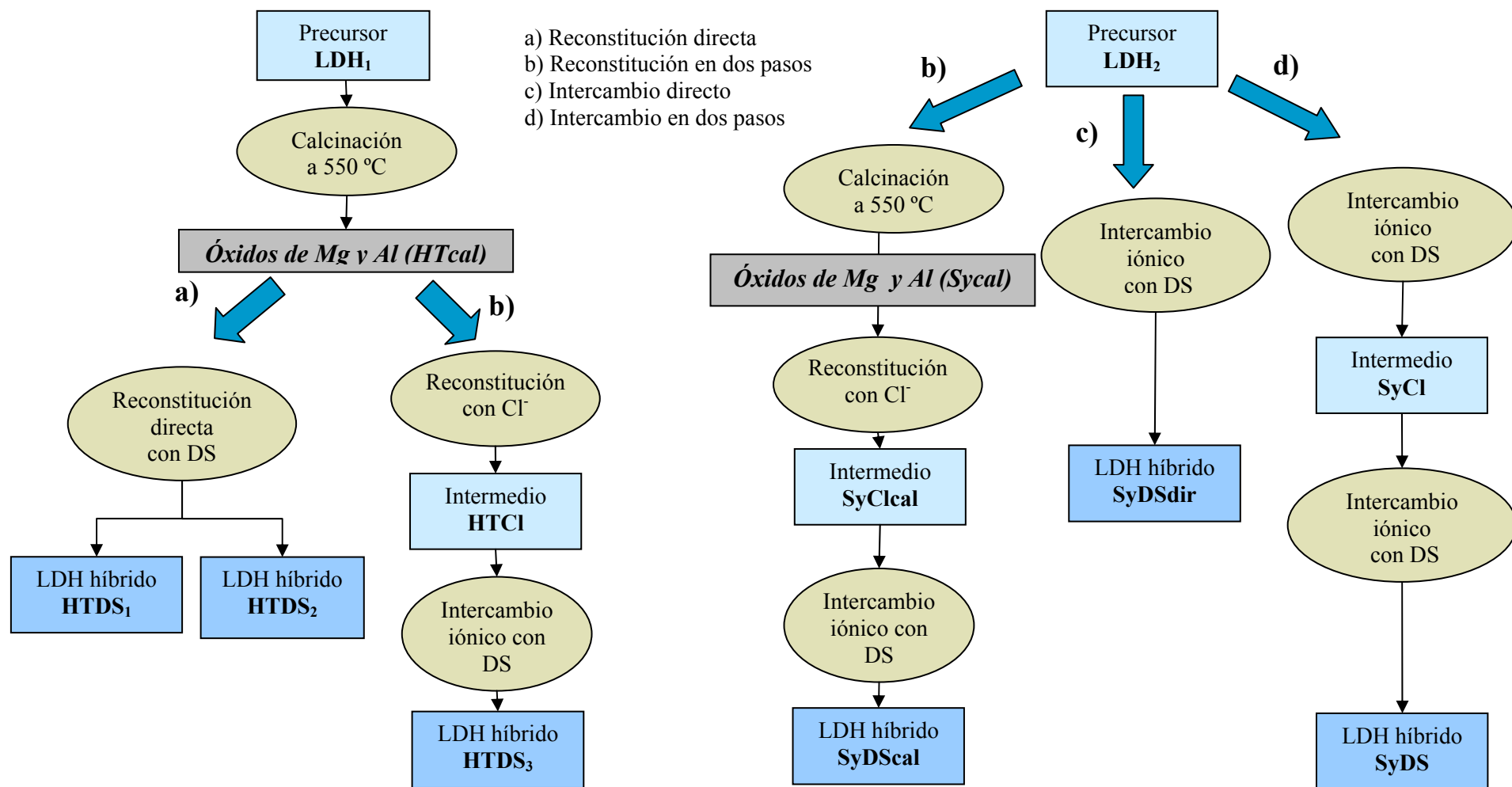


Figura 3.1. Esquema de las rutas llevadas a cabo para obtener el LDH híbrido a partir de los LDHs precursores.

A continuación se describen los detalles experimentales de la preparación de los diferentes compuestos presentados en la Figura 3.1.

A partir del precursor LDH₁:

- i) **HTcal** (Calcinación): Se obtuvo mediante calcinación del LDH₁ en un horno mufla (en atmósfera de aire) a 550°C durante 3 horas.
- ii) **HTDS1** (Reconstitución directa): Se preparó mezclando en un recipiente con atmósfera de nitrógeno una disolución acuosa de aniones dodecil sulfato en una concentración de dos veces la capacidad de intercambio iónico (AEC) del precursor. Se mantuvo en agitación durante un día. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.
- iii) **HTDS2** (Reconstitución directa): Procedimiento idéntico al anterior pero utilizando una concentración de aniones dodecil sulfato igual a la AEC del precursor.
- iv) **HTCl** (Reconstitución en presencia de cloruros): Este compuesto se preparó mezclando en un recipiente con atmósfera de nitrógeno una disolución acuosa de cloruro sódico (con una concentración tres veces superior a la AEC del precursor) y HTcal. Se mantuvo en agitación el conjunto durante 24 horas. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.
- v) **HTDS3** (Intercambio a partir de HTCl): Para preparar este híbrido se mezcló la pasta resultante del proceso de anterior con una disolución acuosa de aniones DS en una concentración dos veces superior a la AEC del precursor. Se mantuvo el sistema en agitación durante tres días bajo atmósfera de nitrógeno. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.

A partir del precursor LDH₂:

- vi) **Sycal** (Calcinación): Se preparó calcinando el LDH₂ en un horno mufla (con atmósfera de aire) a 550°C durante 3 horas.
- vii) **SyClcal** (Reconstitución en presencia de cloruros): Para preparar este compuesto intermedio se mezclaron en un recipiente con atmósfera de nitrógeno una disolución acuosa de cloruro sódico (con una concentración dos veces superior a la AEC del precursor) y Sycal. Se mantuvo el sistema en agitación durante 24 horas. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.
- viii) **SyDScal** (Intercambio a partir de SyClcal): La pasta resultante del proceso anterior mezcló con una disolución acuosa de aniones DS (en una concentración dos veces superior a la AEC del SyClcal). Se mantuvo el sistema en agitación durante tres días en atmósfera de nitrógeno. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.
- ix) **SyCl** (Intercambio de carbonatos por cloruros): Este compuesto se preparó mezclando el LDH₂ con una disolución acuosa de aniones cloruro (en una concentración tres veces superior a la AEC). Se mantuvo el sistema en agitación durante 5 horas. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.
- x) **SyClcal** (Reconstitución en presencia de cloruros): Este compuesto intermedio se preparó mezclando en un recipiente con atmósfera de nitrógeno una disolución acuosa de cloruro sódico (en una concentración tres veces superior a la AEC) y Sycal. Se mantuvo en agitación el conjunto durante 24 horas. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.
- xi) **SyDS** (Intercambio de cloruros por aniones dodecil sulfato): Para preparar este híbrido, la pasta resultante del proceso anterior (SyCl) se mezcló con una disolución acuosa de aniones DS en una concentración dos veces superior a la

AEC del SyCl. Se mantuvo el sistema en agitación durante tres días y bajo atmósfera de nitrógeno. El precipitado se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 105°C.

- xii) **SyDSdir** (Intercambio de carbonatos por aniones DS): Se preparó mezclando el LDH₂ con una disolución acuosa de dodecil sulfato en una concentración dos veces superior a la AEC teórica del precursor. Se mantuvo el sistema en agitación durante 72 horas. El precipitado se filtró y lavó con agua destilada para posteriormente secarlo en estufa a 105°C.

Además de los compuestos anteriores se prepararon dos compuestos homólogos a los precursores LDH₁ y LDH₂ para utilizarlos como referencia en la caracterización de los compuestos preparados por reconstitución, a saber:

- i) **HTCO₃** (Reconstitución en presencia de carbonatos): Se preparó mezclando una disolución acuosa de carbonato sódico (en una concentración dos veces superior a la AEC teórica del precursor LDH₁) y HTcal.
- ii) **SyCO₃** (Reconstitución en presencia de carbonatos): Se preparó siguiendo el mismo procedimiento experimental que para el HTCO₃ pero en este caso se partió del precursor LDH₂.

3.2. Preparación de nanocompuestos

3.2.1. Composición en estado fundido

Se prepararon tres series básicas de compuestos con aproximadamente un 10% en peso de hidróxidos dobles laminares (tanto del precursor como del híbrido). Estas series difieren en el polímero empleado como fase continua, a saber: polipropileno (PP), polietileno (PE) y copolímero de etileno con ácido metacrílico (EMAA).

En las series de polipropileno y polietileno también se estudió el efecto de compatibilizantes, preparándose compuestos homólogos con un 2% en peso de PP-g-MAH y SEBS-g-MAH para la serie de materiales con polipropileno y con un 2% de EMAA para la serie con polietileno.

En el caso de los materiales con polipropileno y compatibilizantes se prepararon también compuestos diluidos con un 5% en peso del LDH híbrido.

La nomenclatura empleada para cada compuesto estudiado y para los polímeros puros así como la composición de cada uno de los compuestos queda recogida en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Referencia y composición de los compuestos LDH/polímero.

Referencia	Composición (% en peso)
SERIE MATERIALES POLIPROPILENO	
PP	PP (100)
PPHT	PP/LDH precursor (90/10)
PPHTDS	PP/LDH híbrido(90/10)
PPMHTDS	PP/PP-g-MAH/LDH híbrido (88/2/10)
PPMHTDSD	PP/PP-g-MAH/LDH híbrido (94/1/5)
PPSHTDS	PP/SEBS-g-MAH/LDH híbrido (88/2/10)
PPSHTDSD	PP/SEBS-g-MAH/LDH híbrido (94/1/5)
SERIE MATERIALES POLIETILENO	
PE	HDPE (100)
PES	HDPE/EMAA(98/2)
PEHT	HDPE/LDH precursor (90/10)
PESHT	HDPE/EMAA/LDH precursor (88/2/10)
PEHTDS	HDPE/LDH híbrido (90/10)
PESHTDS	HDPE/EMAA/LDH híbrido (88/2/10)
SERIE MATERIALES ETILENO-ÁCIDO METACRÍLICO	
SUR	EMAA (100)
SUR-HT	EMAA/LDH precursor (90/10)
SUR-HTDS	EMAA/LDH híbrido (90/10)

Todos los materiales fueron preparados mediante el procedimiento de “mezclado en fundido” con una extrusora corrotatoria de doble husillo (*Collin ZK-35*) con diámetro de tornillo de 25 mm y una relación longitud diámetro $L/D=36$. La configuración de los tornillos de esta extrusora presenta tres zonas de mezcla constituidas por discos amasadores que favorecen el mezclado homogéneo de los diferentes compuestos. Gracias a esta especial configuración geométrica de los tornillos de la extrusora se garantiza un buen mezclado de los diferentes componentes, tanto de tipo distributivo como dispersivo.

A continuación se describen las condiciones experimentales utilizadas para cada serie de materiales.

3.2.1.1. Condiciones experimentales de composición de los materiales con polipropileno

Por la zona de alimentación de la extrusora se introdujo una mezcla del compuesto inorgánico (previamente acondicionado 24 horas a 105°C) en forma de polvo y el polipropileno en forma de granza en las proporciones necesarias para preparar compuestos con un 10% en peso de LDH.

El perfil de temperaturas empleado fue desde 150°C en la zona de alimentación del material hasta 190°C en la zona de dosificación del material.

La velocidad de giro de los husillos se mantuvo constante a 60 r.p.m. La temperatura de la masa fundida, medida justo antes de la salida por la boquilla no superó en ninguno de los casos los 200°C. El material extruido fue enfriado en un baño de agua y posteriormente granceado. Una parte de este último se volvió a mezclar con granza de los polímeros compatibilizantes utilizando las mismas condiciones del proceso anterior para preparar los materiales con compatibilizante. Igualmente, parte de la mezcla resultante se diluyó con polipropileno y se extruyó igualmente en las mismas condiciones anteriores para preparar los compuestos con 5% en peso de LDHs.

3.2.1.2. Condiciones experimentales de composición de los materiales con polietileno

De forma similar que para los materiales con polipropileno, por la zona de alimentación de la extrusora se introdujo una mezcla del compuesto inorgánico y el polietileno en las proporciones necesarias para preparar compuestos con un 10% en peso de LDH.

El perfil de temperaturas empleado fue desde 130°C en la zona de alimentación del material hasta 160°C en la zona de dosificación del material. La velocidad de giro de los husillos se mantuvo constante a 60 r.p.m. La temperatura de la masa fundida, medida justo antes de la salida por la boquilla no superó en ninguno de los casos los 170°C. El material fue enfriado y posteriormente granceado. Parte de la granza se mezcló en las proporciones necesarias con el EMAA para preparar los compuestos con compatibilizante utilizando las mismas condiciones de procesado.

3.2.1.3. Condiciones experimentales de composición de los materiales con el ionómero de etileno con ácido metacrílico

Por la zona de alimentación de la extrusora se introdujo una mezcla del compuesto inorgánico y el ionómero en las proporciones necesarias para preparar compuestos con un 10% en peso de LDH.

El perfil de temperaturas empleado fue desde 130°C en la zona de alimentación del material hasta 160°C en la zona de dosificación del material siendo la velocidad de giro de los husillos de 60 r.p.m. La temperatura de la masa fundida, medida justo antes de la salida por la boquilla, no superó los 170°C. El material extruido fue enfriado y posteriormente granceado.

3.2.2. Preparación de probetas

Las probetas de los diferentes materiales fueron preparadas a partir de placas de 1 mm de espesor y discos de 3 mm de espesor, moldeados por compresión en una prensa de

platos calientes IQAP LAP. Se realizaron diferentes pruebas para obtener las condiciones óptimas de conformado para cada una de las series de materiales. En la Tabla 3.2. quedan recogidas las condiciones experimentales utilizadas para preparar las placas y discos de cada una de la serie de materiales.

A partir de las placas de 1 mm se troquelaron probetas de tracción tipo halterio según la norma ASTM D638-91 [ASTM 1969]. Igualmente, a partir de estas mismas placas, se troquelaron probetas para medidas del límite del índice de oxígeno según la norma UNE-EN ISO 4589-2 [UNE 2001], ensayos de combustibilidad vertical según la norma UL 94 [Hellerich 1989]. En la Figura 3.2. se presentan la geometría y dimensiones de las probetas troqueladas. También se obtuvieron muestras para la determinación de cenizas y análisis termogravimétrico.

Por otra parte, a partir de los discos de 3 mm de espesor, se mecanizaron probetas prismáticas (25 x 5 x 3 mm³) utilizadas tanto para las medidas de difracción de Rayos X como para las medidas de Análisis mecánico dinámico (DMA) bajo deformación de flexión. Igualmente, a partir de probetas prismáticas similares, se hicieron cortes ultramicrotómicos para las observaciones de TEM y se mecanizaron asimismo las probetas para medidas de DMA bajo deformación de cizalla. En la Figura 3.32. se presentan la geometría y dimensiones de las probetas obtenidas a partir de los discos.

En cuanto a las medidas de DSC, se obtuvieron muestras a partir de los discos moldeados y directamente de la granza de los diferentes materiales extruidos.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales para el moldeo por compresión de las placas y los discos.

Serie de materiales	Temperatura moldeo (°C)	Presión máxima moldeo (bares)	Presión enfriamiento (bares)	Tiempo enfriamiento (min)
Polipropileno	165	95	50	10
Polietileno	160	45	60	10
Etileno-ácido metacrílico	135	95	50	10

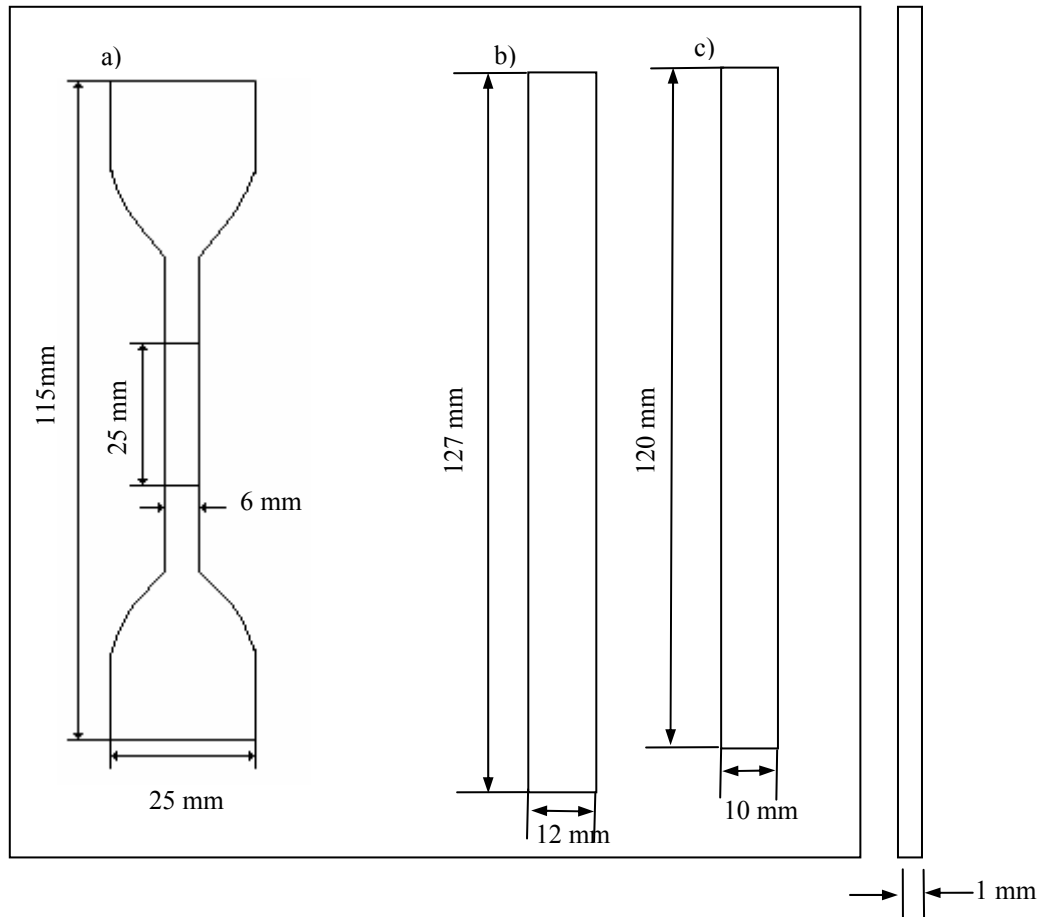


Figura 3.2. Geometría de las probetas obtenidas a partir de las placas moldeadas por compresión: a) probeta de tracción; b) probeta para combustibilidad vertical; c) probeta para índice de oxígeno.

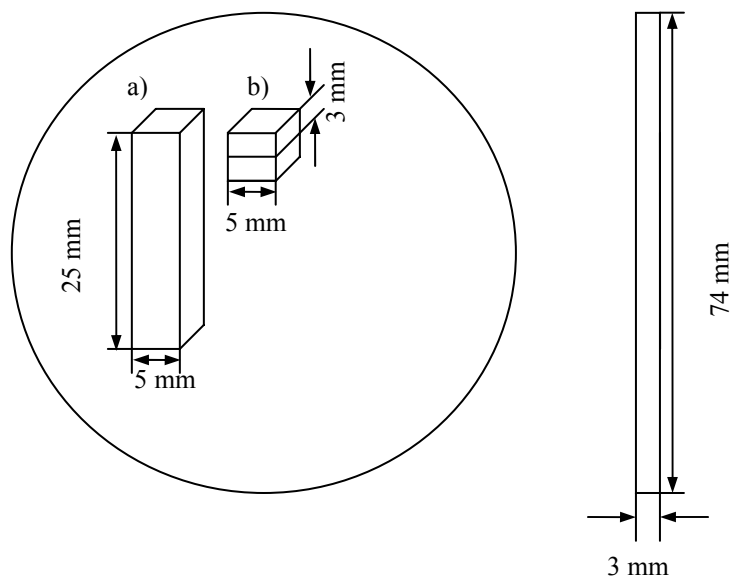


Figura 3.3. Geometría de las probetas obtenidas a partir de los discos moldeados por compresión: a) probeta para medidas de DRX y DMA bajo deformación de flexión; b) probeta para medidas de DMA bajo deformación de cizalla.

3.3. Caracterización de los hidróxidos dobles laminares

A continuación se describen las condiciones experimentales para la caracterización de los LDHs precursores, compuestos intermedios e híbrido resultante.

3.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

El análisis de la composición química se realizó mediante Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las medidas se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro Nicolet 510. Las muestras fueron preparadas mezclando un 3% en peso de los LDHs con KBr puro. Los espectros se recogieron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} como una media de 36 scans.

3.3.2. Difracción de Rayos X

Las medidas de Difracción de Rayos X se llevaron a cabo en el difractómetro Siemens D-500 de los Servicios Científico técnicos de la Universidad de Barcelona. Este difractómetro emite radiación CuK_α de una longitud de onda $\lambda = 0,154\text{nm}$. Las medidas se hicieron sobre las muestras en forma de polvo compactado. Se hizo un barrido de ángulos entre $2\theta = 1.976$ hasta $2\theta = 60^\circ$ con incrementos de 0.05° .

3.3.3. Densidad

Las medidas de densidad se llevaron a cabo utilizando un picnómetro de Helio modelo AccuPyc 1330 V2.01 de los Servicios Científico técnicos de la Universidad de Barcelona.

3.3.4. Superficie específica

Las medidas de superficie específica se llevaron a cabo aplicando el método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller para la determinación de superficies, y que se basa en la adsorción de un gas inerte (nitrógeno) a baja temperatura sobre una

superficie sólida. El instrumento utilizado fue un Micromeritics ASAP 2000 de los Servicios Científico técnicos de la Universidad de Barcelona.

3.3.5. Análisis Termogravimétrico

Para la evaluación de la pérdida de masa con la temperatura se utilizó el análisis termogravimétrico. El rango de temperaturas estudiado fue de 20 a 1000°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Todas las medidas fueron realizadas en atmósfera oxidante (aire). El equipo utilizado fue una termobalanza Setaram TG-DTA 92 y se llevaron a cabo en el Laboratorio de de Investigación en Formaciones Salinas del Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica de la Universidad de Barcelona.

3.4. Caracterización de los nanocompuestos

3.4.1. Composición en peso

Para la determinación de la composición en peso de hidróxidos dobles laminares en los compuestos, se utilizó el ensayo normalizado de determinación del contenido de cenizas en materiales plásticos, según la norma UNE 53-090 [UNE 1976].

Las muestras se calcinaron en un horno de mufla a 600 °C, temperatura a la que los polímeros se transforman totalmente en sustancias volátiles, mientras que los hidróxidos dobles laminares se transforman en sus correspondientes óxidos de magnesio y aluminio. Se realizaron un mínimo de 3 medidas para cada material. El porcentaje en peso de LDH (W_{LDH}) se obtuvo al dividir el peso de las cenizas corregido (teniendo en cuenta la descomposición del LDH) entre el peso de la muestra original,

$$W_{LDH} = \frac{m_1}{m_0} 100 \quad (3.1.)$$

donde m_0 y m_1 corresponden a la masa de la muestra y la de las cenizas corregida respectivamente

3.4.2. Densidad

La densidad de los compuestos, en principio, puede estimarse con los valores de la densidad del polímero y de la carga y con el valor de porcentaje en peso de esta última (W_{LDH}) obtenido experimentalmente, de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\rho_c^*} = \frac{W_{LDH}}{\rho_{LDH}} + \frac{(1 - W_{LDH})}{\rho_p} \quad (3.2.)$$

donde ρ_c^* es la densidad estimada del compuesto; ρ_p es la densidad del polímero y ρ_{LDH} es la densidad del LDH. No obstante, para disponer de valores totalmente experimentales de densidad, se empleó el método de la balanza de Mohr, basado en el principio de Arquímedes, en el que una muestra de material de masa conocida (M) se pesa suspendida en el seno de un líquido de densidad conocida (alcohol metílico, $\rho_{MetOH} = 0.792 \text{ g/cm}^3$), obteniéndose un peso M' . El valor de la densidad de cada compuesto (ρ_c) se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_c = \frac{M \rho_{EtOH}}{M - M'} \quad (3.3.)$$

3.4.3. Composición en volumen

La fracción en volumen que ocupan los LDHs (V_{LDH}) en cada compuesto se calculó a partir de los valores experimentales de densidad de las partículas y del compuesto, con la siguiente fórmula:

$$V_{LDH} = \frac{\rho_c}{\rho_{LDH}} W_{LDH} \quad (3.4.)$$

3.4.4. Índice de fluidez

Se determinó el índice de fluidez de los materiales estudiados según la norma ASTM D-1238 [ASTM 1990]. El índice de fluidez es una medida relacionada con la viscosidad del fundido a bajas velocidades de deformación y con su densidad. Se empleó un plastómetro *CEAST*, utilizando un peso de 2.16 kg y una temperatura de 230 °C para la serie de materiales de polipropileno y una temperatura de 190°C para las series de materiales con polietileno y con el ionómero de etileno con ácido metacrílico, utilizándose el mismo peso de 2.16 Kg. Se empleó una boquilla normalizada de 2.095 mm de diámetro. Se tomaron un mínimo de 10 medidas en un intervalo de 10 minutos, que fueron promediadas para el cálculo del índice de fluidez.

3.4.5. Temperatura de reblandecimiento Vicat

Se determinó la temperatura de reblandecimiento Vicat con un equipo *CEAST 6510* y bajo las condiciones del método B la norma UNE-118-78 [UNE 1978]. En este método la carga aplicada sobre el penetrador de 5 Kg y la velocidad de calentamiento es de 50°C/h.

3.4.6. Difracción de Rayos X

Esta técnica se utilizó para evaluar el grado de exfoliación y/o intercalación del LDH en el polímero. Además permitió elucidar la estructura cristalina del polipropileno y polietileno en los compuestos.

Las medidas se llevaron a cabo sobre probetas prismáticas de los compuestos en las mismas condiciones que las descritas en el punto 3.3.2. del presente capítulo.

3.4.7. Calorimetría diferencial de barrido

En la presente tesis se ha aplicado la calorimetría diferencial de barrido al estudio de la influencia de las partículas laminares en el comportamiento de cristalización y fusión de las diferentes series de materiales estudiados.

El equipo utilizado para las determinaciones de calorimetría diferencial de barrido fue un calorímetro *Perkin Elmer Pyris 7*, equipado con un sistema de refrigeración *Intracooler Perkin 2P*, basado en una mezcla de glicoles. La calibración de la temperatura y de la entalpía de fusión se realizó con patrones estándar de indio y plomo. Las muestras fueron tomadas a partir de la granza de los diferentes materiales extruidos y a partir de los discos moldeados por compresión, con un peso aproximado de entorno a 10 mg.

A partir de los valores de entalpía de fusión (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c) pudieron estimarse el contenido de fase cristalina o cristalinidad (X) de los materiales, a partir de la siguiente expresión:

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (3.5.)$$

donde ΔH_0 es el valor teórico de la entalpía de fusión de las matrices de las series de materiales preparados. En el caso de los materiales con polipropileno se tomó como valor el teórico el reportado por Wunderlich [Wunderlich 1990] ($\Delta H_0 = 207.1$ J/g), valor para un polipropileno 100% cristalino y monodisperso. Para los materiales con polietileno y con el ionómero de etileno con ácido metacrílico el valor teórico tomado fue $\Delta H_0 = 293$ J/g, reportado igualmente por Wunderlich para un polietileno 100% cristalino y monodisperso.

En cuanto a los detalles experimentales de los procedimientos llevados a cabo, a continuación se describe la metodología seguida en función de la serie de materiales estudiados

3.4.7.1. Procedimiento experimental seguido para la serie de materiales de polipropileno

En el caso de la serie de materiales con polipropileno se realizaron dos tipos de experimentos que a continuación se detallan:

a) Caracterización preliminar:

Mediante este experimento se obtuvieron los parámetros térmicos fundamentales de cristalización y fusión del polipropileno para una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. El procedimiento experimental consistió en primer lugar en un calentamiento de 30°C a 200°C, manteniendo la muestra a 200°C durante dos minutos. Tras el borrado de la historia térmica se llevo a cabo un enfriamiento entre 200°C y 30°C para evaluar las características de cristalización. Por último se hizo un segundo calentamiento entre 30°C y 200°C para evaluar las características de fusión.

b) Cinética de cristalización no isotérmica

Para profundizar en el estudio de la cristalización del polipropileno en presencia de las partículas de LDH se aplicó un procedimiento de cristalización no isotérmico. Este consistió en primer lugar en un calentamiento desde 30°C hasta 200 °C manteniéndose esta temperatura durante 2 minutos para borrar la historia térmica del material para posteriormente efectuar diferentes ciclos de enfriamiento con velocidades de 5, 10, 20, 30 y 40°C/min. Tras cada ciclo de enfriamiento la muestra se llevó de nuevo a 200 °C a una velocidad constante de 10 °C/min.

A partir de los termogramas obtenidos se determinaron los siguientes parámetros: temperatura de cristalización (T_c), tomada como la del máximo del pico exotérmico; la temperatura de fusión (T_m), tomada como el máximo del pico endotérmico y las entalpías de fusión (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c), siendo éstas las áreas de los picos de fusión y cristalización respectivamente. Además, para las exotermas de cristalización del polipropileno se determinaron los siguientes parámetros: T_{onset} , $T_k - T_c$ y Δw , siendo T_{onset} la temperatura de inicio de la cristalización, T_k la intersención de la línea base con la tangente de la exoterma y Δw la anchura a media altura de dicho pico exotérmico. En

la Figura 3.4. se presentan los parámetros obtenidos a partir de los registros del DSC del PP.

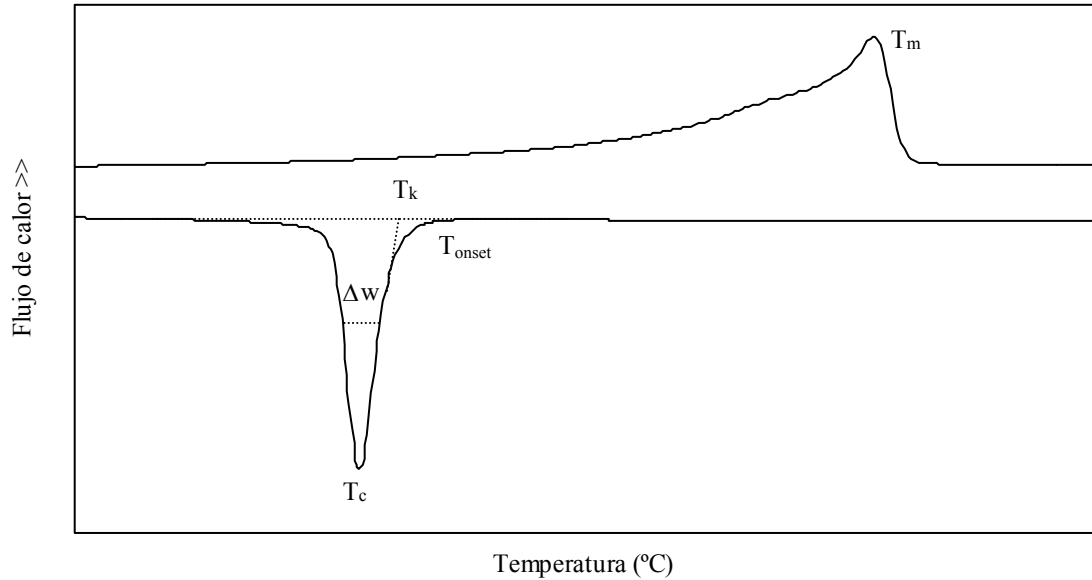


Figura 3.4. Parámetros obtenidos a partir de las medidas de DSC del PP

A partir de los parámetros obtenidos de los termogramas anteriores se hizo un análisis exhaustivo relativo a la cinética de cristalización aplicando las aproximaciones teóricas de la ecuación de Avrami para condiciones de cristalización no isotérmicas según Ozawa, Liu y Jeziorny. Por otra parte, se determinó la actividad de nucleación de los LDHs así como la energía superficial de los cristales poliméricos formados mediante otra aproximación teórica de la ecuación de Avrami a procesos dinámicos desarrollada por Dobrevá y Gutzow.

3.4.7.2. Procedimiento experimental seguido para la serie de materiales de polietileno

Para la serie de materiales con polietileno el procedimiento experimental consistió en primer lugar en un calentamiento de 20°C a 160°C, manteniendo la muestra a 160°C durante dos minutos. Tras el borrado de la historia térmica se llevó a cabo un enfriamiento entre 160°C y 20°C. Por último se hizo un segundo calentamiento entre

20°C y 160°C. La velocidad tanto de calentamiento como de enfriamiento se mantuvo constante en todos los ciclos a 10°C/min.

3.4.7.3. Procedimiento experimental seguido para la serie de materiales del ionómero de etileno con ácido metacrílico

En el caso de la serie de materiales con el ionómero de etileno con ácido metacrílico, se realizaron dos tipos de experimentos: uno referente a una caracterización preliminar básica y otro para estudiar la influencia de las partículas en la transición térmica de los clusters iónicos, conocida como transición “orden-desorden”. A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido para cada uno de los citados experimentos.

a) Caracterización preliminar

Esta serie de experimentos se realizó para hacer una identificación preliminar de las principales transiciones térmicas del ionómero de etileno con ácido metacrílico y se llevo a cabo mediante un primer calentamiento de los materiales entre -10°C y 160°C. Tras un mantenimiento de la temperatura final durante 2 minutos, se llevo a cabo un enfriamiento del material desde 160°C a -10°C. Por último se llevo a cabo un nuevo calentamiento entre -10°C y 160°C. La velocidad de calentamiento/enfriamiento se mantuvo constante a 10°C/min.

b) Estudio de la transición “orden-desorden”

Tras un envejecimiento del material a temperatura ambiente de 23±2°C durante como mínimo cuatro meses después de la extrusión de los materiales compuestos, se llevo a cabo una fusión de una primera muestra entre -10°C y 160°C. Tras un mantenimiento de la temperatura final durante 2 minutos, se enfriaron hasta 20°C. Finalmente se registro un nuevo termograma entre 20 y 160°C. Esta muestra represento la fusión a tiempo cero.

Se procedió de igual forma con 5 muestras más, pero antes de registrar el segundo calentamiento las muestras se envejecieron durante 20, 70, 120, 216 y 504 horas.

La velocidad de calentamiento/enfriamiento se mantuvo constante a 10°C/min.

3.4.8. Microscopía electrónica de transmisión

Las observaciones de TEM se llevaron a cabo en un equipo *JEOL 1200-EXII* con cámara digitalizada de alta resolución de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona.

Las muestras de las series de materiales con polipropileno y polietileno fueron preparadas mediante la técnica de ultramicrotoma a temperatura ambiente mientras que para las muestras con el ionómero de etileno con ácido metacrílico se tuvo que utilizar la técnica de crioultramicrotoma, haciéndose los cortes a temperaturas inferiores a 0°C en un ultramicrotomo Leica Ultracut UCT equipado con unidad de crioultramicrotoma. Se observaron por el microscopio de transmisión muestras ultrafinas de entre 30 y 100 nanómetros.

3.4.9. Ensayo de tracción

Los ensayos realizados para determinar las propiedades a tracción de los materiales se llevaron a cabo siguiendo en lo posible el procedimiento descrito por la norma ASTM D-638 [ASTM 1995]. Para ello se utilizó una máquina universal de ensayos *Galdabini Sun 2500* equipada con una célula de carga de 25 kN, con velocidad de desplazamiento de mordazas constante. La medición del alargamiento porcentual se realizó con un videoextensómetro acoplado a la máquina de ensayos.

Los ensayos se realizaron a tres velocidades de desplazamiento de mordazas: 1, 10 y 100 mm/min para las series de materiales de polietileno y polipropileno y a 10 mm/min para la serie de materiales con ÉMAA.

La velocidad de deformación ($\dot{\varepsilon}$) se obtuvo partir de la relación:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L_0} \quad (3.6.)$$

donde v es la velocidad de desplazamiento de mordazas y L_0 la distancia inicial entre marcas, que en todos los casos fue de 25 mm.

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Por cada material y velocidad de ensayo se utilizaron un mínimo de 5 probetas.

A partir de los registros tensión-deformación ingenieril obtenidos se determinaron los siguientes parámetros:

- **Módulo de Young (E)**. Calculado como la pendiente de la zona lineal de la curva tensión-deformación.
- **Resistencia a tracción (σ_{max})**. Se tomó el valor de la tensión máxima alcanzada.
- **Elongación a rotura (ε_{rot})**. Se tomo como el porcentaje total de alargamiento hasta la rotura. En ciertos casos se detuvo el ensayo sin ocurrir rotura por lo que el valor de elongación a rotura se tomo como mayor al porcentaje total de alargamiento en el punto en que se paró el ensayo.

3.4.10. Análisis mecánico-dinámico (DMA)

Las medidas para las series de materiales con HDPE y PP se llevaron a cabo sometiendo a la probeta a deformaciones de flexión. En el caso de los materiales con EMAA se realizaron dos tipos de medidas: un tipo sometiendo a la probeta a deformaciones de cizalla (Figura 3.3.a)) y otro tipo de medidas sometiendo a la probeta a deformaciones de flexión (Figura 3.3.b)). Ambas medidas fueron llevadas a cabo en el Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid.

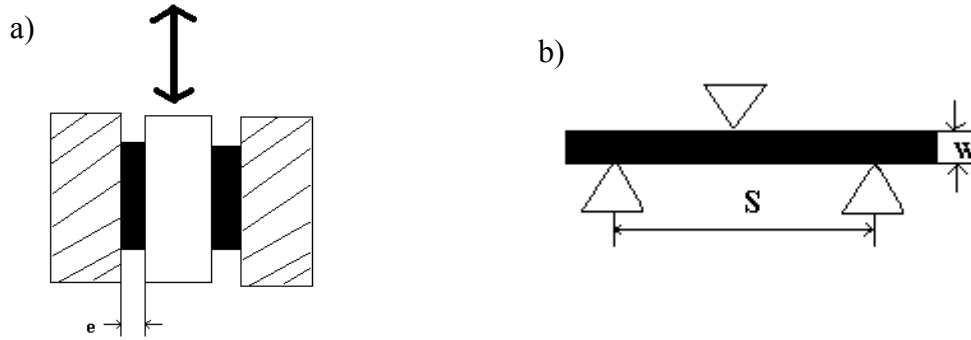


Figura 3.5. Posición de la muestra (en negro) en las medidas de DMA: a) deformación de cizalla; b) deformación de flexión.

Los valores que se registran en un ensayo de DMA son los correspondientes a la fuerza (F_a), la amplitud del desplazamiento (L_a) y el desfase (δ), valores que sirven para calcular parámetros relacionados con las propiedades del material que se desean determinar, que son los siguientes:

- Módulo complejo (M^*): es el módulo de elasticidad, Módulo de Young (E) o Módulo de cizalla (G). Se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$|M^*| = \frac{F_a}{L_a} g \quad (3.7.)$$

siendo F_a el valor de la fuerza registrada, L_a la amplitud del desplazamiento y g el factor geométrico, que se calcula a partir de las dimensiones de las muestras.

- Módulo de almacenamiento (M'): es proporcional a la energía almacenada elásticamente y reversible. La nomenclatura E' se utiliza para el módulo obtenido en las medidas bajo deformación de flexión y la de G' para el obtenido a partir de deformación de cizalla. El módulo de almacenamiento se calcula según la fórmula:

$$M' = |M^*| \cos \delta \quad (3.8.)$$

- Módulo de pérdidas (M''): proporcional a la energía transformada en calor y perdida irreversiblemente, siendo E'' el módulo de pérdidas obtenido a partir de las medidas bajo deformación de flexión y G'' a partir de las medidas bajo deformación de cizalla. Se calcula según la fórmula siguiente:

$$M'' = |M^*| \sin \delta \quad (3.9.)$$

-Factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$): corresponde al cociente entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento (Ecuación 3.10.). Su valor varía entre cero, para materiales completamente elástico e infinito para materiales completamente viscosos.

$$\tan \delta = \frac{M''}{M'} \quad (3.10.)$$

Desde el punto de vista teórico se pueden relacionar los módulos obtenidos mediante medidas de cizalla o medidas de flexión mediante el ratio de Poisson, tal como se presenta en la siguiente ecuación:

$$E = 2(1 + \mu) G \quad (3.11.)$$

siendo E el módulo de Young, obtenido bajo sollicitación de deformación de flexión, y G el módulo de cizalla. Para la mayoría de los materiales isotrópicos, μ tiene valores entre 0.2 y 0.5, por lo que E es entre 2.4 y 3 veces mayor que G. En la región elasto-plástica de los polímeros, $E \sim 3G$ y en el estado vítreo $E = 2.7 G$. En el caso de materiales anisotrópicos esta relación no se cumple y E puede llegar a ser más de 100 veces superior a G.

A continuación se detallan las condiciones experimentales para cada una de las series de materiales:

3.4.10.1. Condiciones de las medidas realizadas bajo deformaciones de flexión.

Se llevaron en un equipo DMA 7 Perkin Elmer. Para todas las muestras se aplicó una tensión estática de 0.6 MPa y una tensión dinámica de 0.5 MPa. Todas las medidas se realizaron a una frecuencia constante de 1Hz.

Los valores de módulo dinámico de almacenamiento (E'), módulo dinámico de pérdidas (E'') y del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$) se calcularon a partir de los registros de amplitud del desplazamiento en el punto de aplicación de la fuerza, y del desfase

entre la respuesta y la sollicitación. Las expresiones que proporcionan las magnitudes estudiadas para una configuración de flexión por tres puntos son:

$$E' = \frac{S^3}{4BW^3} \left(1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right) \frac{\Delta P}{\Delta Y} \cos \delta \quad (3.12.)$$

$$E'' = \frac{S^3}{4BW^3} \left(1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right) \frac{\Delta P}{\Delta Y} \sen \delta \quad (3.13.)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.14.)$$

Siendo S la distancia entre apoyos, W el espesor de la probeta (Figura 3.5.b) y B la anchura de la probeta, mientras que ΔP e ΔY son los valores registrados de Fuerza y desplazamiento. En este caso también se realizaron medidas isotérmicas y dinámicas. A continuación se describen las condiciones:

a) Medidas isotérmicas: Medidas realizadas a temperatura ambiente (23°C). La medición de los valores de módulo de almacenamiento y factor de pérdidas viscoelásticas se realizó tras 10 minutos de aplicación de la sollicitación dinámica. Para cada probeta se realizaron dos medidas en cada una de las caras para asegurar la reproducibilidad de las medidas.

b) Medidas no isotérmicas: Las medidas dinámicas se llevaron a cabo en un rango de temperaturas comprendido entre -40 y 130°C para la serie de materiales de polipropileno; -50 y 120 °C para la de polietileno y de -50 a 100°C para la serie de materiales con el ionómero de etileno con ácido metacrílico. La velocidad de calentamiento fue para todas las medidas de 5°C/min. Antes de cada medida se mantuvo la muestra a la temperatura de inicio durante 10 minutos para asegurar una temperatura homogénea de la misma. Se registraron las respuestas del módulo de almacenamiento, del módulo de pérdidas y del factor de pérdidas viscoelásticas frente a la temperatura.

3.4.10.2. Condiciones de las medidas realizadas bajo deformaciones de cizalla.

Las medidas de comportamiento mecánico-dinámico de los materiales bajo deformaciones de cizalla se llevaron a cabo en un equipo modelo DMA 861^e METTLER TOLEDO. Este tipo de medidas solamente se utilizaron para los compuestos preparados con el ionómero.

Las muestras utilizadas fueron de geometría rectangular (Figura 3.3. b). El valor del factor geométrico (g) utilizado para el cálculo de los valores del módulo complejo es $g=T/2LW$, siendo T el espesor, W la anchura y L la longitud de la probeta.

Bajo deformación de cizalla se llevaron a cabo dos tipos de medidas:

a) Medidas isotérmicas: se obtuvieron los parámetros del módulo de almacenamiento y el factor de pérdidas viscoelásticas a temperatura constante (22 ± 1 °C) con el objetivo de obtener unos valores representativos de la respuesta mecánico-dinámica del material. El registro de los valores se llevo a cabo después de aplicar durante 10 minutos la sollicitación dinámica. Las medidas se realizaron fijando una fuerza dinámica de 16N y un desplazamiento máximo de 50 micras, a diferentes frecuencias: 1, 3, 5 y 10 Hz. Cada medida se realizó por triplicado para asegurar la reproducibilidad.

b) Medidas no isotérmicas: se llevaron a cabo para poder evaluar las transiciones térmicas de los materiales estudiados. El rango de temperatura utilizado fue de -160°C a 100°C . En todos los casos se utilizó una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se aplico una fuerza dinámica de 16 N. Se fijo un desplazamiento máximo de 6 micras.

Todas las medidas se llevaron a cabo a las frecuencias de 1, 3, 5 y 10 Hz.

3.4.11. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevo a cabo con una termobalanza Setaram TG-DTA 92 del Laboratorio de Investigación en Formaciones Salinas del Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica de la Universidad de Barcelona. El

rango de temperaturas de trabajo fue de 20-1000°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min bajo atmósfera de aire.

3.4.12. Índice de oxígeno

Las medidas de índice de oxígeno se realizaron siguiendo la norma UNE-EN ISO 4589-2 [UNE 2001]. Se sometió la probeta, colocada de forma vertical, a una combustión en presencia de una mezcla de oxígeno y nitrógeno en diferentes proporciones para estimar la concentración de oxígeno mínima para la combustión de la misma. Estas medidas fueron llevadas a cabo en el dispositivo que nos proporcionaron en la Universidad de Barcelona.

3.4.13. Combustibilidad

La determinación del tiempo desde que se aplica la llama hasta el goteo se llevo a cabo colocando las probetas según la norma del ensayo de combustibilidad vertical UL 94 [Hellerich 1989]. Así pues, se aplicó la llama durante 5 segundos al extremo inferior de la probeta de la probeta, posteriormente se retiró la llama y se anotó el tiempo que transcurría hasta que cayó la primera gota de material ardiendo. Estos ensayos fueron además grabados en video para poder analizar de manera más rigurosa el comportamiento frente a la llama.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los principales resultados derivados del desarrollo de la tesis, divididos en cuatro apartados. El primero hace referencia a los resultados de la preparación y caracterización del LDH híbrido mientras que los tres siguientes presentan los resultados de caracterización de los nanocompuestos agrupados por las series de materiales con polipropileno, polietileno y el ionómero de etileno con ácido metacrílico.

4.1. Hidróxidos dobles laminares

Para la caracterización química y estructural del híbrido, en primer lugar se presentan los resultados de FTIR, DRX y medidas de densidad y superficie específica. En segundo lugar se completa su caracterización con análisis de descomposición termooxidativa por TGA, lo cual nos permitirá determinar su influencia en el procesado y en la degradación térmica de los compuestos.

4.1.1. Caracterización química por infrarrojo

La forma escogida por su sencillez y fiabilidad para identificar los aniones presentes entre las láminas de los LDHs fue la Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier [Newman 1998]. Se utilizó esta técnica para confirmar la incorporación de aniones dodecilsulfato y para evaluar la posible presencia de aniones carbonato no intercambiados. En base a los resultados obtenidos mediante esta técnica se persigue tener información química que permita elaborar una primera hipótesis de si los diferentes procedimientos llevados a cabo condujeron a los compuestos esperables.

Antes de pasar a analizar los espectros FTIR del híbrido, se presentan los de los precursores así como los de sus correspondientes compuestos calcinados y reconstituidos con carbonatos y cloruros (Figuras 4.1. y 4.2.). En la Tabla 4.1. se presenta la asignación de bandas.

En los espectros de todas las muestras se puede apreciar una banda ancha en torno a 3470 cm^{-1} . Esta banda sería el resultado de la superposición de tres bandas debidas a vibraciones de tensión de los metales de las láminas coordinados con los grupos OH (Al-OH y Mg-OH) y a las vibraciones de tensión debidas al agua presente entre dichas láminas [Kloprogge 1999] y [Roelofs 2002].

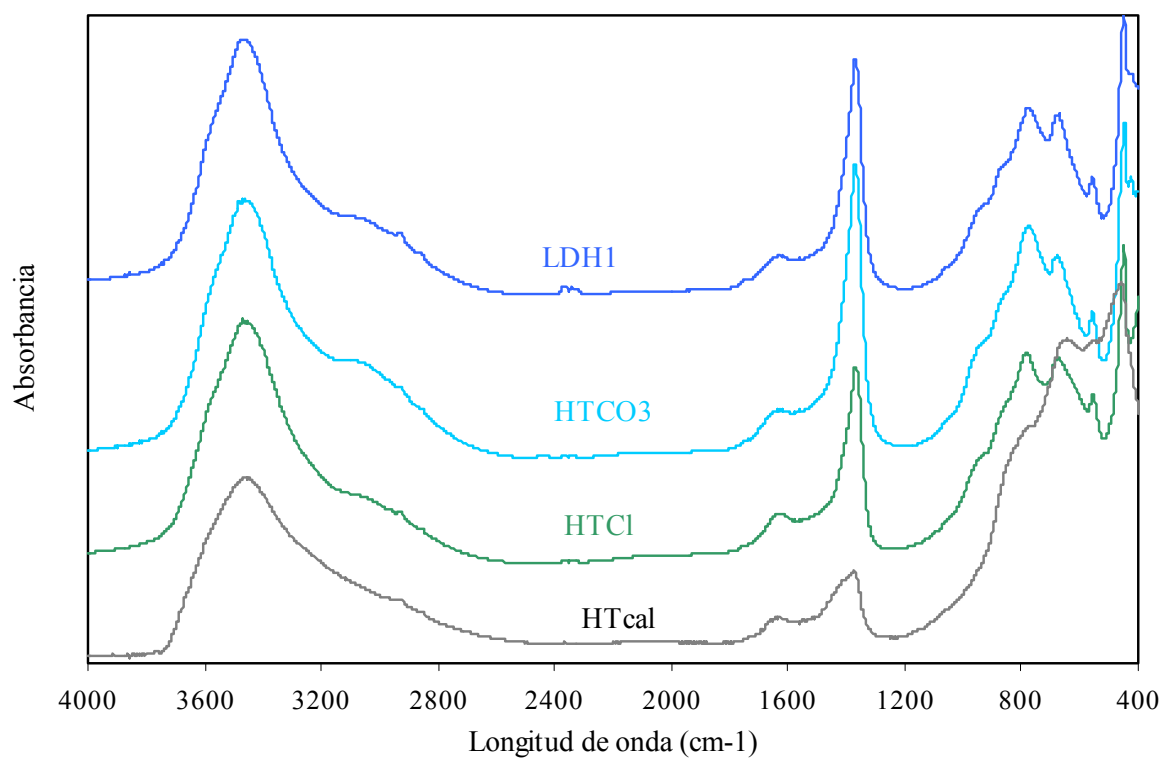


Figura 4.1. Espectros FTIR del LDH₁, HTCO₃, HTCl y HTcal.

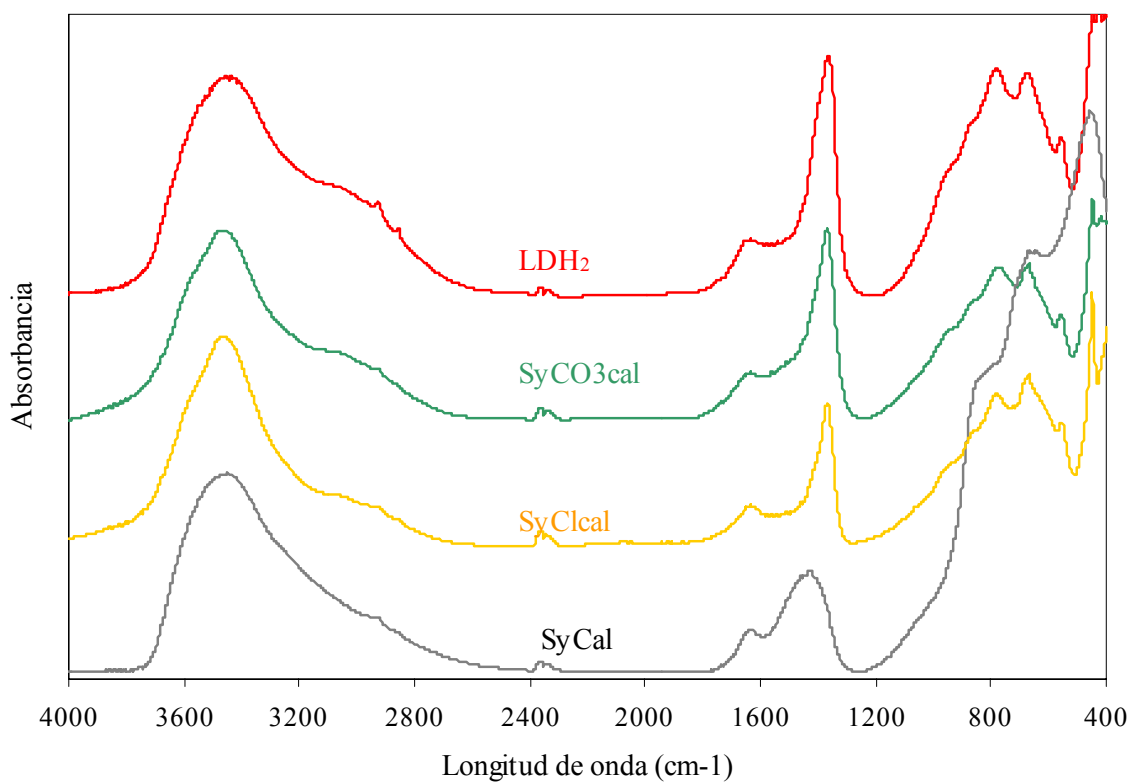


Figura 4.2. Espectros FTIR del LDH₂, SyCO₃cal, SyClcal y SyCal.

Entorno a $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ se observa un hombro que se atribuiría la interacción entre los hidroxilos y los carbonatos presentes entre láminas **[Kloprogge 2001]**. Esta señal se observa con mayor claridad en los compuestos LDH₁, LDH₂, SyCO₃cal y H₂CO₃, es decir en los LDHs con carbonatos en su espacio interlaminar. Por su parte, en las muestras HTCl y SyClcal, dicho hombro no desaparece completamente aunque disminuye su intensidad y se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda menores. Por último, en las muestras calcinadas Sycal y HTcal no se aprecia.

Se observa en todas las muestras, en torno a 1650 cm^{-1} , una banda ancha que puede deberse tanto al agua interlaminar como a la adsorbida superficialmente.

A aproximadamente 1372 cm^{-1} aparece una banda que se asigna a uno de los modos de vibración del carbonato interlaminar, el modo ν_3 de vibración antisimétrica de tensión. Esta banda tiene mayor intensidad para las muestras LDH₁, LDH₂, SyCO₃cal y H₂CO₃. Para el HTCl y SyClcal, aunque no desaparece, tiene menor intensidad, y en las muestras calcinadas (SyCal y HTCal) la banda se ensancha y disminuye su intensidad desplazándose ligeramente hacia longitudes de onda mayores (en torno a 1420 cm^{-1}), lo cual estaría relacionado en este último caso con la presencia de carbonato “libre” **[Kloprogge 2001]**.

En la zona entre 1200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} se aprecian diferentes bandas que corresponderían a las vibraciones de los modos de tensión del Al-OH (960 , 780 y 560 cm^{-1}) y del Mg-OH (680 cm^{-1}). Estas bandas estarían solapadas con el resto de bandas asignables al carbonato interlaminar: a 865 cm^{-1} (modo ν_2) y a 660 cm^{-1} (modo ν_4) **[Kloprogge 2001]**.

A tenor de los resultados presentados anteriormente se puede constatar, en primer lugar, la presencia de aniones carbonato en el espacio interlaminar de los LDHs precursores y de los preparados por reconstitución del precursor (muestras H₂CO₃ y SyCO₃cal). Respecto a las muestras reconstituidas con cloruros, aunque no se han obtenido compuestos libres de aniones carbonato, la disminución de la intensidad del hombro que aparece entre 3000 y 3100 cm^{-1} y de la intensidad de la banda principal de los carbonatos a 1372 cm^{-1} , juntamente con los resultados que se presentaran más adelante

corroboran la obtención de un LDH con aniones cloruro (HTCl y SyClcal). Por último, la calcinación de los compuestos conduce a un nuevo compuesto que podría estar impurificado con aniones carbonato “libres”.

Tabla 4.1. Asignación de bandas de los espectros de FTIR de los LDHs con aniones carbonato o cloruro y de los LDHs calcinados.

Muestra	LDH ₁	HTCO ₃	HTCl	HTcal	LDH ₂	SyCO ₃ cal	SyClcal	Sycal	Asignación
λ (cm ⁻¹)	3470	3470	3460	3460	3450	3460	3460	3450	OH-HOH y M-OH
λ (cm ⁻¹)	3060	3080	3040	---	3020	3000	2980	---	CO ₂ -H ₂ O
λ (cm ⁻¹)	1640	1640	1640	1640	1650	1650	1650	1650	H ₂ O
λ (cm ⁻¹)	1365	1365	1365	1385	1365	1365	1365	1420	CO ₃ ⁻²
λ (cm ⁻¹)	940	940	940	---	960	960	960	---	Al-OH
λ (cm ⁻¹)	870	870	870	---	860	860	860	---	CO ₃ ⁻²
λ (cm ⁻¹)	780	780	780	---	780	780	780	---	Al-OH
λ (cm ⁻¹)	680	680	680	640	680	680	680	675	Mg-OH y/o CO ₃ ⁻²
λ (cm ⁻¹)	560	560	560	550	560	560	560	---	Al-OH
λ (cm ⁻¹)	450	450	450	460	450	450	450	460	Mg-OH

En la Figura 4.3. se presentan los espectros FTIR del híbrido preparado por diferentes vías. En todos los espectros se puede apreciar la aparición de nuevas bandas correspondientes al anión dodecilsulfato, que es el que se ha pretendido introducir en el espacio interlamilar. En la Tabla 4.2. se detallan las longitudes de onda a las que aparecen dichas bandas así como la naturaleza de su vibración.

Las bandas que aparecen entre 2850-2950 cm⁻¹ serían consecuencia de las vibraciones de la cadena alifática del DS mientras que las que aparecen a 1225 cm⁻¹ y a 1470 cm⁻¹ corresponderían a los modos de vibración de flexión del anión sulfato. El resto de bandas que deberían observarse, y que se pueden ver en el espectro de la sal del anión pura (NaDS) aparecen en la zona que va de 1200 a 400 cm⁻¹ y no se aprecian en los

espectros del híbrido al encontrarse solapadas con las bandas debidas a los modos de vibración de tensión de los metales de las láminas unidos a los grupos hidroxilo.

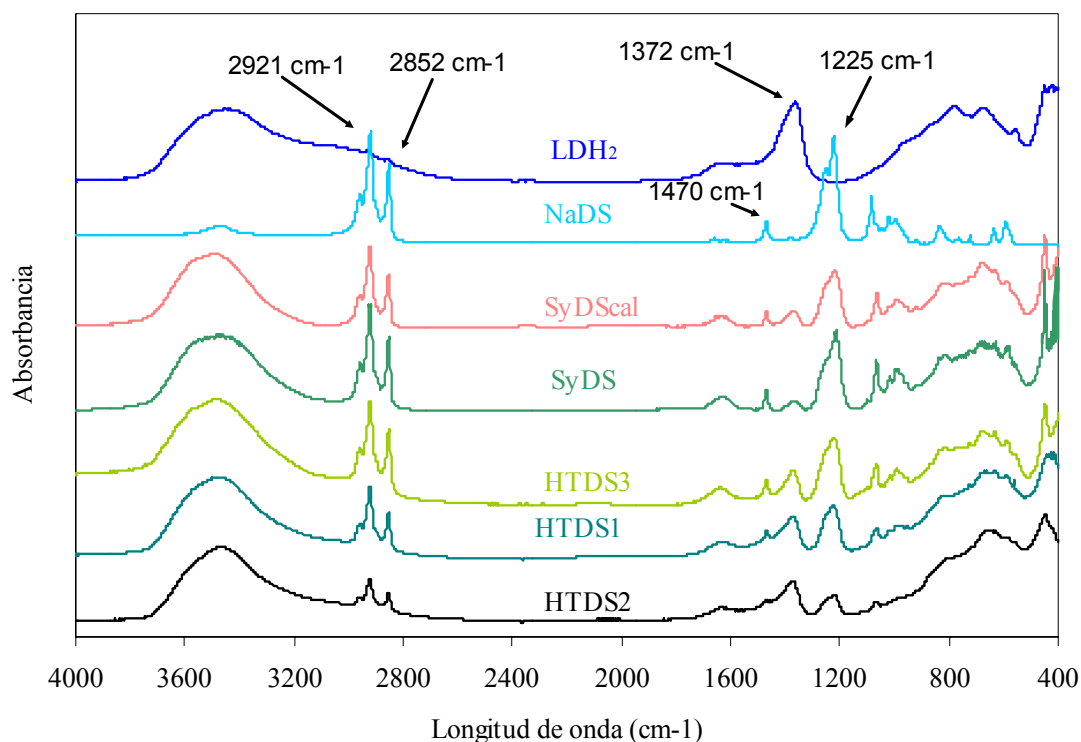


Figura 4.3. Espectros FTIR del híbrido preparado por diferentes rutas comparado con el precursor y del dodecilsulfato sódico.

Así pues, la aparición de las bandas correspondientes al anión DS juntamente con la disminución de intensidad de la banda de los carbonatos a 1365 cm^{-1} y la desaparición del hombro a $3000\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ confirmaría que los aniones carbonato del precursor (LDH₁ o LDH₂) han sido substituidos en su mayoría por los aniones DS, dando lugar a un LDH híbrido.

Tabla 4.2. Asignación de bandas de los aniones dodecilsulfato.

$\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Naturaleza de la vibración
2950, 2921 y 2852	-CH ₂ - (tensión)
1470 y 1220	S=O (tensión)

Para poder evaluar de forma semicuantitativa la concentración relativa del DS respecto al anión carbonato calculamos la relación relativa de intensidades entre las bandas correspondientes a ambos aniones. Como banda representativa del anión DS utilizamos la que aparece a 1220 cm^{-1} mientras que para el carbonato usamos la del máximo a 1372 cm^{-1} (I_{1220}/I_{1372}). En la Tabla 4.3. se presentan los valores calculados.

Tabla 4.3. Relación de intensidades de la banda representativa de los aniones dodecilsulfato (1220 cm^{-1}) respecto a la de los carbonatos (1372 cm^{-1}).

Muestra	I_{1220}/I_{1372}
HTDS1	1.4
HTDS2	0.5
HTDS3	2.2
SyDScal	3.4
SyDS	8.9

Referente al híbrido preparado a partir del LDH_1 (HTDS1, HTDS2 y HTDS3), es el HTDS3 el que presenta una relación de intensidades mayor, lo cual estaría indicando que la proporción relativa de aniones DS presentes entre las laminillas del híbrido, obtenido mediante *reconstitución en dos pasos*, es mayor que para el obtenido por *reconstitución directa* (HTDS1 y HTDS2). Como se verá más adelante, estos resultados son coherentes con los observados por DRX.

Por otra parte, la mayor relación de intensidades del HTDS1 respecto al HTDS2 podría ser consecuencia de la mayor concentración de aniones DS presente en el medio acuoso de reconstitución (2 veces superior para el HTDS1), que conduciría a la formación de un híbrido con mayor porcentaje de aniones orgánicos intercambiados.

En cuanto al híbrido preparado a partir del precursor LDH_2 , el procedimiento que claramente conduce a un LDH con mayor grado de intercambio es el de *intercambio iónico* sin calcinación previa (SyDS).

A tenor de los resultados anteriores, podríamos concluir que, aunque en todos los casos la modificación de los precursores conduce a la formación de un LDH híbrido, el

intercambio iónico en dos pasos es el método que conduciría a un híbrido de mayor pureza.

4.1.2. Caracterización estructural

A continuación se presentan los resultados de caracterización estructural por Difracción de Rayos X. La asignación de planos de difracción, tanto de los LDHs precursores como del híbrido así como de los compuestos intermedios, se ha hecho suponiendo una periodicidad cada 3 láminas (correspondiente al politipo *3R* con simetría romboédrica), en el que el parámetro de celda *c* es tres veces la distancia interplanar entre dos láminas consecutivas (Figura 4.4.) [Leroux 2001], [Rives 1999, 2002], [Drits 2001].

La señal de difracción utilizada comúnmente para elucidar la estructura de estos compuestos laminares es la correspondiente al primer plano de difracción, el (003). El ángulo de difracción (2θ) al que aparece dicho plano sirve para calcular, mediante la Ley de Bragg, la distancia interplanar de los compuestos (d_{003}). Esta distancia es la suma de la altura de las láminas (4.78 Å, valor teórico calculado por Miyata [Miyata 1975] para LDHs de Mg y Al) y del espacio interlaminar. A menores ángulos de difracción la distancia interplanar aumenta.

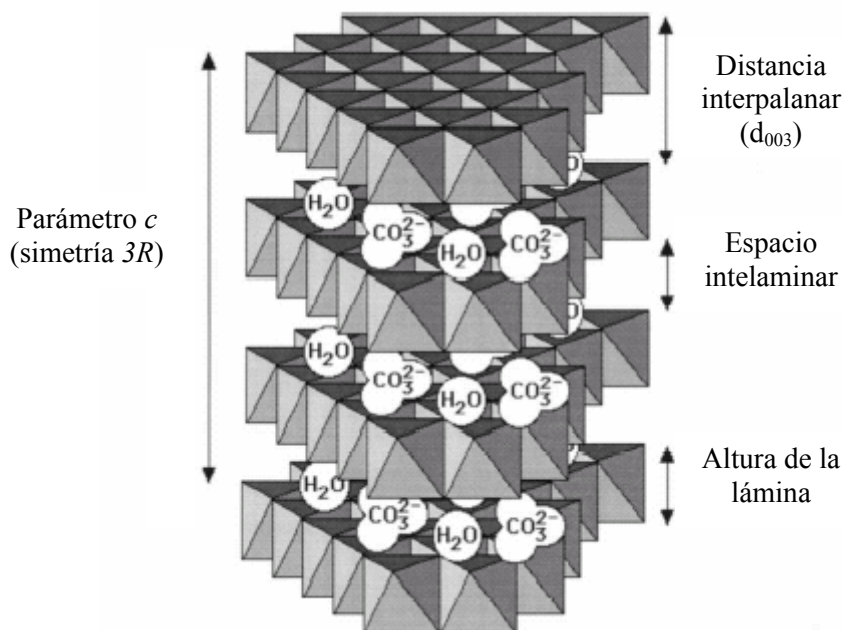


Figura 4.4. Estructura ideal de un hidróxido doble laminar con aniones carbonato

En primer lugar, en las Figuras 4.5.y 4.6. se presentan los difractogramas de los precursores, de su compuestos calcinados y reconstituidos con carbonatos. Las señales de los difractogramas del LDH₁ y LDH₂ son las típicas de hidrotalcitas de magnesio y aluminio [Rives 2002], [Dupin 2004]. Cuando se calcinan, el material da lugar a un nuevo compuesto con nuevas señales de difracción. Este nuevo estará formado por los óxidos de los cationes que forman las laminillas, es decir, óxidos de magnesio y aluminio. Por tanto, las dos señales que aparecen a $2\theta=43.22^\circ$ y $2\theta=62.28^\circ$ para HTcal, y a $2\theta=43.67^\circ$ y $2\theta=62.8^\circ$ para SyCal, características del de los planos (200) y (220) del MgO respectivamente confirmaría la formación de este nuevo compuesto [Ulibarri 1994], [Roelofs 2002], [Hibino 1998].

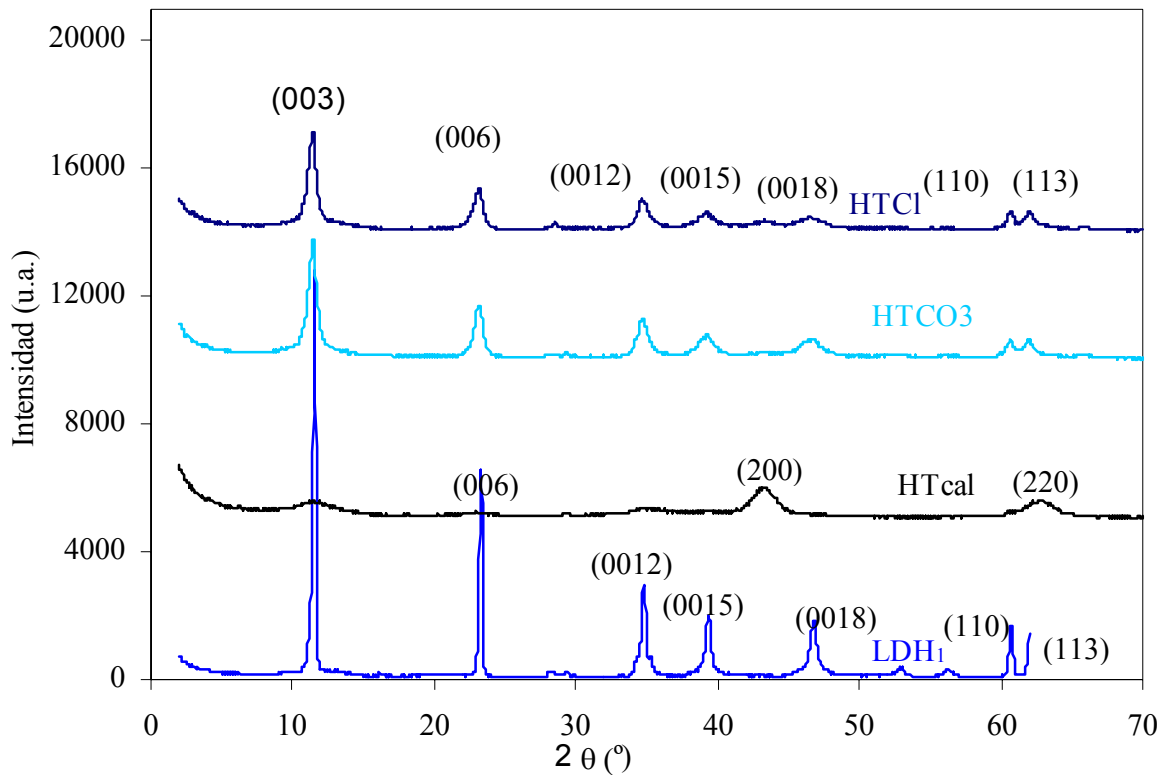


Figura 4.5. Difractogramas de DRX del LDH₁, HTcal, HTCl y HTCO₃.

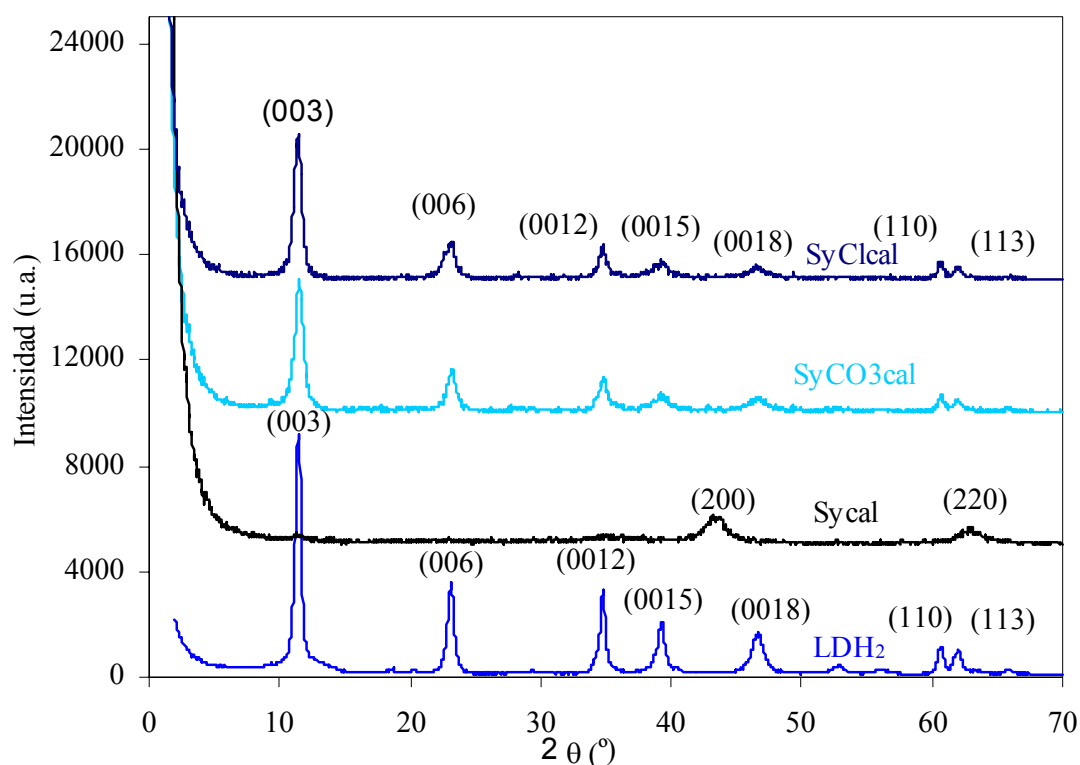


Figura 4.6. Difractogramas de DRX de LDH₂, Sycal, SyClcal y SyCO₃cal.

En cuanto a los compuestos resultantes de la reconstitución de los precursores con carbonatos, H₂CO₃ y SyCO₃cal, se puede ver como tienen las señales de difracción en las mismas posiciones que las de sus correspondientes precursores, por lo que se comprobaría el “efecto memoria” de los LDHs [Miyata 1980]. Aunque las señales aparecen en las mismas posiciones, se puede apreciar un ligero ensanchamiento de los picos. Este ensanchamiento podría ser consecuencia de una menor perfección cristalina resultado de las modificaciones estructurales provocadas por las condiciones de obtención (calcinación y reconstitución). Por otra parte, no se aprecian diferencias significativas entre los espectros de difracción de los compuestos reconstituidos con carbonatos o los reconstituidos con cloruros. Esto está en concordancia con lo reportado por Drits [Drits 2001] según lo cual el tamaño similar de ambos aniones conduciría a una distancia interplanar prácticamente idéntica.

En los espectros de la Figura 4.7 se pueden ver los espectros del híbrido preparado a partir del precursor LDH₁. En dichos espectros se puede apreciar como los picos de difracción aparecen desplazados a ángulos menores. Esta modificación de la posición

sería consecuencia del mayor volumen del anión DS respecto al del carbonato o cloruro, lo cual contribuye a incrementar el parámetro de celda c y por tanto a incrementar el espacio interlaminar. En la Figura 4.8. se puede observar con mayor detalle la primera señal de difracción, señal con el máximo entorno a $2\theta=3.3^\circ$ y que corresponde a un $d_{003}\approx 26 \text{ \AA}$, que sería el que cabría esperar para un híbrido con aniones DS, valor coincidente con el calculado por Drezdon [Drezdon 1988] mediante simulaciones moleculares y en concordancia asimismo con otros valores empíricos [Crepaldi 2002], [Crepaldi 2000b].

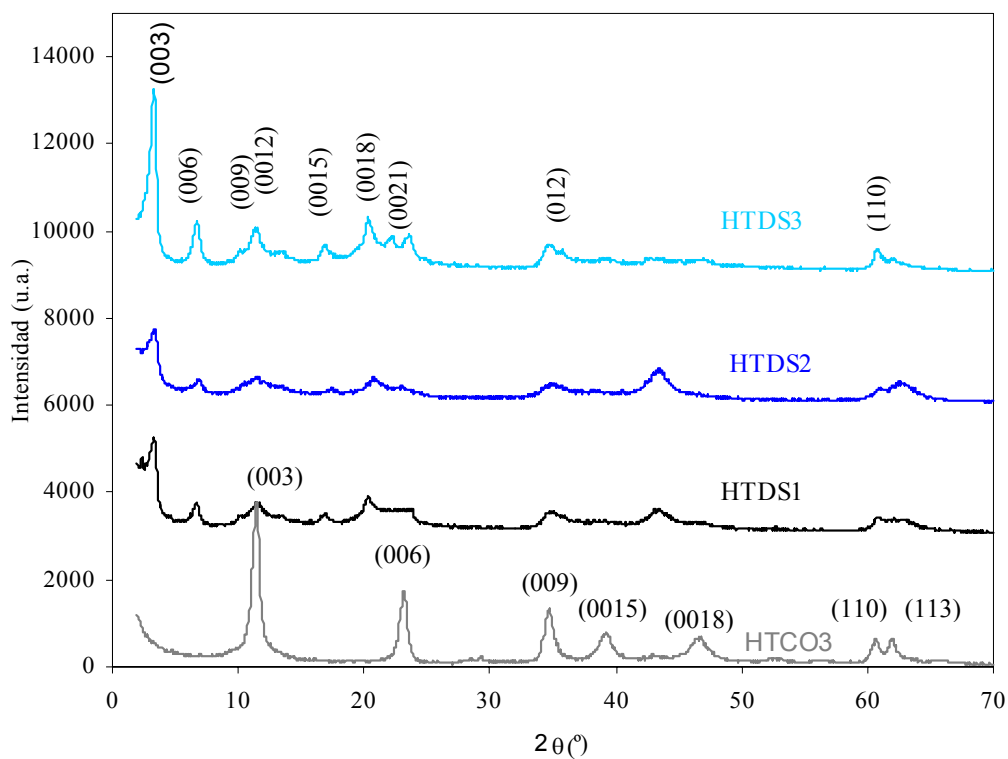


Figura 4.7. Difractograma de DRX del HTCO3 y del híbrido preparado a partir del LDH₁ (HTDS1, HTDS2 y HTDS3).

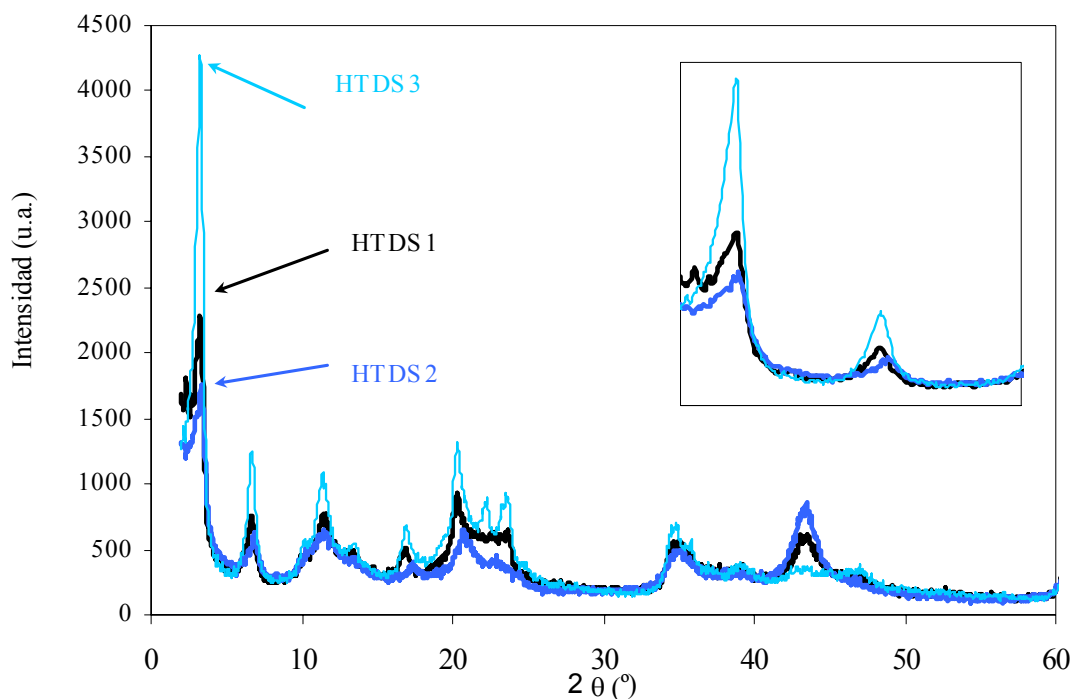


Figura 4.8. Difractogramas de DRX del híbrido preparado a partir del LDH₁.

En cuanto a la intensidad de la señal del plano de difracción (003) del híbrido, se puede apreciar en el HTDS3 es más intensa y definida. Esta mayor intensidad podría estar relacionada con un mayor grado de intercambio de los aniones DS por los aniones carbonato en este compuesto, resultado en concordancia con las observaciones de FTIR. Igualmente, la mayor intensidad de dicha señal en el HTDS1 respecto al HTDS2 nos indicaría un mayor grado de intercambio en el primero

Así, la ruta seguida para su preparación parece influenciar de manera importante en el grado de intercambio iónico del híbrido resultante, viéndose que la *reconstitución en dos pasos* resulta más efectiva que la *reconstitución directa*.

Por otra parte, si la reconstitución no es completa, el híbrido obtenido estará impurificado con óxidos de magnesio y aluminio. Así pues, una manera de evaluar el grado de reconstitución es a partir del análisis de la señal del plano de difracción (200) del MgO, que, como se ha visto anteriormente aparece a $2\theta=43.48^\circ$ [Ulibarri 1994]. En la Figura 4.9. se puede apreciar claramente dicha señal el híbrido HTDS1 y el HTDS2 (obtenidos por *reconstitución directa*), mientras que en el HTDS3, preparado por

reconstitución en dos pasos no se observa. Esto nos estaría indicando que únicamente se obtiene un híbrido libre de óxidos utilizando este último método de preparación.

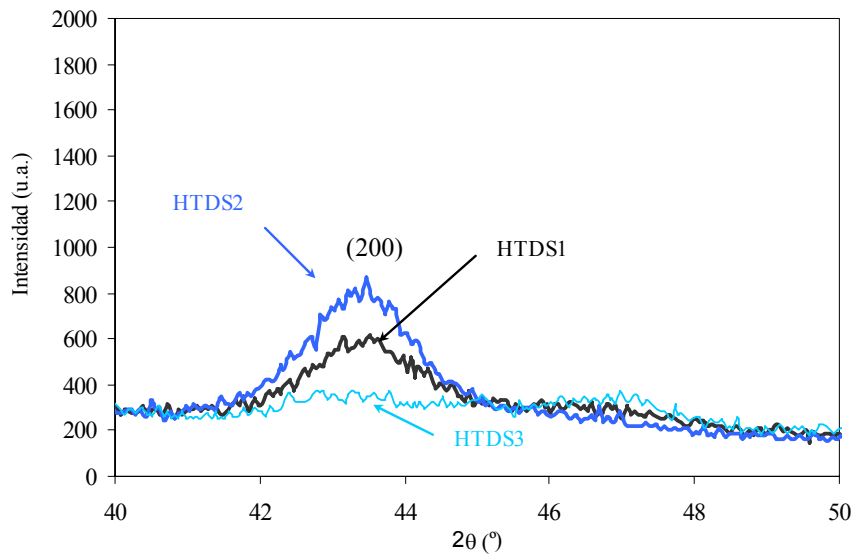


Figura 4.9. Detalle de los difractogramas de DRX del LDH híbrido obtenido por diferentes rutas a partir del LDH₁ en el rango de $2\theta= 40-50^\circ$.

En cuanto al híbrido preparado a partir del precursor LDH₂, en la Figura 4.10. se puede apreciar como el preparado por *intercambio directo* (SyDSdir) tiene las señales de difracción en las mismas posiciones que las del precursor, mientras que en el preparado por *intercambio en dos pasos* (SyDS) los picos aparecen desplazados a ángulos inferiores. Que las señales del híbrido SyDSdir aparezcan en las mismas posiciones que para el precursor nos estaría indicando que no se han intercambiado los aniones carbonato por los DS, comprobándose como, debido a la gran afinidad del carbonato por las láminas de hidróxido, resulta inviable intercambiar directamente dicho anión por el DS.

Por su parte, la ruta de *intercambio en dos pasos* sí que resultó viable, ya que, tal como se apreciar, la señal correspondiente al plano (003) aparece desplazada a un ángulo inferior, correspondiente a una distancia interplanar de 26.9Å.

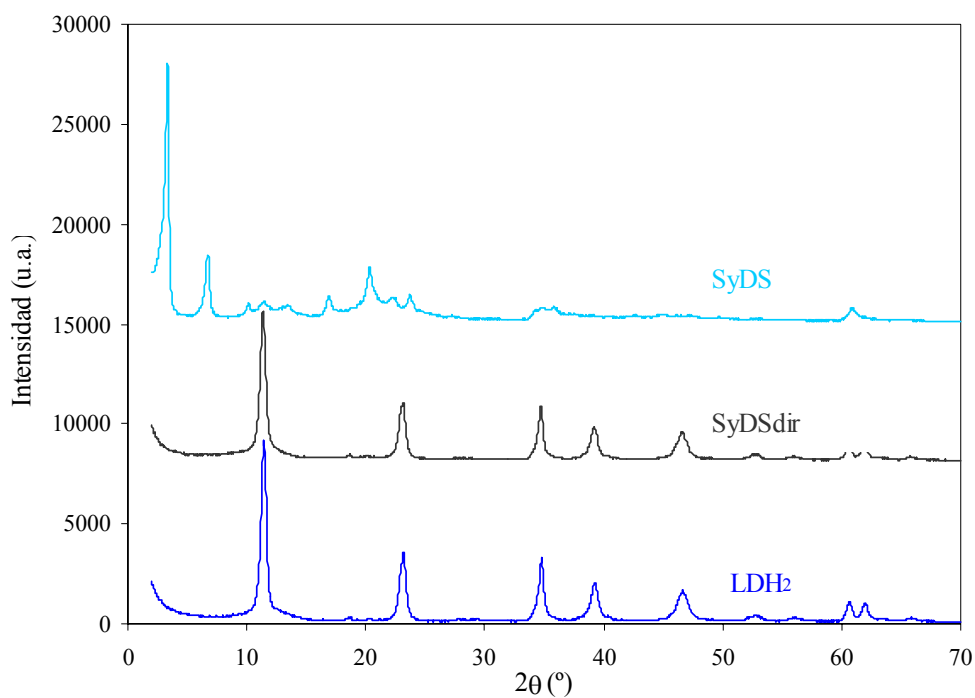


Figura 4.10. Difractogramas de DRX del LDH₂, SyDSdir y SyDS.

También se probó la ruta de *reconstitución en dos pasos* para preparar un híbrido partiendo del LDH₂, siguiendo el mismo procedimiento experimental que el utilizado para preparar el HTDS3. El difractograma del compuesto resultante se presenta, junto con el del HTDS3, en la Figura 4.11. Tal como se puede ver las señales correspondientes a los planos (003) y (006) aparecen en las mismas posiciones y tienen intensidades y perfiles similares, por lo que se obtiene un híbrido de similar estructura pueden al margen de partir de precursores diferentes.

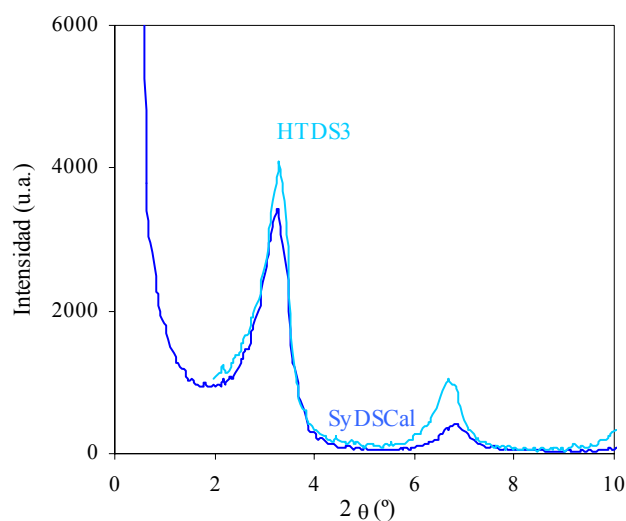


Figura 4.11. Diffractogramas de DRX del HTDS3 y SyDSCal.

Los espectros de DRX presentados anteriormente también nos permitieron calcular los algunos parámetros para completar la caracterización (Tabla 4.4.). El parámetro de celda c fue calculado a partir de la distancia interplanar, mediante la expresión $c=3d_{003}$ mientras que el parámetro de celda a se calculó a partir de la señal de difracción del primer pico del doblete que aparece entorno a 1.4-1.6 Å, y que es originada por el plano de difracción (110), siendo a dos veces superior a la distancia interplanar de dicho plano ($a=2d_{110}$) [Rives 2001].

Por su parte, el espaciado interlaminar viene dado por la expresión e.i.= $d_{003} - 4.78$, siendo 4.78 Å la altura teórica de las láminas.

La distancia interlaminar, evaluada con los parámetros c , d_{003} y espaciado interlaminar, resulta similar para los precursores y los compuestos reconstituidos con carbonatos o cloruros. En el híbrido resultó en torno a 4 veces superior, debido al mayor tamaño del anión interlaminar presente. En el compuesto SyDSdir la distancia interlaminar es similar a la del precursor, ya que, como se comenta anteriormente no se consiguió la formación del híbrido.

Tabla 4.4. Parámetros de celda, distancia interplanar y espaciado interlaminar de los LDHs precursores, compuestos intermedios e híbrido.

Muestra	d₀₀₃ (Å)	c (Å)	a (Å)	Espaciado interlaminar (Å)
LDH₁	7.63	22.89	3.05	2.83
HTCO3	7.70	23.10	3.04	2.90
HTCl	7.70	23.10	3.04	2.90
LDH₂	7.71	23.12	3.04	2.91
SyCO3cal	7.67	23.01	3.04	2.87
SyClcal	7.70	23.10	3.04	2.90
HTDS1	26.14	78.41	3.01	21.34
HTDS2	26.14	78.41	3.02	21.34
HTDS3	28.21	84.62	3.04	23.41
SyDS	26.64	79.93	3.03	21.84
SyDScal	26.92	80.77	3.04	22.12
SyDSdir	7.71	23.12	3.04	2.91

Respecto a los valores del parámetro de celda a , son prácticamente idénticos para todos los LDHs, con un valor en torno a 3.04 Å, valor similar al referenciado en la literatura para LDHs con cationes Mg y Al [Drits 2001]. Que todos los compuestos tengan un parámetro a similar, al margen de sus aniones interlaminares, resulta lógico ya que, dicho parámetro está relacionado con la naturaleza y composición de los cationes de las laminillas y no resulta afectado por la modificación del espacio interlaminar.

La caracterización estructural se completó con medidas de densidad y superficie específica, los valores aparecen recogidos en la Tabla 4.5.

En cuanto a la densidad de los compuestos, se observan unas tendencias generales al margen del precursor de partida. Así, la formación del híbrido conduce a un descenso de la densidad respecto a la de su respectivo precursor, mientras que en los compuestos calcinados se incrementa la densidad. Por su parte, los compuestos con cloruros tienen densidades similares a las de sus respectivos precursores.

Tabla 4.5. Densidad y superficie específica de los LDHs precursores e híbridos.

	Densidad (g/cm³)	Superficie específica (m²/g)
LDH₁	2.07	5.30
HTcal	2.86	6.38
HTCl	2.48	23.58
HTCO₃	2.41	27.31
HTDS1	1.76	6.45
HTDS2	2.12	6.64
HTDS3	1.54	6.28
LDH₂	2.21	50.10
SyCal	3.09	39.37
SyClcal	2.14	75.14
SyCO₃cal	2.10	59.03
SyDScal	1.44	13.78
SyDS	1.43	14.76

Tal como se ha visto en los resultados de DRX, los aniones DS conducen a un incremento considerable del parámetro de celda *c*. Esta expansión de la celdilla unitaria sería la causa de la disminución de densidad en el híbrido a pesar la mayor masa de los aniones DS respecto a los carbonatos o cloruros, disminuyendo la densidad por incremento del espaciado interlamilar [Wilson 1999] [Vichi 1997]. Si comparamos los valores de densidad del híbrido preparado por diferentes rutas a partir del LDH₁, se puede ver como es menor para el HTDS3 seguida del HTDS1 y HTDS2. La mayor disminución de densidad, pues, se relacionaría con un mayor grado de intercambio, en concordancia con lo observado por DRX y FTIR.

En cuanto al híbrido preparado a partir del precursor LDH₂ no se aprecian apenas diferencias.

Por otra parte, el incremento de densidad en los compuestos tras ser calcinados tendría su origen en la formación de óxidos más densos que los hidróxidos, con estructura semiamorfa.

Por último, no se deberían esperar apenas diferencias de densidad entre un LDH con aniones carbonato u aniones cloruro ya que el volumen “libre” entre laminillas en estos compuestos es similar.

En cuanto a los valores de superficie específica, de forma global, se puede apreciar como disminuye en el híbrido respecto al precursor. Así, la superficie específica del preparado a partir del LDH₁ es de entorno a 6.5 m²/g frente a valores de unos 25 m²/g para el HTCl y H₂CO₃. Debe notarse que la superficie del LDH₁ es anormalmente baja y podría ser consecuencia del recubrimiento superficial hidrofóbico con el que se suministra. Igualmente, para el híbrido obtenido a partir del LDH₂, los valores de superficie específica están en torno a 14 m²/g, frente a valores de unos 60 m²/g para el SyClcal y SyCO₃cal. Esta disminución podría justificarse por fenómenos de aglomeración de las partículas o incluso por efecto de las moléculas de surfactante que podrían limitar la accesibilidad del N₂ empleado en la medida de superficie específica [Jaynes 1996].

4.2.3. Estabilidad térmica

Con el objeto de analizar la estabilidad térmica del híbrido y tener información sobre su posibilidad de procesamiento con los polímeros por mezclado en fundido así como sobre su posible efecto como retardante de llama, se realizaron medidas de análisis termogravimétrico en aire.

Aunque la descomposición térmica de un LDH depende en gran medida de la naturaleza de los cationes que forman las láminas y de los aniones interlaminares así como de las condiciones experimentales (atmósfera oxidante, inerte o reductora), de forma general, tiene lugar en cuatro fases [Rives 2002]:

- (1) pérdida del agua físicamente adsorbida en la superficie exterior de los cristales
- (2) pérdida del agua presente en el espacio interlaminar
- (3) deshidroxilación de las láminas
- (4) pérdida del anión interlaminar

En el caso de hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita la primera fase suele tener lugar hasta aproximadamente 105°C y la segunda hasta unos 280°C. La tercera ocurre hasta aproximadamente unos 400°C, formándose óxidos de magnesio y aluminio, y por último, la cuarta, se suele solapar parcialmente la tercera, teniendo lugar hasta 450°C [Rives 2001b]. Lógicamente estos intervalos de temperatura se modificarán como consecuencia de la composición particular de cada LDH.

En las Figuras 4.12. y 4.13. se presentan las curvas de análisis termogravimétrico de nuestros LDHs precursores y en la Tabla 4.5. se recogen los resultados del análisis de dichas curvas.

Tal como se puede apreciar, la descomposición térmica de los precursores tiene lugar en dos saltos: el primero, que correspondería a la liberación de agua, ocurre entre 150°C y 253°C para el LDH₁ y entre 60°C y 120°C para el LDH₂, perdiéndose el 12.5% y 15.2% de la masa respectivamente. La menor pérdida de peso del LDH₁ podría ser consecuencia del recubrimiento hidrofóbico con el que se suministra.

El segundo salto empieza a partir de 253°C y de 220°C para el LDH₁ y LDH₂ respectivamente, y tiene lugar hasta aproximadamente 500°C, perdiéndose el 29.3% del peso total para el LDH₁ y el 26.7% para el LDH₂. Si se analiza con más detalle este salto en la curva de las derivadas (Figura 4.13.) se puede apreciar como es el resultado de la superposición de dos señales, estando sus máximos situados a 320°C y 420°C para el LDH₁ y a 320°C y 380°C para el LDH₂. La primera señal se asociaría al proceso de deshidroxilación de las láminas mientras que la segunda correspondería a la pérdida de los carbonatos.

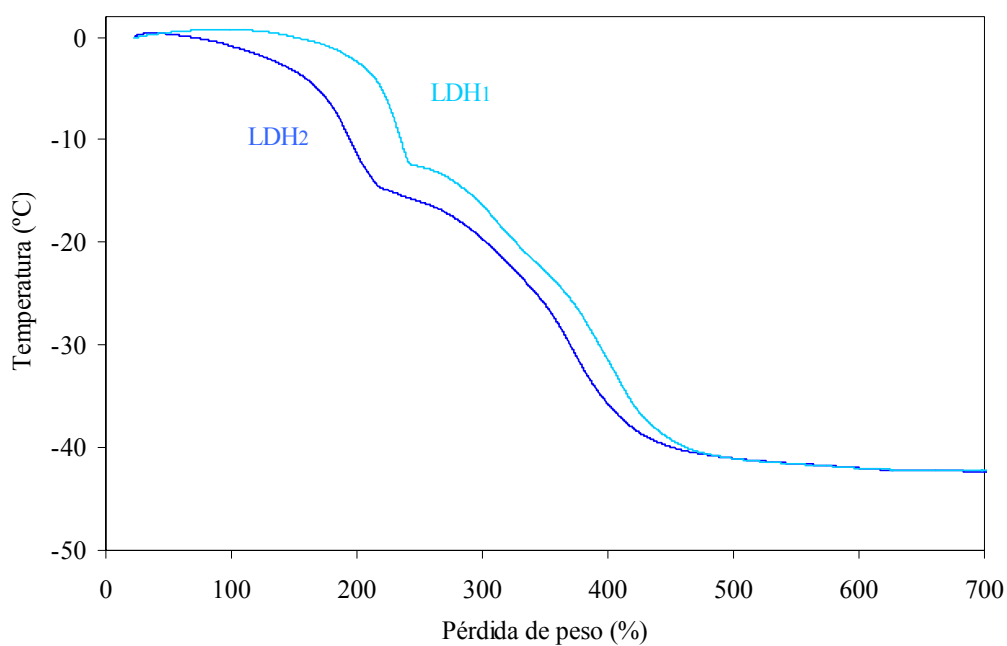


Figura 4.12. Curvas de descomposición térmica de los precursores LDH₁, y LDH₂.

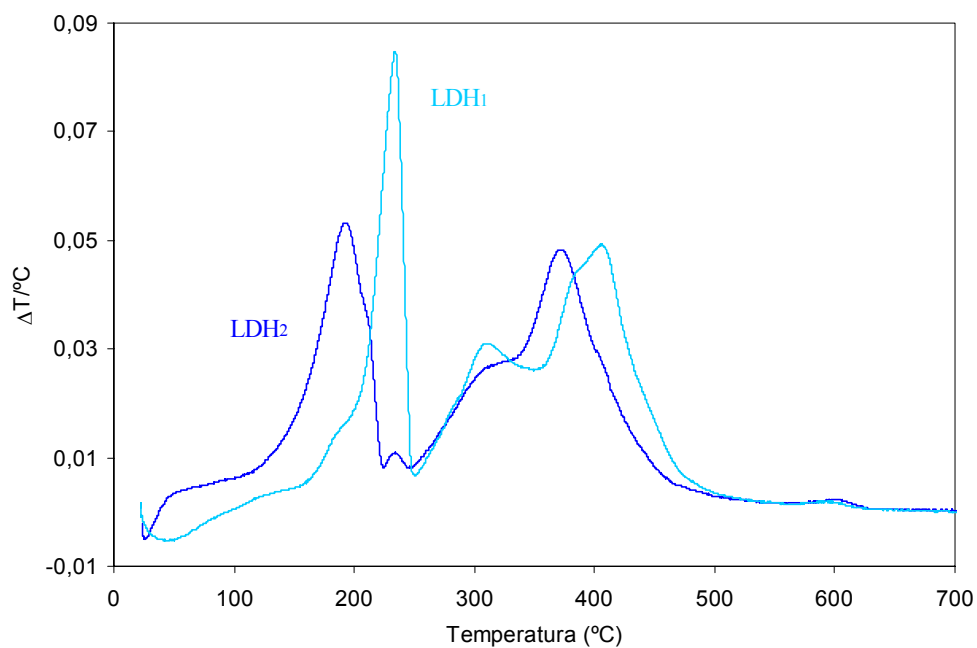


Figura 4.13. Derivadas de las curvas de descomposición térmica de los precursores LDH₁, y LDH₂.

Tabla 4.6. Resultados del análisis termogravimétrico de todas las muestras de los hidróxidos dobles laminares

Muestra	Rango de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Descripción
LDH₁	<253	12.7	Pérdida agua
	260-600	29.31	Deshidroxilación y pérdida de carbonatos
LDH₂	<230	15.22	Pérdida agua
	250-600	26.75	Deshidroxilación y pérdida de carbonatos
HTDS3	<170	8.61	Pérdida agua
	170-275	26.9	Descomposición cadena alifática
	280-600	13.35	Deshidroxilación
	>900	>6.87	Pérdida sulfatos
SyDS	<170	9.61	Pérdida agua
	180-270	31.39	Descomposición cadena alifática
	270-600	13.92	Deshidroxilación
	>900	>7.95	Pérdida sulfatos
SyDScal	<180	8.69	Pérdida agua
	180-276	26.19	Descomposición cadena alifática
	280-600	16.76	Deshidroxilación
	>900	>12.0	Pérdida sulfatos

En las curvas de descomposición térmica del híbrido preparado por las diferentes rutas estudiadas se pueden apreciar al menos tres saltos (Figura 4.14.). El primero, que ocurre entre aproximadamente 90°C y 160°C, y que supone la pérdida de un 9% en peso aproximadamente, tendría su origen en la pérdida de agua, por lo que se intentará minimizar su efecto en el procesado de los polímeros utilizando temperaturas no superiores a 150°C y tiempos de extrusión bajos.

El segundo salto, que supone la mayor pérdida de peso relativa del proceso, ocurre entre unos 180°C y 275°C, siendo el porcentaje de pérdida de un 26.2% para el SyDScal y HTDScal y un 31.4% para el SyDS. A tenor de la gran pérdida de masa y de lo reportado en la literatura para estudios con LDHs de composición similar, se estaría descomponiendo la cadena alifática del surfactante, liberándose dióxido de carbono y agua [Leroux 2001], [Crepaldi 2002], [Crepaldi 2000b].

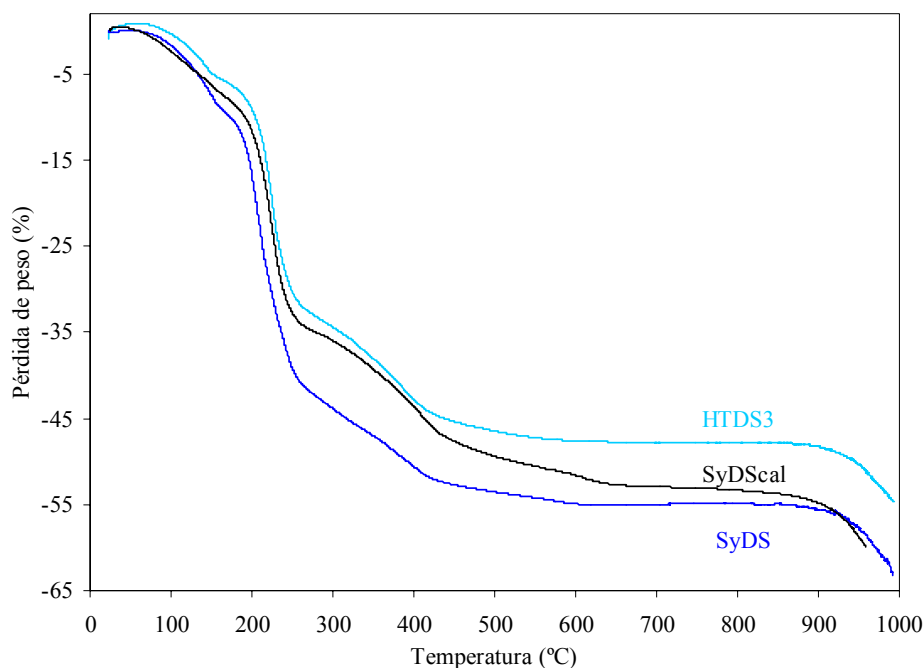


Figura 4.14. Curvas de descomposición térmica de los híbridos HTDS3, SyDScal y SyDS.

En las curvas de las derivadas (Figura 4.15.) se puede apreciar como el máximo del segundo salto se desplaza a temperaturas superiores para SyDScal y HTDS3, por lo que en estos compuestos se estaría retrasando ligeramente la descomposición de la cadena alifática, lo que podría deberse a diferencias microestructurales que resultarían de las rutas de preparación seguidas.

El tercer salto de la curva de descomposición ocurre entre 280°C y 600°C para el SyDScal y HTDS3 y entre 270°C y 600°C para el SyDS y correspondería a la deshidroxilación de las láminas, siendo el porcentaje de pérdida similar para los diferentes procedimientos.

Por último, se puede apreciar el inicio de un cuarto salto que empieza a aproximadamente 900°C y que correspondería a la pérdida de sulfatos en forma de dióxido de azufre, aunque las limitaciones del equipo nos impidieron cuantificar esta pérdida.

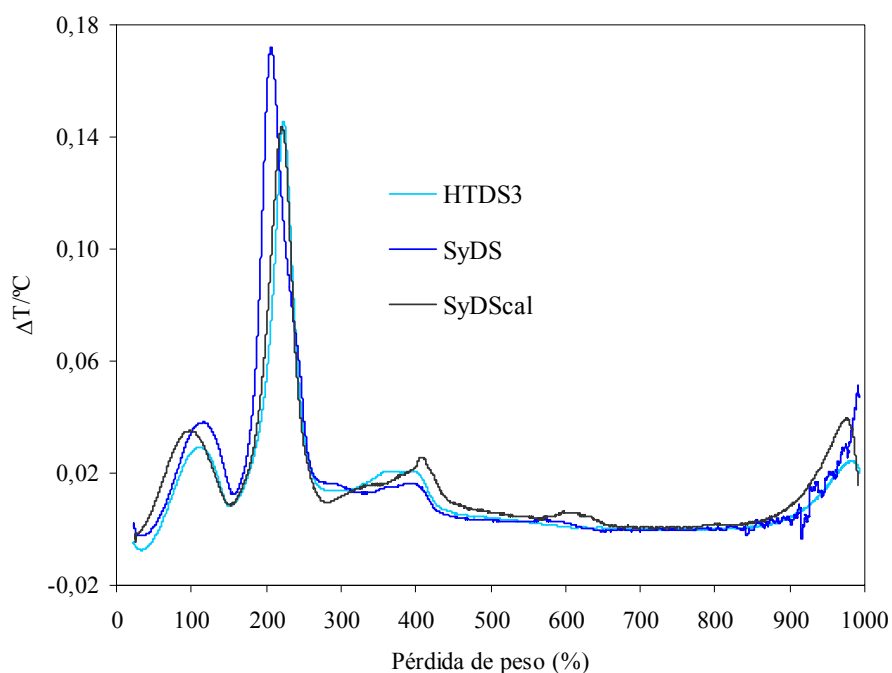


Figura 4.15. Derivadas de las curvas de descomposición térmica de los híbridos HTDS3, SyDScal y SyDS.

Como conclusión general a este apartado, se puede concluir que se ha conseguido preparar un LDH híbrido con aniones DS por tres de las cuatro rutas estudiadas: *reconstitución directa*, *reconstitución en dos pasos* e *intercambio en dos pasos*, siendo las dos últimas las que conducen a un híbrido de mayor pureza y con mayor grado de intercambio según se confirma a través de los resultados de FTIR y DRX.

Por otra parte, los termogramas de TGA muestran como el precursor LDH₁ es más estable térmicamente y el híbrido obtenido por *reconstitución en dos pasos* es un compuesto ligeramente más estable térmicamente que el obtenido por *intercambio en dos pasos*.

Dado que por una parte, una de las propiedades de los polímeros que a priori podría modificarse por efecto de las partículas es su comportamiento de degradación térmica y que por otra el LDH₁ se suministra con un recubrimiento hidrofóbico que facilita su

procesado con las poliolefinas se decidió utilizar este precursor para preparar el híbrido. Esta elección nos limitó la ruta a utilizar, ya que, como se comenta anteriormente, es necesaria una calcinación previa para modificarlo, por lo que seguimos la ruta de *reconstitución en dos pasos*.

Así, de aquí en adelante, cuando se hable del precursor o HT nos estaremos refiriendo al LDH₁ y, cuando se hable del híbrido o HTDS al HTDS3.

4.2. Nanocompuestos de polipropileno

En este apartado se muestran los resultados referentes a la serie de materiales preparados con polipropileno. En primer lugar se presentan los resultados de la caracterización preliminar evaluando la composición de los compuestos así como las posibles variaciones de densidad, fluidez y temperaturas de reblandecimiento por efecto de las partículas laminares. En segundo lugar, se analizan los efectos de la composición de los materiales sobre la estructura de dichas partículas así como sobre la cristalinidad del polipropileno. Seguidamente se muestran los resultados de la caracterización mecánica llevada a cabo con ensayos de tracción y medidas de análisis mecánico-dinámico por deformación de flexión. Por último, se analiza el efecto de las partículas el comportamiento frente a la llama de los compuestos formados.

4.2.1. Caracterización preliminar

La composición, en porcentaje en peso y volumen de LDH, densidad, índices de fluidez y temperatura de reblandecimiento de los compuestos se recogen en la Tabla 4.7. En cuanto a la composición, los compuestos PPHTDS, PPMHTDS y PPSHTDS tienen valores calculados en torno al valor nominal previsto, 10%. Igualmente, los compuestos PPMHTDSD y PPSHTDSD tienen valores muy próximos al 5% esperable. Tal como se presenta en el **Capítulo 3**, estos valores se obtuvieron a partir de los porcentajes del contenido en cenizas corregidos, es decir, teniendo en cuenta que a la temperatura de determinación se pierden el 42.01% y el 48.8% del peso del precursor e híbrido respectivamente.

Según lo indicado en el **Capítulo 3** la densidad de los compuestos puede estimarse si se conoce la composición en peso del compuesto y las densidades respectivas del polímero y de la carga. Los resultados obtenidos experimentalmente no dieron diferencias superiores al 0,4 % respecto a los valores estimados.

Debido a la mayor densidad, tanto de las partículas del precursor como del híbrido, con respecto al PP, la densidad de los nanocompuestos resultó superior a la del PP virgen y

proporcional al porcentaje de partículas presente (W_{LDH}), observándose dos tendencias de comportamiento como consecuencia de la mayor densidad del precursor respecto al híbrido (2.10 g/cm^3 frente a 1.54 g/cm^3 respectivamente) (Figura 4.16.)

Tabla 4.7. Resultados de la caracterización preliminar de los nanocompuestos de polipropileno.

Material	W_{LDH} (%)	V_{LDH} (%)	Densidad medida (g/cm^3)	Densidad estimada (g/cm^3)	MFI ($\text{g}/10\text{min}$)	MVI ($\text{cm}^3/$ 10min)	T_{VICAT} ($^{\circ}\text{C}$)
PP	---	---	0.907 (0.002)	---	4.8 (0.2)	6.4 (0.4)	96.2 (1.0)
PPHT	10.08 (0.30)	4,67	0.960 (0.002)	0,961	6.1 (0.1)	7.7 (0.2)	95.9 (1.8)
PPHTDS	10.25 (0.29)	6,31	0.948 (0.003)	0,947	5.7 (0.7)	7.6 (0.3)	95.6 (1.5)
PPMHTDS	9.39 (0.30)	5,76	0.945 (0.001)	0,943	5.8 (0.2)	7.6 (0.1)	103.6 (1.5)
PPMHTDSD	4.91 (0.29)	2,96	0.929 (0.002)	0,926	5.4 (0.1)	7.5 (0.1)	101.7 (1.7)
PPSHTDS	9.40 (0.23)	5,77	0.945 (0.004)	0,943	5.7 (0.5)	7.7 (0.1)	95.2 (0.8)
PPSHTDSD	5.09 (0.22)	3,06	0.927 (0.002)	0,926	6.0 (0.2)	7.9 (0.4)	98.3 (1.2)

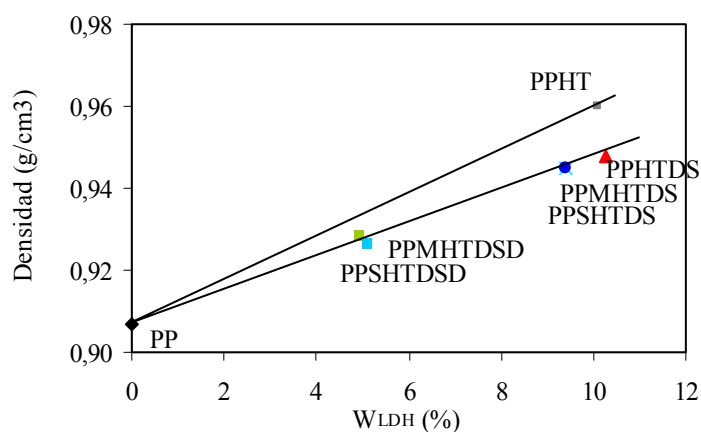


Figura 4.16. Variación de la densidad del PP con el porcentaje de LDH presente.

Aunque en general la incorporación de partículas minerales en el polipropileno debería, por su mayor peso, incrementar el valor del índice de fluidez másico, normalmente, la

naturaleza e intensidad de las interacciones partícula-polímero, son responsables de cambios adicionales en el comportamiento de flujo o propiedades reológicas, por lo que puede ser más útil comparar los valores de índice de fluidez volumétrico para no tener en cuenta la influencia del peso de la carga. En nuestros compuestos se apreció un aumento del MVI respecto al del PP puro, observándose ligeras diferencias de comportamiento probablemente condicionadas por las diferentes interacciones de las partículas con la matriz en función de la composición. Los valores de fluidez del PPHT se podrían justificar por un efecto de lubricación como consecuencia del recubrimiento superficial con el que se suministran las partículas del precursor para facilitar su procesado. En el resto de materiales, una posible causa del incremento de la fluidez que se nos ocurre es que la cadena alifática del DS contribuya a disminuir las interacciones al lubricar igual que ocurre con el recubrimiento de las partículas del precursor.

En cuanto a los valores de temperatura de reblandecimiento, se observó un claro incremento en los compuestos preparados con el compatibilizante PP-g-MAH mientras que el resto de materiales presentaron únicamente ligeras diferencias de temperatura respecto al PP virgen. Una posible causa de la diferente estabilidad térmica de los compuestos podríamos encontrarla en la proporción y naturaleza de la interfase partícula-polímero que se forma así como en la morfología del compuesto resultante. Así, para el compuesto PPHT sería esperable una morfología consistente en partículas de tipo micrométrico dispersas en la matriz, con interacciones débiles partícula-matriz. En el nanocompuesto PPHTDS por su parte, sería esperable la formación de una mayor interfase partícula-polímero como consecuencia de una posible exfoliación de las partículas en laminillas, aunque las interacciones partícula-matriz seguirían siendo débiles. En los compuestos con el compatibilizante SEBS-g-MAH, los grupos polares del anhídrido maléico deberían interactuar con las laminillas exfoliadas del HTDS, concentrándose el compatibilizante en la interfase partícula-polímero, interfase más flexible que la matriz debido a la naturaleza elastomérica del SEBS. Además, podrían existir dominios de estas macromoléculas dispersos por la matriz. Por último, en los compuestos con PP-g-MAH los grupos MAH también deberían estar anclados a la superficie de las laminillas pero, en este caso, la interfase que resultante será de la misma naturaleza que la matriz y por tanto, más rígida que la formada con el SEBS-g-MAH. Además, debido a la solubilidad del PP-g-MAH en la matriz, ésta será una

mezcla miscible PP-g-MAH/PP, mientras que la matriz en el caso de los compuestos con SEBS-g-MAH pueden haber dominios del compatibilizante dispersos en el polipropileno.

En la Figura 4.17. se presentan de forma esquemática las estructuras esperables en función de la composición.

Asumiendo, pues, la formación de las estructuras anteriormente descritas, se podría justificar el considerable aumento de la temperatura de reblandecimiento del PPMHTDS por la formación de una interfase de más rigidez que en el resto de compuestos.

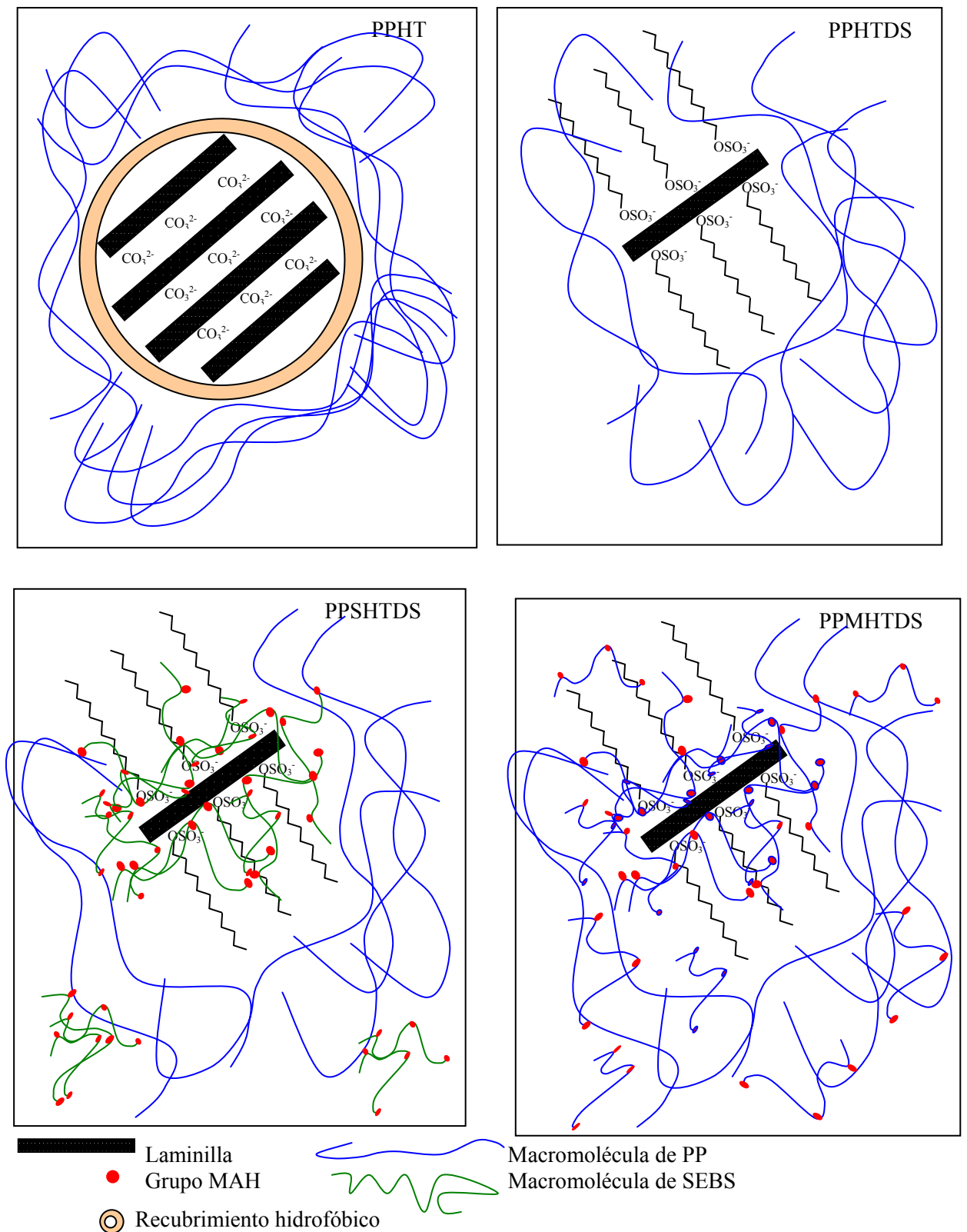


Figura 4.17. Representación esquemática de la posible morfología de los compuestos: (a) PPHT; (b) PPHTDS; (c) PPMHTDS y (d) PPSHTDS.

4.2.2. Microestructura

Estructura de los nanocompuestos

Al comparar el espectro de DRX del HT con el del PPHT (Figura 4.18.) se observa como, en este último, aparece, en el mismo ángulo y con una intensidad ligeramente inferior, la señal del plano (003) del HT, lo que nos estaría indicando que no se ha alterado la estructura cristalina de las partículas al mezclarlas con el polímero, y por lo tanto la microestructura resultante en este material será la de un microcompuesto.

Por su parte, en los compuestos preparados con el híbrido si que aprecia como la señal del plano (003) de éste aparece substancialmente modificada, estando localizada a ángulos menores, ensanchándose y reduciéndose considerablemente su intensidad.

El desplazamiento a ángulos inferiores estaría relacionado con un incremento de la distancia media entre las laminillas, mientras que el ensanchamiento y reducción de intensidad, con una cierta variabilidad en los valores de la distancia interlaminar así como con una exfoliación parcial de las laminillas. En caso de existir una exfoliación total no se debería apreciar señal alguna.

A pesar de que la localización del máximo de la señal del plano (003) del híbrido podría resultar errónea debido a la baja intensidad de los picos (ver detalle Figura 4.19.), su cuantificación nos permitió apreciar un mayor desplazamiento a ángulos menores para el PPSHTDS, seguido del PPMHTDS y del PPHTDS (valores recogidos en la Tabla 4.8.). Como se comenta anteriormente, este desplazamiento estaría relacionado con un incremento del espaciado interlaminar o expansión a lo largo del eje c de la celda unitaria que tendría su origen en la intercalación de macromoléculas o segmentos de éstas en la estructura del híbrido (ver representación esquemática en Figura 4.20.). Una posible causa del mayor incremento del espaciado en el PPMHTDS y PPSHTDS respecto al PPHTDS podría ser la mayor polaridad y menor longitud de las moléculas del compatibilizante que posibilitaría un mejor acceso al interior de las partículas del híbrido y que por tanto contribuiría a una mayor intercalación de dichas macromoléculas

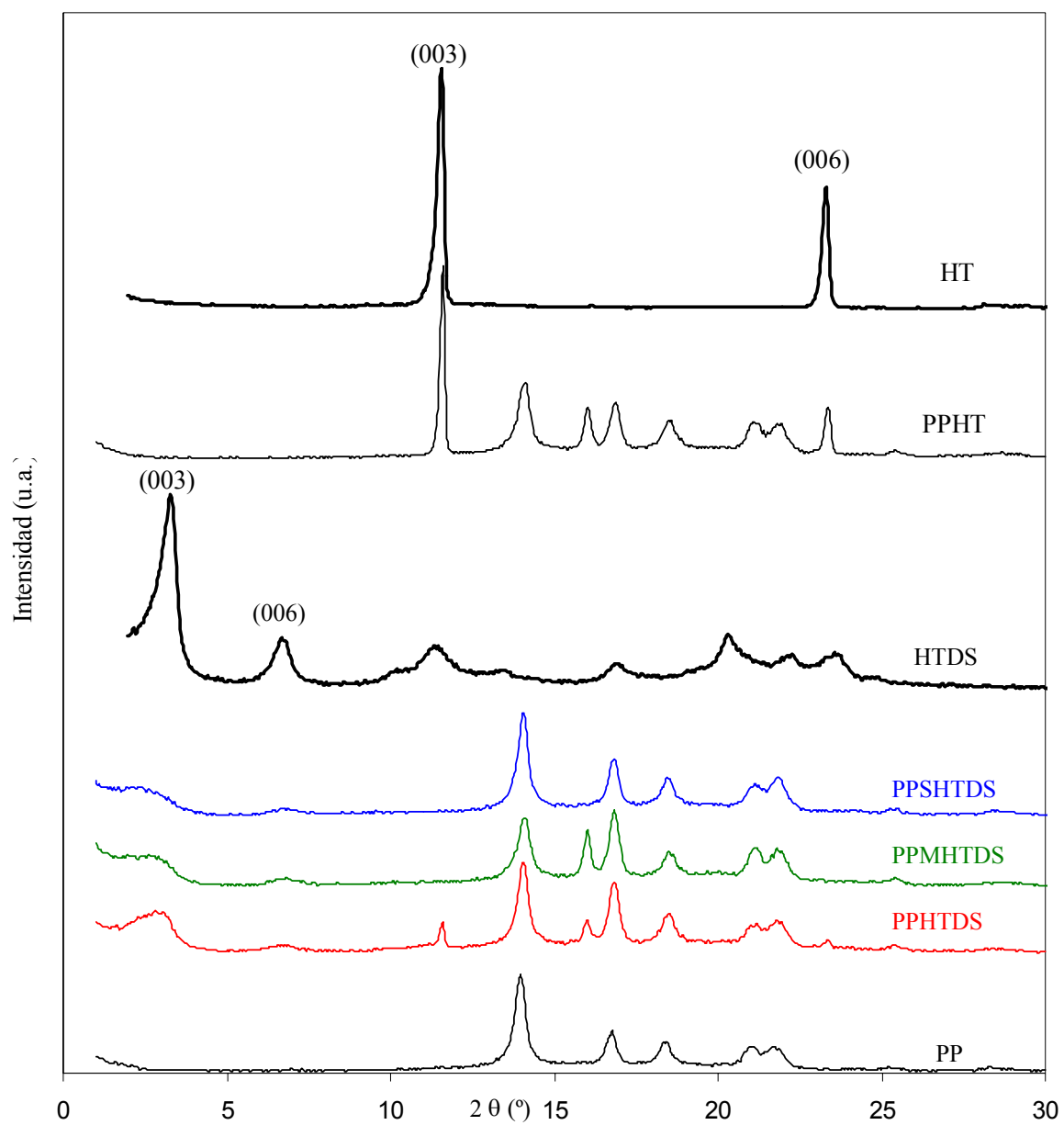


Figura 4.18. Difractogramas de DRX del HT, HTDS, PP y los compuestos.

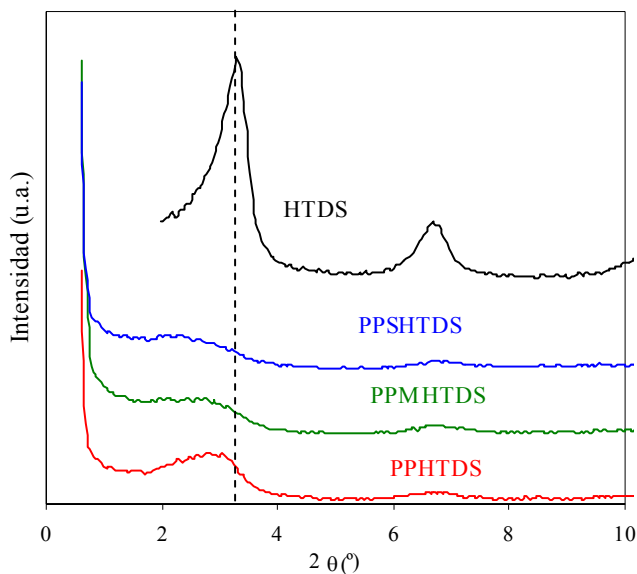


Figura 4.19. Detalle de los difractogramas de los nanocompuestos comparados con el HTDS.

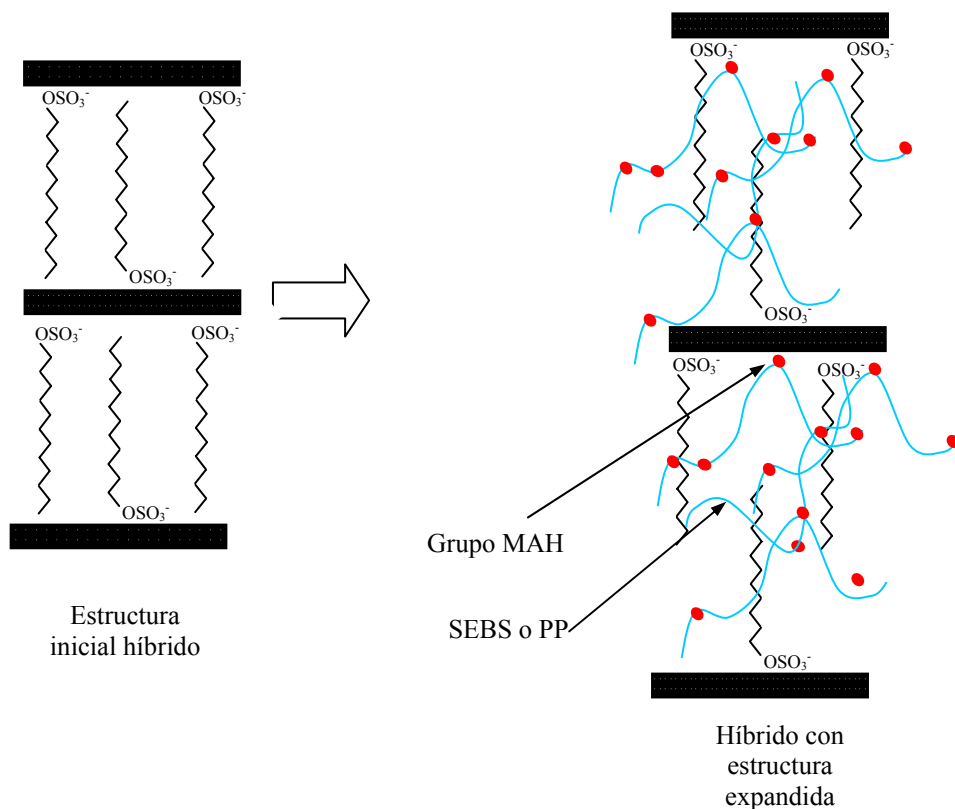


Figura 4.20. Ilustración esquemática de la expansión del LDH híbrido por la intercalación de macromoléculas de los compatibilizantes PP-g-MAH o SEBS-g-MAH.

La anchura a media altura del pico de difracción del plano (003) pasó de 0.6° en el híbrido a valores de entre 1.2-1.7° en los nanocompuestos (Tabla 4.8.). Además de dicho ensanchamiento, como se comenta anteriormente, su intensidad se redujo considerablemente. Asumiendo que estas modificaciones podrían ser consecuencia de la eventual exfoliación de las laminillas con el consecuente desorden o pérdida de su estructura laminar, el mayor grado de exfoliación se habría conseguido para los nanocompuestos con compatibilizantes, indicando como estos componentes estarían contribuyendo a un mayor grado de exfoliación del híbrido. Este hecho se justificaría en base a que, probablemente, en el proceso de mezclado en fundido, los grupos polares de los copolímeros generen altas fuerzas de interacción con la superficie de las partículas contribuyendo a transmitir hacia su interior esfuerzos de cizalla que provoquen su deslaminación.

Tabla 4.8. Análisis de la señal del primer plano de difracción (003) de los LDHs puros y en los compuestos: distancia interplanar (d_{003}); anchura a media altura (Δw) e intensidad relativa (I).

Muestra	d_{003} (nm)	Δw (°)	I (u.a.)
HT	0.76	0.20	5121
PPHT	0.76	0.19	4090
HTDS	2.6	0.6	3533
PPHTDS	2.9	1.2	600
PPMHTDS	3.1	1.4	333
PPSHTDS	3.7	1.7	200

Los resultados anteriores nos permitieron establecer una primera hipótesis sobre la estructura de los materiales preparados. Así, los compuestos preparados con el híbrido tendrían una estructura con laminillas parcialmente exfoliadas, laminillas intercaladas con macromoléculas y laminillas expandidas con aniones dodecilsulfato (partículas primarias) dispersas en el PP, es decir serían nanocompuestos con exfoliación parcial en los que las diferencias estructurales vendrían dadas por el grado de exfoliación e intercalación.

Por su parte, en el PPHT la estructura resultante sería de un microcompuesto, con una separación de fases partícula/polímero

La remarcable diferencia de comportamiento entre el HTDS y HT podría justificarse por las mayores fuerzas de atracción existentes entre las laminillas del HT, que dificultarían la intercalación de las moléculas poliméricas y/o su exfoliación [Leroux 2001b], por lo que, como se planteó al inicio de esta investigación, resulta necesario incorporar una molécula suficientemente grande entre las laminillas del hidróxido para disminuir las fuerzas de atracción entre éstas y hacer posible su exfoliación en este polímero.

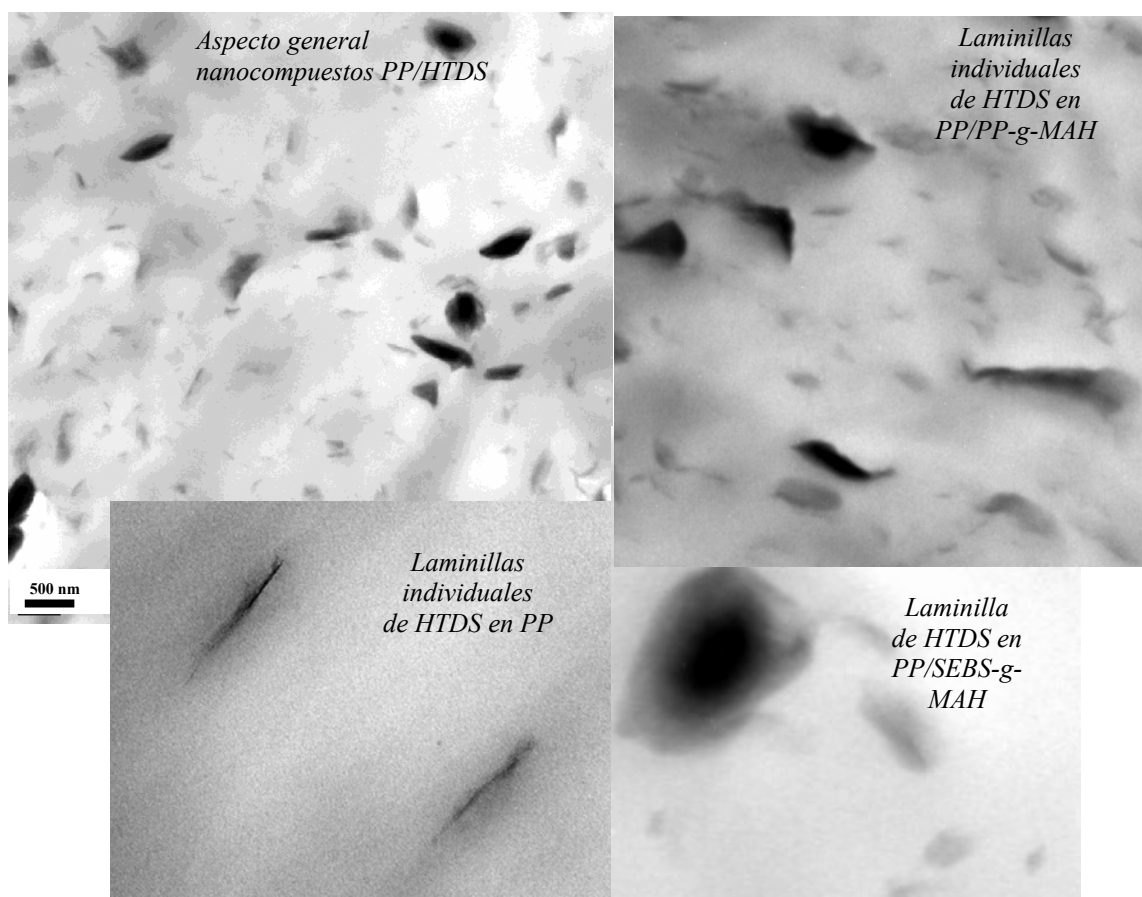


Figura 4.21. Micrografías TEM de los nanocompuestos de polipropileno.

Las micrografías TEM (Figura 4.21.) confirmaron las hipótesis planteadas anteriormente sobre la morfología y distribución del HTDS en los compuestos, pudiéndose observar algunas laminillas exfoliadas homogéneamente dispersas por la matriz. Sin embargo esta técnica no nos permitió apreciar diferencias de grado de

exfoliación y/o intercalación entre los nanocompuestos, aunque, a tenor de los resultados de DRX parece consistente establecer que la microestructura con el mayor grado de exfoliación y/o intercalación del HTDS fue la del PPSHTDS, seguida del PPMHTDS y por último del PPHTDS.

Estructura cristalina del PP

Se consideró oportuno analizar los difractogramas en el rango de ángulos de 13° hasta 23°, en el que se observan las principales señales correspondientes a las fases cristalinas más comunes del PP (α y β) con el objetivo de evaluar el posible efecto de las partículas en su estructura.

En todos los difractogramas presentados en la Figura 4.22. se pueden apreciar las señales de los principales planos de difracción de la conformación espacial monoclinica o fase α del polipropileno isotáctico (PP- α), los planos (110), (040), (130), (111) y (041). Además, en todos los compuestos excepto en el PPSHTDS aparece una nueva señal que se asigna a la difracción del plano (300) correspondiente a una conformación espacial con celdilla unitaria hexagonal o fase β del polipropileno (PP- β).

La proporción de cristales PP- β se pudo estimar a partir de la ecuación de Turner-Jones [Turner 1964],

$$K_{\beta} = I_{300}^{\beta} / [I_{110}^{\alpha} + I_{040}^{\alpha} + I_{130}^{\alpha} + I_{300}^{\beta}] \quad (4.1.)$$

donde K_{β} es la fracción de cristales PP- β e I_{xxx} son las intensidades relativas de las señales representativas de difracción de las fases α o β .

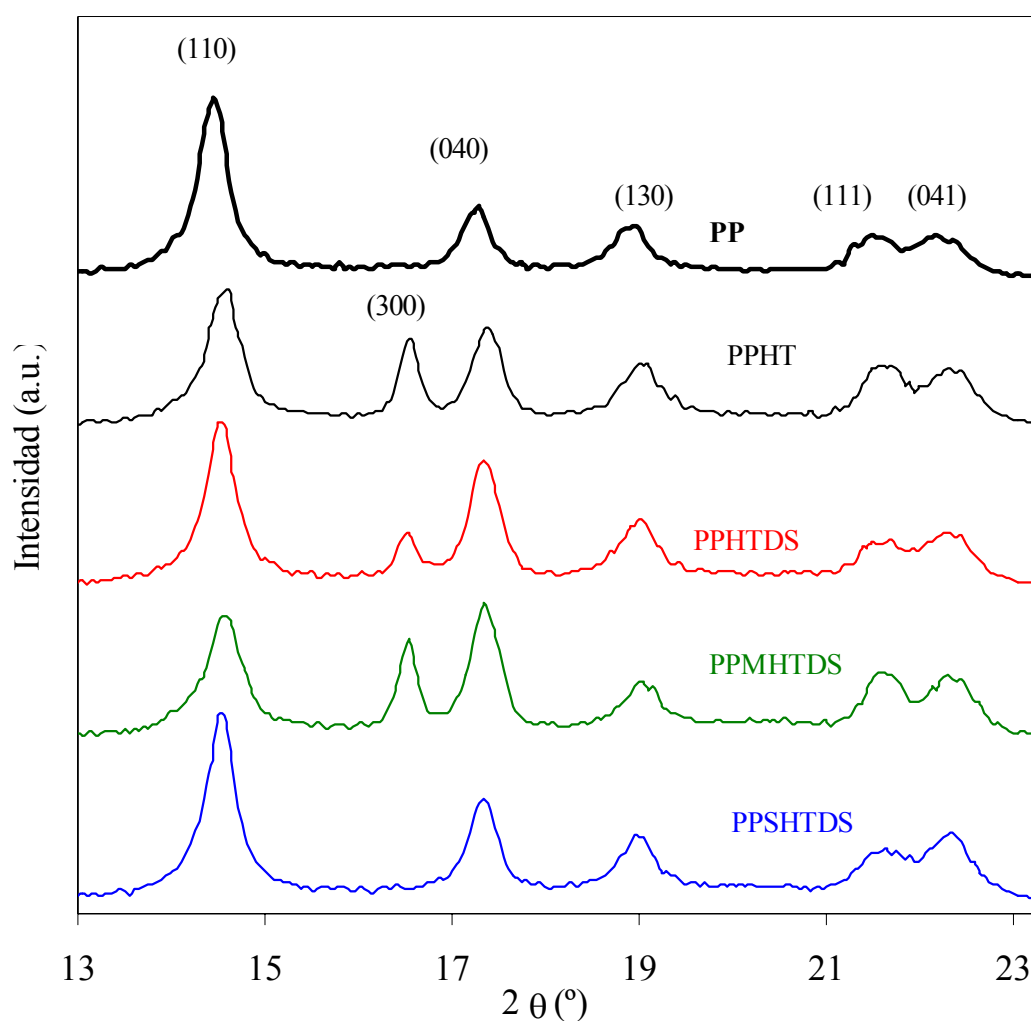


Figura 4.22. Difractogramas de DRX del polipropileno y sus compuestos en el rango de ángulos de difracción de $2\theta=13-23^\circ$.

La formación de la fase β del PP ha sido ampliamente estudiada y, como se comentaba en el **Capítulo 2**, suele inducirse por determinadas condiciones de procesado. Teniendo en cuenta que nuestros compuestos fueron procesados en condiciones similares, las diferencias observadas se justificarían por causas relativas a la composición. Así, tanto las partículas del precursor como del híbrido parecen inducir la formación de esta fase, siendo más acusado el efecto del primero.

Tabla 4.9. Parámetros obtenidos a partir de los difractogramas en el rango $2\theta=13^{\circ}$ - 23° : Cristalinidad (X_{DRX}) y proporción de PP- β (K_{β}).

Material	K_{β}	X_{DRX} (%)
PP	---	55.9
PPHT	0.22	57.0
PPHTDS	0.12	56.6
PPMHTDS	0.24	57.3
PPSHTDS	---	60.1

También se pudo estimar el grado de cristalinidad del polipropileno a partir de la siguiente relación:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4.2.)$$

donde A_a es el área del halo amorfo y A_c es el área de las señales del cristal, tal como se puede apreciar en el esquema de la Figura 4.23.

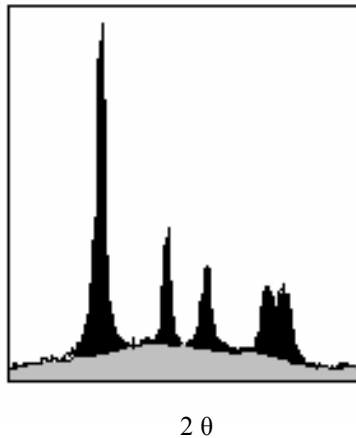


Figura 4.23. Difractograma de DRX del PP mostrando los picos cristalinos con la intensidad integrada (representado por las áreas oscuras) para determinar A_c y el halo amorfo integrado (área más clara) usado para determinar A_a .

Aunque en general, los valores de cristalinidad calculados resultaron similares para todos los materiales, la cristalinidad es ligeramente superior para los compuestos respecto al polipropileno puro. Este incremento se podrían justificar por un efecto nucleante de las partículas sobre el polipropileno.

Para completar la caracterización estructural y analizar las posibles variaciones en la estructura cristalina del PP por efecto de las partículas y/o compatibilizantes, se analizó el comportamiento térmico general de los compuestos frente a procesos dinámicos típicos de cristalización y fusión. A continuación se presentan los resultados.

En la Figura 4.24. se pueden ver los termogramas que corresponden al enfriamiento de los materiales a 10°C/min.

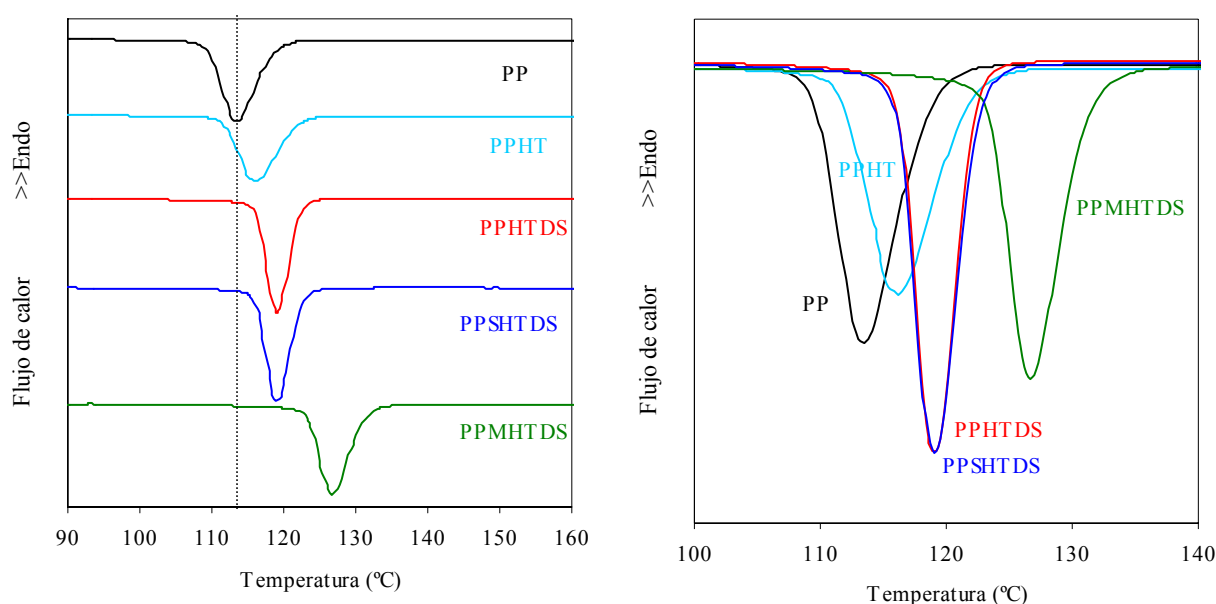


Figura 4.24. Exotermas de cristalización de los materiales con polipropileno registradas a 10°C/min.

En las exotermas de cristalización de todos los compuestos puede observarse un incremento general de la temperatura de cristalización respecto al PP puro. Este incremento podría ser atribuible a la acción de las partículas como agentes nucleantes. Este efecto fue más acusado para los compuestos preparados con el HTDS respecto al preparado con el HT, lo cual podría ser justificado por la diferente naturaleza química superficial de las partículas y por diferencias en el valor del parámetro de celda c , que estarían afectando de manera diferente a la nucleación del PP.

Por otra parte, en los compuestos preparados con PP-g-MAH, se observa un nuevo incremento en la temperatura de cristalización. Aunque este fenómeno podría atribuirse

a la sola presencia del compatibilizante, ya que ha sido reportado por algunos autores que pequeñas cantidades de PP-g-MAH actúan en este sentido en el polipropileno homopolímero [Duvall 1994, Cho 1999, Seo 2000], el incremento tan acusado de la T_c , tanto en el PPMHTDS como en el PPMHTDSD nos hizo pensar que también podría existir un fenómeno sinérgico provocado por el efecto conjunto de las partículas y del copolímero. Así, estarían contribuyendo al incremento de la temperatura de cristalización por una parte, el propio efecto del PP-g-MAH, que se encontrará diluido en la matriz y que, debido a su menor masa molecular, cristalizará antes que el PP y acelerará la nucleación de éste por un fenómeno de “autonucleación” y por otra las partículas. No obstante, el primer efecto no suele manifestarse más allá de incrementos de 3-4°C [Arencón 2003, 2004]. En este caso, donde se observa un incremento de 8°C, se estaría produciendo un efecto de tipo sinérgico achacable a la modificación de la superficie de las partículas por los grupos polares de PP-g-MAH junto con la presencia del PP-g-MAH en la matriz. Este comportamiento ya fue observado en otros nanocompuestos de polipropileno con silicatos laminares [Chiu 2004].

En cuanto a los compuestos con SEBS-g-MAH, presentaron un comportamiento de cristalización similar al del PPHTDS, por lo que este compatibilizante no afectaría a la cristalización del PP con estas partículas.

Estos resultados nos indican pues, como ambos compatibilizantes ejercen una influencia diferente en la cristalización del PP con HTDS. Por una parte la similitud estructural del PP-g-MAH con el PP y su menor longitud de cadena contribuyen a incrementar la temperatura de inicio de cristalización produciéndose además un fenómeno sinérgico en combinación con las partículas. Por otra, debido a la naturaleza amorfa del SEBS-g-MAH, donde no es de esperar este efecto “autonucleante”, los compuestos con este compatibilizante se comportan de forma similar al PPHTDS.

Además de las diferencias en las temperaturas de cristalización también se observaron cambios en la forma de las exotermas. Para evaluarlos se obtuvieron una serie de parámetros como son la diferencia entre la T_k (temperatura tomada en la intersección de la línea base con la tangente de la exoterma) y la temperatura de cristalización ($T_k - T_c$), parámetro relacionado con la velocidad de cristalización global, y la anchura a media altura (Δw), parámetro relacionado con la distribución de tamaños cristalinos. Un menor valor de ($T_k - T_c$) implicaría una mayor velocidad de cristalización global, mientras que un menor valor de Δw indica una distribución más estrecha de tamaños cristalinos. En la Tabla 4.10. se recopilan dichos parámetros.

Tabla 4.10. Parámetros de fusión y cristalización de la serie de materiales con matriz de polipropileno obtenidos por DSC (10°C/min).

Material	Cristalización					Fusión	
	T_k (°C)	T_c (°C)	$T_k - T_c$ (°C)	Δw (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_m (%)
PP	119.5	113.2	6.3	5.0	55.9 (0.1)	164.7 (0.7)	55.3 (3.8)
PPHT	122.5	115.8	6.7	5.0	56.1 (0.4)	164.0 (0.6)	55.8 (6.3)
PPHTDS	122.5	118.6	3.9	3.1	59.0 (2.0)	163.7 (0.2)	58.5 (5.3)
PPMHTDS	132.0	126.7	5.3	4.3	60.3 (0.9)	165.3 (0.0)	64.2 (0.7)
PPMHTDSD	130.1	125.0	5.1	4.7	62.0 (3.1)	165.5 (1.1)	65.5 (1.1)
PPSHTDS	123.5	118.6	4.9	3.6	60.0 (1.7)	163.9 (0.1)	62.1 (1.2)
PPSHTDSD	123.5	119.1	4.4	4.5	61.2 (0.9)	164.6 (0.2)	62.5 (4.0)

Aunque más adelante se estudiará con mayor profundidad la cristalización del PP en los compuestos en condiciones no isotérmicas, los valores de $T_k - T_c$ e Δw calculados muestran como, tanto la velocidad de cristalización global como la distribución de tamaños cristalinos, son similares para el PP y PPHT. En el PPHTDS, por su parte, se aprecia una mayor homogeneidad de tamaños cristalinos así como un remarcablemente incremento de la velocidad global de cristalización. Por su parte, los compuestos con compatibilizantes presentan valores intermedios entre el PP y el PPHTDS. Este diferente comportamiento podría justificarse por la presencia de laminillas exfoliadas podría contribuir a este diferente comportamiento. Los efectos diferenciados sobre la cristalización del PP de las partículas tendrían su origen en diferencias en el grado de exfoliación y modificación superficial. En cuanto a los compuestos con

compatibilizantes, la fase cristalina resulta ser más heterogénea y la velocidad de cristalización global es inferior al PPHTDS. Este comportamiento podría ser consecuencia de la modificación de la superficie de las partículas con los grupos maléico junto con la modificación de la naturaleza de la matriz.

Por otra parte, en cuanto al efecto de la concentración de partículas, un porcentaje menor provoca un ligero aumento de la velocidad de cristalización y la formación de una fase con una mayor población de cristales de diferente tamaño.

El grado de cristalinidad del PP resultó de forma general ligeramente superior en todos los compuestos respecto al PP puro, exceptuando en el PPHT, en concordancia con los valores calculados a partir de los difractogramas de DRX. Este incremento de la cristalinidad podría ser justificado por un comienzo de la cristalización del polímero a mayor temperatura, que provoca que, durante su enfriamiento en el calorímetro, sea capaz de desarrollar una mayor fracción de fase cristalina.

Aunque las endotermas de fusión no suelen mostrar diferencias significativas, a partir de los termogramas presentados en la Figura 4.25. se pueden extraer algunas conclusiones. En primer lugar, como sería esperable, la mayor dispersión de tamaños cristalinos observada para el PP y PPHT, conduce a unas endotermas de mayor anchura. En segundo lugar, en los nanocompuestos se observa una caída más brusca de los picos, caída que estaría relacionada con una población de cristales de robustez similar, aunque no podemos apreciar diferencias significativas por efecto de los compatibilizantes.

Por último, se observa claramente para el PPHT, y con menor intensidad para el PPMHTDS y PPSHTDS, un pico en forma de hombro adjunto a la señal principal (en torno a 149°C), que se atribuiría a la fusión de cristales de fase β , fase que ya se observó por DRX.

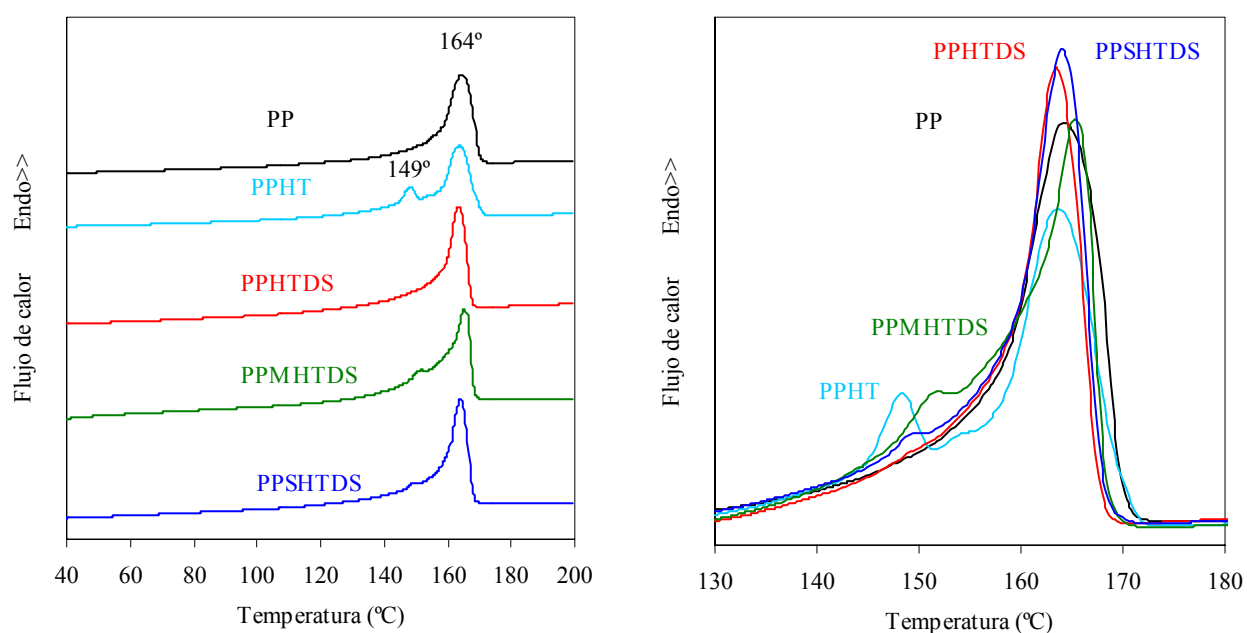


Figura 4.25. Endotermas de fusión de los materiales con polipropileno registradas a 10°C/min.

Para analizar la cristalización del PP en condiciones no isotérmicas se registraron exotermas en un rango de velocidades de enfriamiento (5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min y 40°C/min). En la Figura 4.26. se muestran las curvas de DSC obtenidas.

Tal como se puede apreciar en dicha figura, de forma general y como es esperable, el máximo de la exoterma de cristalización (T_c), se desplaza a temperaturas inferiores al incrementarse la velocidad de enfriamiento, como consecuencia del grado superior de sobreenfriamiento que necesita el polímero para iniciar la cristalización. Asimismo también se comprueba que, al igual que lo observado para una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, para el resto de velocidades estudiadas, la temperatura de cristalización de los compuestos es superior a la del polímero puro. Estas diferencias de temperatura de cristalización por efecto de la composición parecen deberse, como se ha comentado anteriormente, a diferencias en la velocidad de nucleación del PP en los compuestos. Una forma de cuantificar este efecto es a través del parámetro de nucleación ϕ , basado en una aproximación teórica de la ecuación de Avrami a procesos dinámicos desarrollada por Dobreva y Gutzow [Dobreva-Veleva 1993], aproximación que se ha aplicado con éxito para evaluar la actividad nucleante del polipropileno y otros polímeros mezclados con otras cargas minerales y aditivos [Alonso 1997] [Velasco 2001] [Velasco 2002] [Velasco 2006] [Arencón 2004].

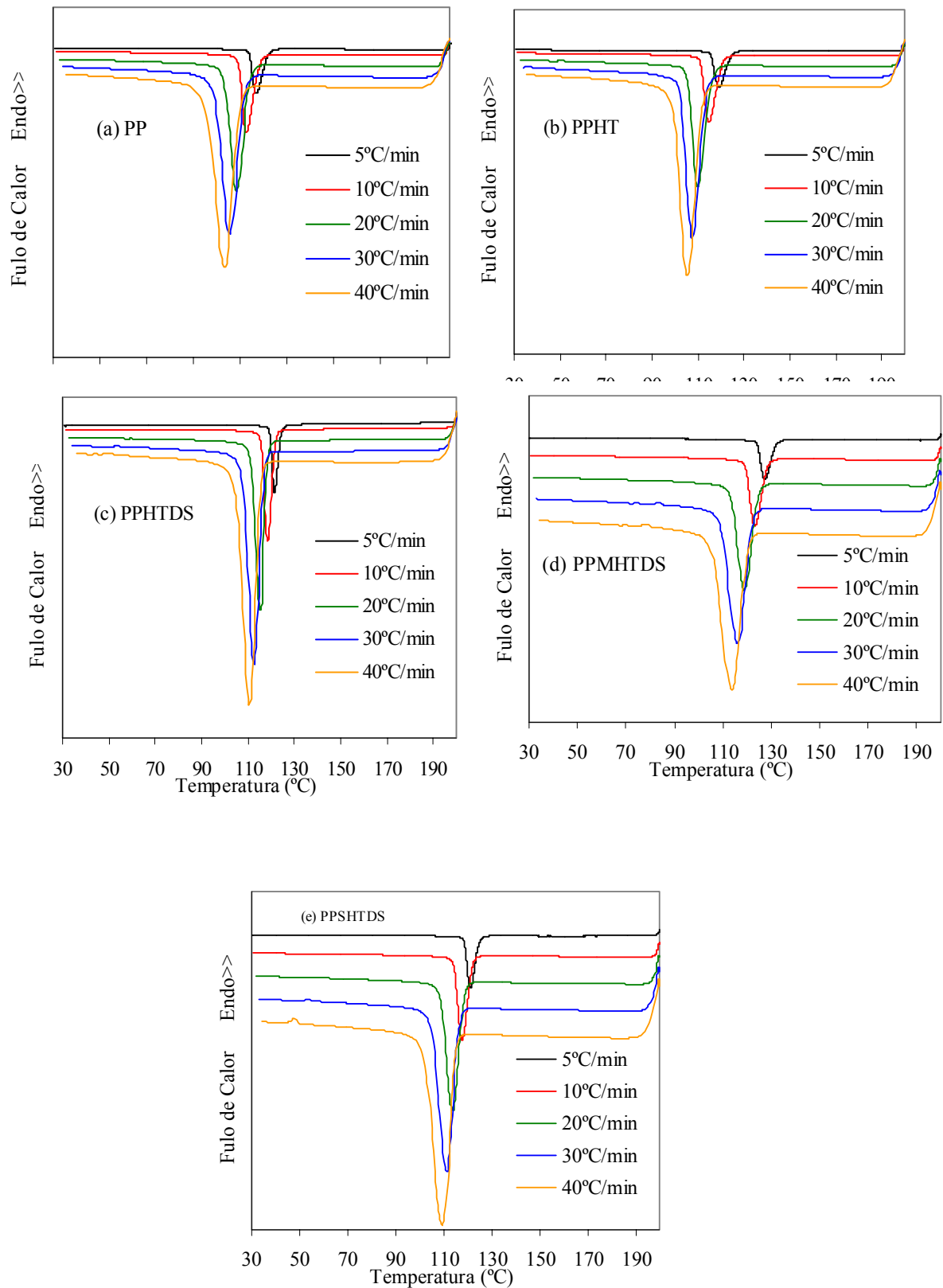


Figura 4.26. Exotermas de cristalización del PP y los compuestos a las velocidades de enfriamiento de 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min y 40°C/min.

Antes de pasar a analizar los valores calculados del parámetro ϕ , se presenta una breve revisión de la base teórica para calcularlo.

Dobreva y Gutzow parten de la siguiente expresión para la constante de velocidad (K) de la teoría de Avrami, aceptando condiciones de cristalización esporádica, es decir, cuando la muestra cristaliza tras haber sido calentada por encima de su T_m :

$$K(T) = \omega H^{n-1} I \quad (4.3.)$$

donde ω es un factor geométrico relacionado con la naturaleza de los núcleos, H es la velocidad de crecimiento lineal, e I es la velocidad de nucleación.

En su desarrollo final, los autores llegan a la siguiente relación:

$$\log q = \text{const} - \frac{B}{2.3\Delta T^2} \quad (4.4.)$$

donde q es la velocidad de enfriamiento desde el fundido, ΔT el grado de subenfriamiento ($T_m - T_c$), siendo T_m y T_c las temperaturas de fusión y de cristalización respectivamente, siendo B una expresión que agrupa una serie de constantes:

$$B = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT_m \Delta S_m^2 n} \quad (4.5)$$

donde σ es la energía libre superficial de la interfase cristal-fundido, V_m el volumen molar de la sustancia que cristaliza, k la constante de Boltzman, ΔS_m la entropía molar del fundido y n el exponente de Avrami. En nuestro caso se ha supuesto un volumen molar del polipropileno (V_m) igual a $28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, una entropía molar (ΔS_m) 24.2 J K^{-1} , el exponente de Avrami $n=3$ y la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0) de 479 K .

La actividad de nucleación del substrato se relaciona con el parámetro ϕ mediante:

$$\phi = \frac{B^*}{B^0} \quad (4.6.)$$

donde B^* es el valor de B cuando en el polímero esta mezclado con el sustrato, y B^0 cuando el polímero es puro. El valor de ϕ puede disminuir desde 1 hasta 0 al tiempo que aumenta la capacidad nucleante del sustrato.

De acuerdo con la expresión 4.4, de las linealizaciones presentadas en la Figura 4.27. se obtuvieron los valores de los parámetros B^* y B^0 que nos permitieron calcular el parámetro de actividad de nucleación de las partículas y la energía superficial (Tabla 4.11.).

Asimismo, los valores de energía superficial calculados nos permitieron estimar los espesores lamelares (L), a partir de una adaptación de la ecuación de Gibbs-Thomson para un cristal con unas dimensiones laterales grandes y de espesor finito:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2\sigma_e}{L\Delta H_m} \right] \quad (4.7.)$$

donde k es la constante de Boltzman, T_m la temperatura de fusión del PP, ΔH_m la entalpía de fusión del PP y σ_e la energía superficial específica.

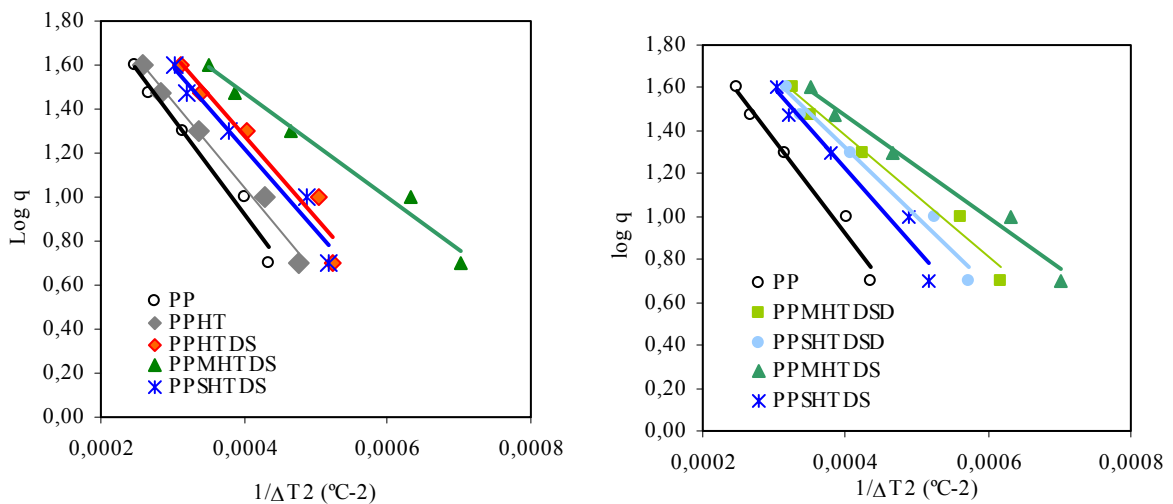


Figura 4.27. Linealización de $\log q$ versus $1/\Delta T^2$ para los compuestos de polipropileno.

Tabla 4.11. Parámetros obtenidos a partir la aproximación de Dobreva-Gutzow de la cinética de cristalización bajo condiciones no isotérmicas.

Material	Parámetro de actividad de nucleación ϕ	Energía superficial del cristal σ (10^{-6} Jcm^{-2})	Espesor Lamelar L (10^{-9} m)
PP	1,00	15,23	3,72
PPHT	0,89	14,65	3,58
PPHTDS	0,85	14,45	3,53
PPMHTDS	0,54	12,40	3,03
PPMHTDSD	0,64	13,15	3,21
PPSHTDS	0,84	14,39	3,52
PPSHTDSD	0,73	13,71	3,35

Como puede observarse, el valor de parámetro de actividad (ϕ) disminuyó en los compuestos, siendo este efecto ligeramente más acusado para el PPHTDS respecto al PPHT. El PP-g-MAH contribuyó a una disminución considerable del parámetro de actividad mientras el SEBS-g-MAH apenas tuvo efectos sobre dicho parámetro. En cuanto al efecto de la concentración de partículas, en los compuestos con PP-g-MAH al disminuir el porcentaje de éstas disminuye la actividad nucleante mientras que en los compuestos con SEBS-g-MAH un menor porcentaje de partículas conduce a un incremento de la actividad de nucleación.

Los valores de actividad de nucleación obtenidos resultaron similares a los calculados para otros nanocompuestos de polipropileno con silicatos laminares [Velasco 2005] [Velasco 2006] y solamente en los compuestos con PP-g-MAH lo valores se aproximaron a los obtenidos por otros autores para otros sustratos como talco ($\phi=0.32$) [Alonso 1997], hidróxido de magnesio ($\phi=0.52$) [Velasco 2001] o hidróxido de aluminio ($\phi=0.54$) [Velasco 2002].

Tal como se ha comentado anteriormente, al incremento de la velocidad de nucleación estarían contribuyendo por una parte las partículas, siendo su efecto más acusado para el híbrido, y por otra el compatibilizante PP-g-MAH, que contribuiría a incrementar dicho efecto.

Los valores calculados de energía libre superficial y espesor lamelar siguieron la misma tendencia que el parámetro de actividad, y, como era de esperar, una mayor actividad de nucleación resultó en menor energía libre superficial y en menor espesor lamelar.

En base a los resultados anteriores se podría concluir pues que las partículas provocan en el polímero una disminución del espesor lamelar, o lo que es lo mismo, un aumento de la densidad de cadenas de unión entre lamelas al tiempo que contribuyen a incrementar la actividad de nucleación.

Aunque el PP-g-MAH potenció la actividad de nucleación de las partículas, provocando una reducción significativa de los valores de ϕ en sus compuestos, esta mayor velocidad de nucleación no se vio reflejada en una mayor velocidad de cristalización global como se deduce a partir de los valores de $T_k - T_c$ presentados anteriormente, por lo que, a pesar de que existe una mayor velocidad de nucleación por efecto del compatibilizante, la velocidad de crecimiento cristalino es inferior. Similares resultados se obtienen para compuestos de polipropileno y microesferas de vidrio con este mismo compatibilizante [Arencón 2003].

Por otra parte, a partir de las exotermas se pudo obtener el grado relativo de cristalinidad, X_t , en función de la temperatura, definido como:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^{T_1} (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_1} (dH_c^* / dT) dT} \quad (4.8.)$$

donde T_0 y T_1 son la temperatura de inicio y finalización de la cristalización respectivamente y H_c la entalpía de cristalización.

Representando el grado de cristalinidad relativo en función de la temperatura para cada una de las velocidades de enfriamiento estudiadas se obtuvieron curvas similares a las presentadas en la Figura 4.28. y substituyendo en éstas la temperatura por el tiempo, relacionados mediante la ecuación:

$$t = (T_0 - T) / q \quad (4.9.)$$

donde T es temperatura de cristalización al tiempo t y q es la velocidad de enfriamiento, y T_0 es la temperatura a la que ha cristalizado un 1% de polímero, se obtuvieron curvas similares a las de la Figura 4.29.

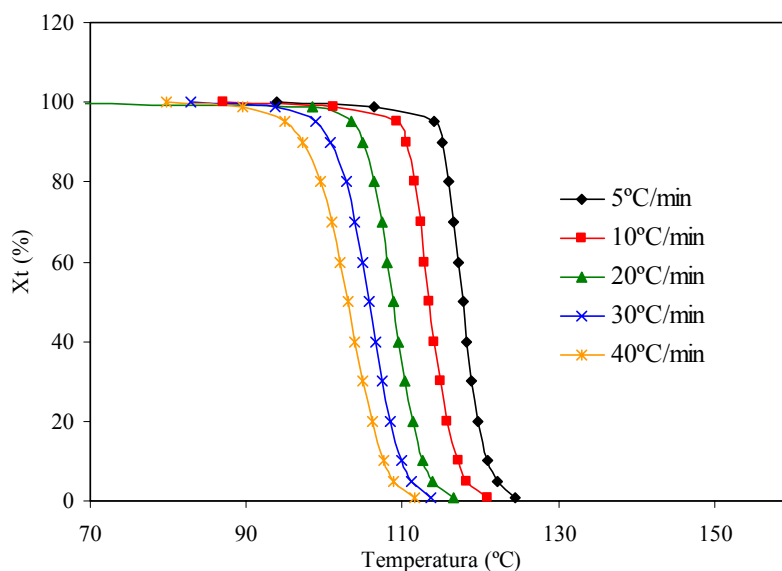


Figura 4.28. Representación de la variación del grado de cristalinidad en función de la temperatura para el PP.

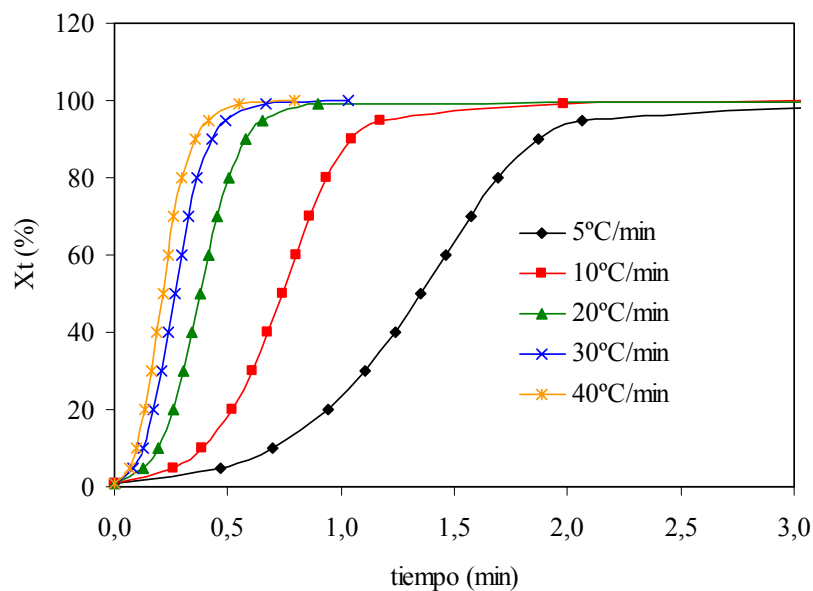


Figura 4.29. Representación de la variación de la cristalinidad relativa en función del tiempo para el PP.

Las curvas de variación de la cristalinidad relativa con el tiempo nos permitieron tener una estimación preliminar del tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) para cada una de las

velocidades estudiadas (Figura 4.30.), definido como el tiempo necesario para completar un 50% de la cristalización total.

De forma general, y como era esperable, se aprecia como en todos los materiales el tiempo medio de cristalización aumenta exponencialmente al disminuir la velocidad de enfriamiento. Ahora bien, si se compara el $t_{1/2}$ para cada una de las velocidades estudiadas se observa como las partículas provocan una disminución y este efecto es mucho más acusado para el híbrido. Por su parte, una menor concentración de partículas en la matriz, contribuye de forma más acusada a disminuir el $t_{1/2}$ de cristalización.

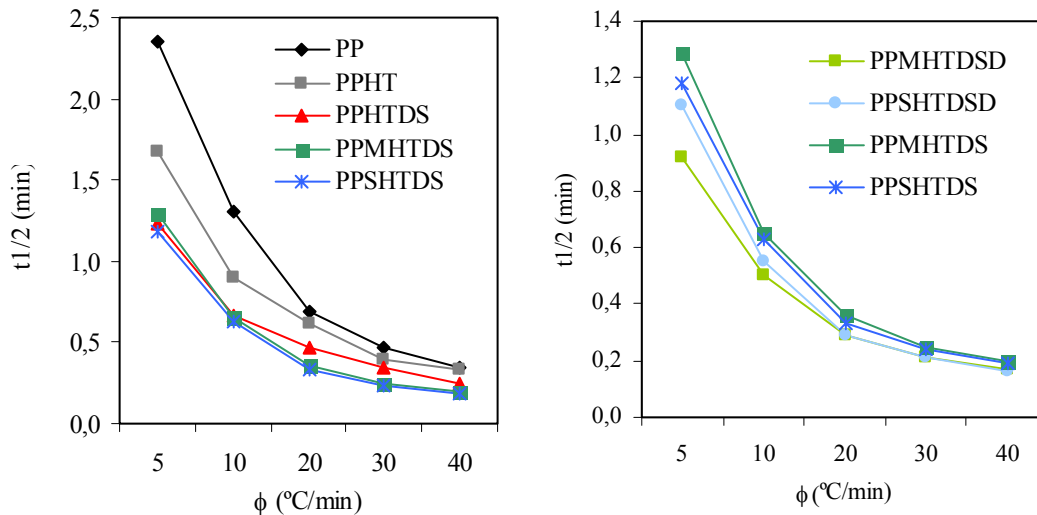


Figura 4.30. Variación del tiempo medio de cristalización en función de la velocidad de enfriamiento para los diferentes materiales.

El análisis de la cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas se lleva a cabo generalmente aplicando la Teoría de Avrami. Según esta teoría, la evolución de la cristalinidad de un fundido en un proceso de cristalización puede expresarse matemáticamente como:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n) \quad (4.10.)$$

donde $X(t)$ es la fracción cristalina en el material cristizable a un tiempo t , K es una constante de velocidad indicativa de la velocidad de nucleación en los procesos de

cristalización isotérmica y n es un parámetro geométrico relacionado con el proceso de nucleación y crecimiento. Idealmente, para el caso de nucleación heterogénea y crecimiento esferulítico, n debe tomar valor de 3. Aunque los valores no enteros de n no tienen un significado físico, ciertos autores [Kerch 1990] los han relacionado, en una primera aproximación, con el desarrollo de estructuras cristalinas lamelares y esferulíticas simultáneamente.

Basándose en la ecuación de Avrami se han desarrollado diferentes aproximaciones para el estudio de los parámetros cinéticos en los procesos de cristalización no isotérmica. Así, asumiendo que el proceso de cristalización no isotérmica puede estar compuesto por pasos infinitesimales de cristalización isotérmica, Ozawa extendió la ecuación de Avrami en el caso no isotérmico, tal como se muestra [Ozawa 1971]:

$$-\ln[1 - X(t)] = K(t) / q^m \quad (4.11.)$$

donde $X(t)$ representa el grado de grado relativo de cristalinidad en función de la temperatura, q es la velocidad de enfriamiento, $K(t)$ es una función relacionada con la velocidad global de cristalización y que indica como es de rápida dicha cristalización, y m es el exponente de Ozawa, que depende del parámetro geométrico del cristal en crecimiento pero que no tiene exactamente el mismo significado del exponente de Avrami debido a que la nucleación y el crecimiento cristalino son dependientes de la temperatura.

Aplicando dobles logaritmos a la ecuación anterior queda la siguiente expresión:

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log K(t) - m \log q \quad (4.12.)$$

En caso de que se pueda aplicar la aproximación de Ozawa, la representación de $\log[-\ln(1-X(t))]$ frente a $\log q$ resultará en una línea recta a partir de la que se podrán obtener los parámetros $K(t)$ y m .

En todos nuestros materiales se obtuvieron líneas rectas y con cierto paralelismo para el rango de temperatura entre 116°C a 122°C (Figura 4.32.), con lo que nos fue posible

estimar valores de $K(t)$ y m para temperaturas comunes a todos los materiales. Los valores aparecen recogidos en la Tabla 4.12.

En cuanto al parámetro $K(t)$, relacionado con la velocidad de cristalización global, comparando su valor a las temperaturas de 118°C y 120°C, Figura 4.31., se puede apreciar como el precursor apenas tienen efectos sobre el parámetro $K(t)$, mientras que en el nanocompuesto preparado con el híbrido hay un aumento considerable de su valor. Por otra parte, mientras que el SEBS-g-MAH no afecta a este parámetro, el PP-g-MAH contribuye a una ligera disminución. Por su parte, a menor concentración de partículas disminuye $K(t)$. Así pues, asumiendo que un mayor valor de $K(t)$ estaría relacionado con una mayor velocidad de cristalización, podemos concluir que el híbrido acelera el proceso de cristalización del PP, mientras que el precursor prácticamente no afecta a dicho proceso. Este resultado estaría en concordancia con lo reportado anteriormente.

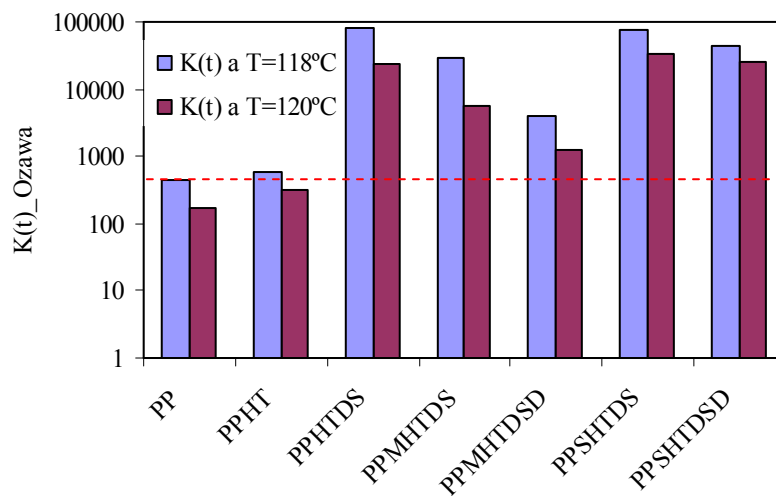


Figura 4.31. Representación, en escala logarítmica, de la variación del parámetro $K(t)$ para el PP y los compuestos obtenido a partir de las linealizaciones a las temperaturas de 118°C y 120°C.

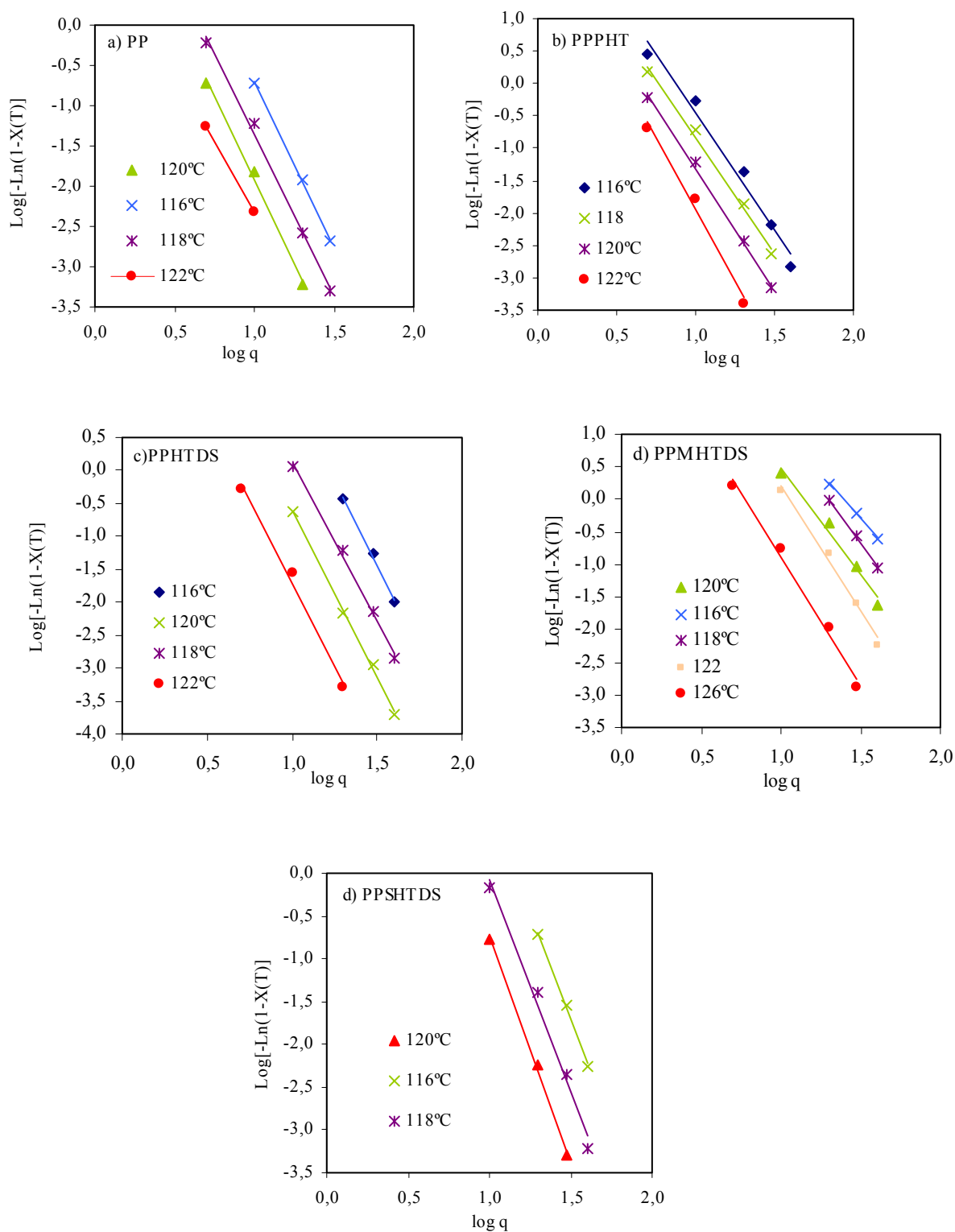


Figura 4.32. Linealizaciones de la aproximación de Ozawa. Representación de $\text{log}[-\text{ln}(1-X(t))]$ frente a $\text{log } q$ para: a) PP, b) PPPHT, c) PPHTDS, d) PPMHTDS y e) PPSHTDS.

Ziabicki propuso otra alternativa de aproximación de la ecuación de Avrami [**Ziabicki 1967**] que se presenta como:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (4.13.)$$

Donde X_t representa la cristalinidad relativa en función del tiempo, el exponente n es una constante que depende del tipo de nucleación y crecimiento y Z_t es una constante de velocidad que tiene en cuenta las velocidades de nucleación y crecimiento. Representando $\ln[-\ln(1-X_t)]$ frente a $\ln t$ para las diferentes velocidades de enfriamiento y haciendo una regresión lineal se pueden estimar los parámetros Z_t y n . En la Figura 4.33. se presentan las linealizaciones de la ecuación 4.13.

Considerando el carácter no isotérmico del proceso investigado, la forma final de caracterizar la cinética viene dada por Jeziorny [**Jeziorny 1978**]:

$$\ln Z_c = \ln Z_t / q \quad (4.14.)$$

Z_t se obtiene de las representaciones de Avrami y los resultados de ambos métodos quedan resumidos en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Parámetros obtenidos a partir de las aproximaciones teóricas de cinética de cristalización bajo condiciones no isotérmicas.

MUESTRA	ZIABICKI			Zc (min ⁻ⁿ)	OZAWA			LIU et al.				
	q (°C/min)	n	Zt (min ⁻ⁿ)		T (°C)	m	K(T) (min ^{-m})	Xt (%)	F(T)	b	n (m/b)	ΔE (KJmol)
PP	5	5,7	0,0	0,35	116	4,1	2512	20	7,5	1,3	3,13	-194.5
	10	5,8	0,1	0,83	118	4,0	457	40	9,6	1,3	3,11	
	20	5,5	5,2	1,09	120	4,2	174	60	11,2	1,3	3,20	
	30	5,1	32,1	1,12				80	13,2	1,3	0,00	
	40	4,5	75,9	1,11								
PPHT	5	3,6	0,1	0,64	110	3,6	53703	20	6,6	1,3	2,73	-189.7
	10	3,5	1,1	1,01	116	3,6	1514	40	8,7	1,3	2,81	
	20	5,1	7,5	1,11	118	3,6	603	60	10,3	1,3	2,84	
	30	4,6	47,5	1,14	120	3,8	309	80	12,1	1,3	2,99	
	40	4,7	126,5	1,13								
PPHTDS	5	4,8	0,3	0,76	116	5,2	2137962	20	4,8	1,4	3,77	-247.7
	10	4,7	4,5	1,16	118	4,8	83176	40	5,9	1,4	3,50	
	20	5,6	43,8	1,21	120	5,0	23988	60	6,9	1,4	3,60	
	30	5,2	152,9	1,18	122	5,0	2042	80	8,2	1,4	3,51	
	40	4,5	278,7	1,15								
PPMHTDS	5	2,9	0,3	0,81	118	3,4	29512	20	4,4	1,1	3,25	-204.4
	10	2,7	2,3	1,09	120	3,3	5754	40	5,8	1,1	3,01	
	20	2,5	9,5	1,12	122	3,6	5248	60	7,0	1,1	3,42	
	30	2,4	18,9	1,10				80	8,6	1,2	0,00	
	40	2,3	27,39	1,06								
PPSHTDS	5	2,7	0,9	0,98	116	5,0	741310	20	2,9	1,3	3,87	-230.7
	10	2,4	3,9	1,14	118	5,0	77625	40	3,9	1,2	4,20	
	20	2,4	13,2	1,14	120	5,3	33113	60	4,9	1,2	3,68	
	30	2,3	23,7	1,11				80	6,1	1,3	3,48	
	40	2,2	34,3	1,09								
PPMHTDSD	5	2,8	0,4	0,85				20	4,1	1,0	2,28	-208.5
	10	2,7	2,6	1,10	118	3,2	3981	40	5,4	1,1	2,91	
	20	2,4	10,3	1,12	120	3,3	1230	60	6,5	1,2	2,84	
	30	2,4	19,8	1,10				80	8,0	1,2	0,00	
	40	2,2	28,7	1,09								
PPSHTDSD	5	2,7	0,6	0,89	116	4,4	331131	20	3,7	1,1	4,19	-219.9
	10	2,7	3,6	1,14	118	4,3	44668	40	4,8	1,1	3,67	
	20	2,5	15,5	1,15	120	4,6	24547	60	5,9	1,1	4,16	
	30	2,4	30,4	1,12	122	4,1	1549	80	7,2	1,1	3,62	
	40	2,2	41,9	1,10								

En general Z_c aumenta al aumentar la velocidad de enfriamiento para todos los materiales. Comparando sus valores para diferentes velocidades de enfriamiento (Figura 4.34.) se puede ver como su valor aumenta por efecto de la partículas, siendo el efecto más acusado para el híbrido. Los compatibilizantes, por su parte, no ejercen efectos significativos sobre este parámetro.

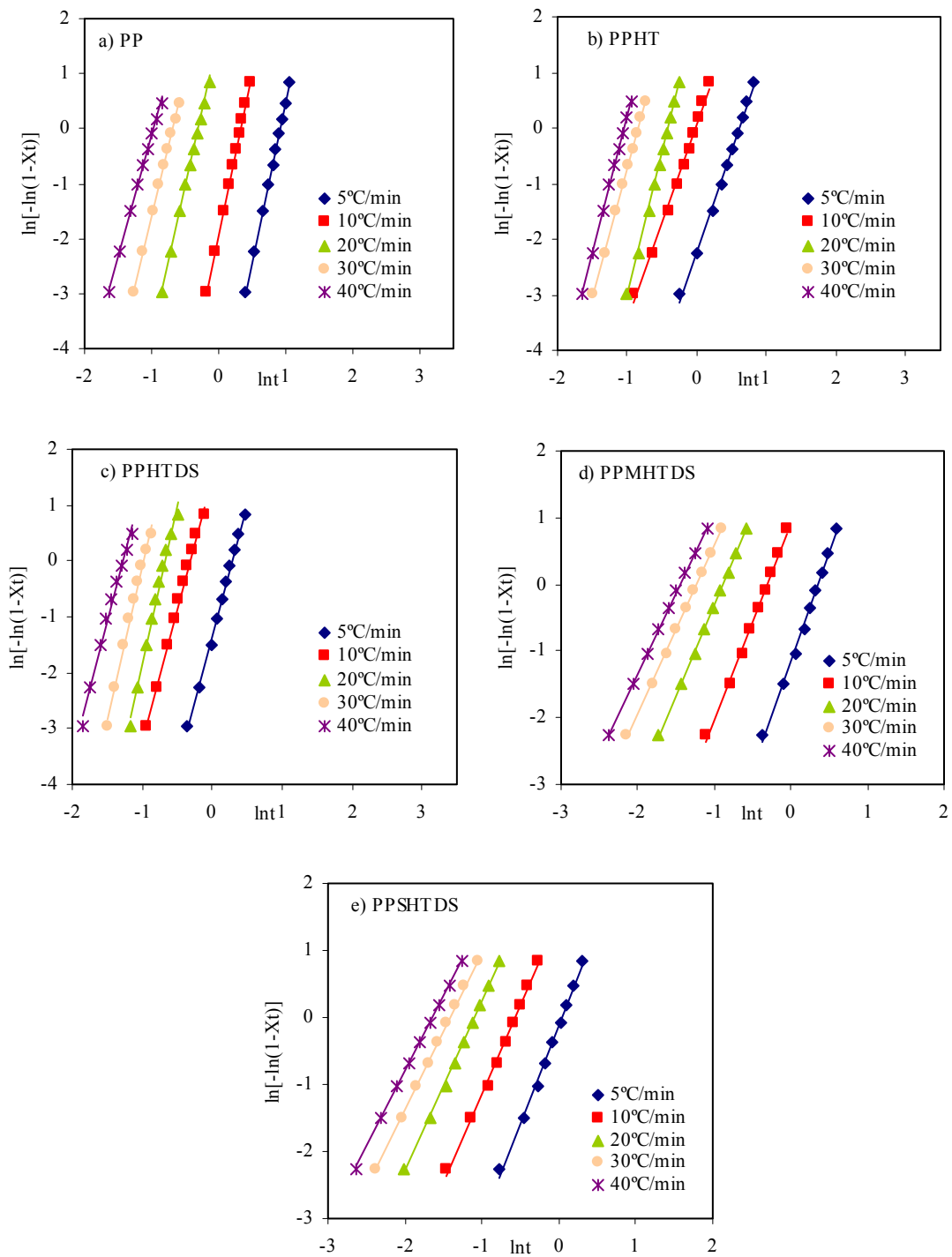


Figura 4.33. Representación de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ frente a $\ln t$ para las muestras: a) PP, b) PPHT, c) PPHTDS, d) PPMHTDS y e) PPSHTDS.

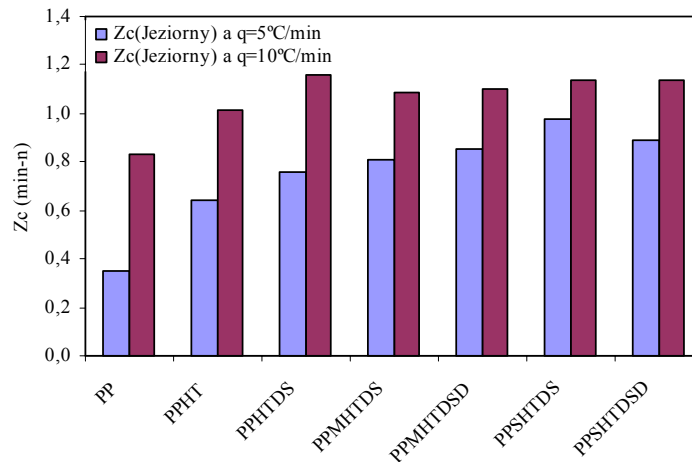


Figura 4.34. Representación de la variación del parámetro Z_c para el PP y los compuestos a las velocidades de enfriamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Liu et al [Liu 1997] propusieron otra aproximación teórica de la cristalización no isotérmica a partir de las ecuaciones de Ozawa y Avrami, relacionándolas de la forma siguiente:

$$\ln K + n \ln t = \ln K^* - m \ln q \quad (4.15.)$$

Ecuación que se puede reescribir como:

$$\ln q = \ln F(T) - b \ln t \quad (4.16.)$$

donde $F(T) = [K^*(T)/K]^{1/n}$ es un parámetro cinético relacionado con la cristalización y b es el ratio entre los exponentes de Avrami y Ozawa.

De acuerdo con la ecuación 4.16., para un determinado grado de cristalinidad, la representación de $\log q$ frente a $\log t$ debería resultar en una línea recta de la que se obtendrían los parámetros $F(T)$ y b . En la Figura 4.35. se presentan las linealizaciones para los materiales estudiados y en la Tabla 4.12. se recogen los parámetros obtenidos.

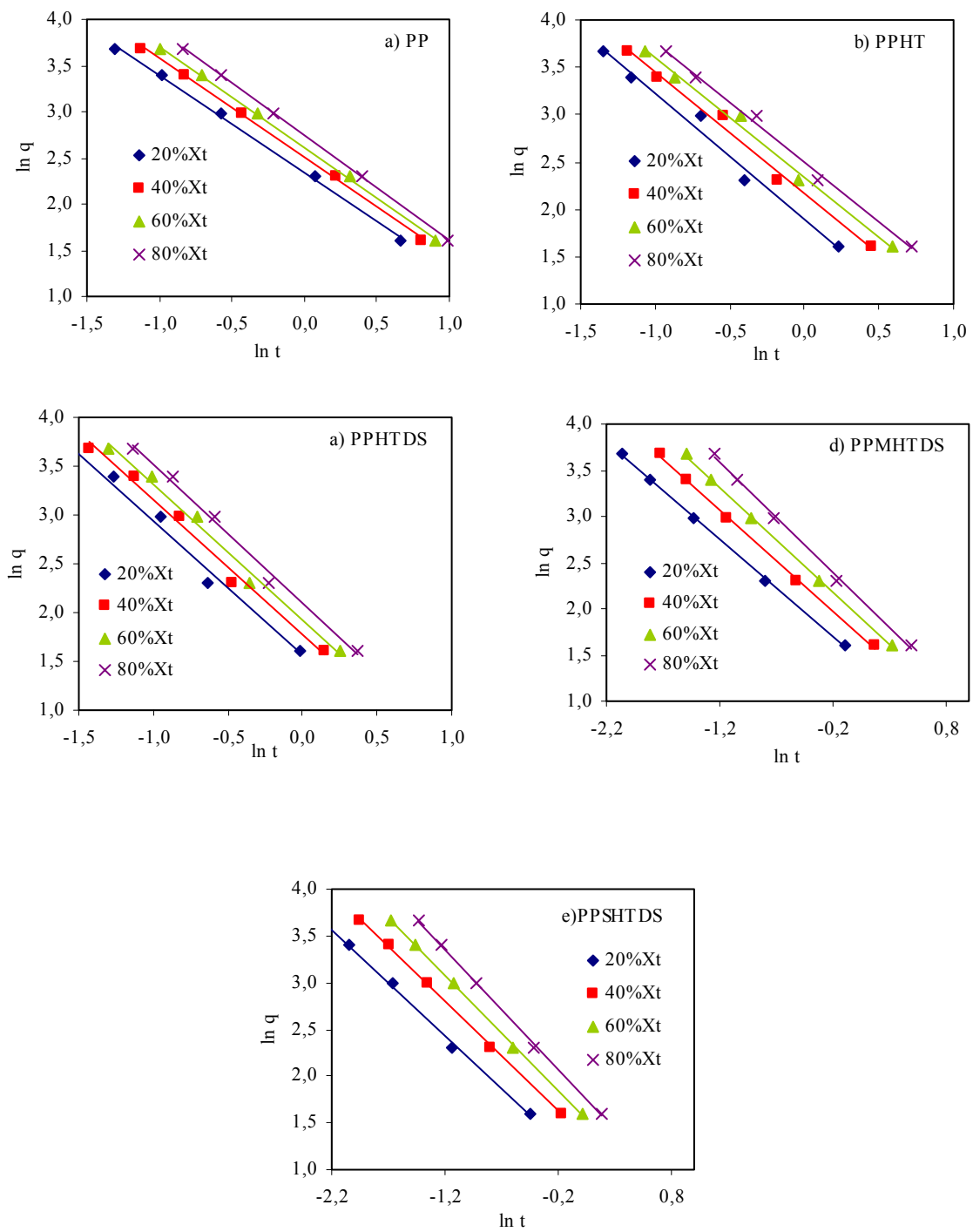


Figura 4.35. Representación de $\ln q$ frente a $\ln t$ para las muestras: a) PP, b) PPHT, c) PPHTDS, d) PPMHTDS y e) PPSHTDS.

Si se comparan los valores de $F(T)$ obtenidos a partir de las linealizaciones presentadas anteriormente, para un determinado grado de cristalinidad, el PPHT tiene valores similares a los del PP mientras que de forma global los nanocompuestos muestran valores inferiores. Estos resultados, junto con los presentados anteriormente, nos estarían mostrando como el efecto de las partículas parcialmente exfoliadas del híbrido contribuye a aumentar de forma global la velocidad de cristalización del polipropileno.

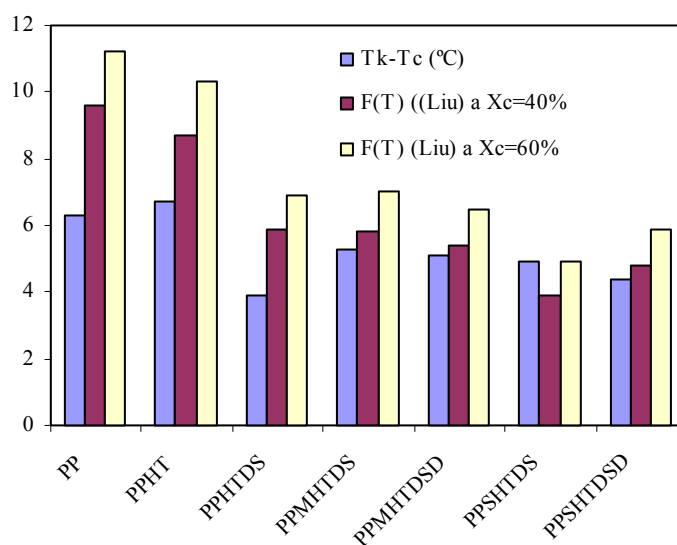


Figura 4.36. Representación de la variación de los parámetros $F(T)$ para los grados de cristalinidad 40 y 60% y de la diferencia $T_k - T_c$.

Por último, a partir de las temperaturas de cristalización y a partir de la ecuación propuesta por Kissinger se pudo estimar la energía de activación del proceso de cristalización:

$$\frac{d[\ln(\phi / T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (4.17.)$$

donde R es la constante universal de los gases, e ΔE es la energía de activación de la cristalización. Representando $\ln(\phi / T_p^2)$ frente a $1/T_p$, se pueden calcular las energías para la cristalización no isotérmica.

Mientras que la energía necesaria para activar el proceso de cristalización del polipropileno prácticamente no se ve modificada por efecto del precursor, la incorporación del híbrido provoca una disminución de la energía de activación. Los compatibilizantes inhiben ligeramente este efecto, principalmente el PP-g-MAH. Desde el punto de vista cinético, la energía de activación se podría relacionar con la velocidad de cristalización y se podría concluir que la menor energía de activación conduce, como se ha visto anteriormente a partir de los resultados del análisis de cristalización en condiciones no isotérmicas, a que las macromoléculas de polipropileno se empaquetan y ordenan más fácilmente en presencia de las laminillas.

En conclusión, los resultados de las diferentes aproximaciones sugieren que tanto las partículas como los compatibilizantes ejercen diferentes efectos sobre la cristalización del PP en condiciones no isotérmicas. En cuanto a las partículas, las laminillas exfoliadas contribuyen a que tanto la nucleación como el crecimiento cristalino sean más rápidos y conduzcan a la formación de una fase cristalina más homogénea. El compatibilizante PP-g-MAH ejerce un efecto acusado sobre la nucleación, incrementando considerablemente su velocidad, aunque este incremento no se traduce en una velocidad de cristalización global mayor. Por su parte, el SEBS-g-MAH apenas tiene efectos sobre la nucleación o la velocidad global de cristalización del PP. Por otra parte, ambos compatibilizantes conducen a la formación de una fase cristalina más heterogénea.

4.2.3. Propiedades a tracción

En las Figuras 4.37., 4.37. y 4.39., se presenta una curva representativa tensión-deformación de cada material a las velocidades ensayadas: 1, 10 y 100 mm.

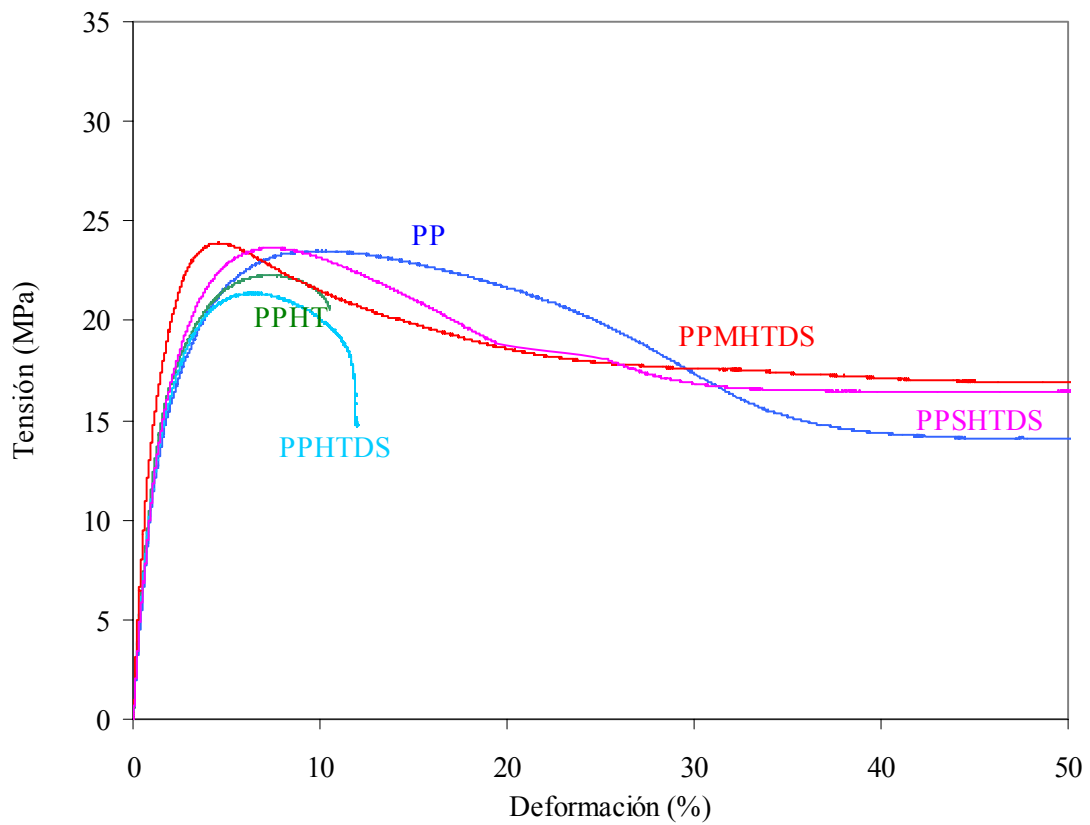


Figura 4.37. Curvas de tracción para la serie de materiales de polipropileno ensayados a una velocidad de 1 mm/min.

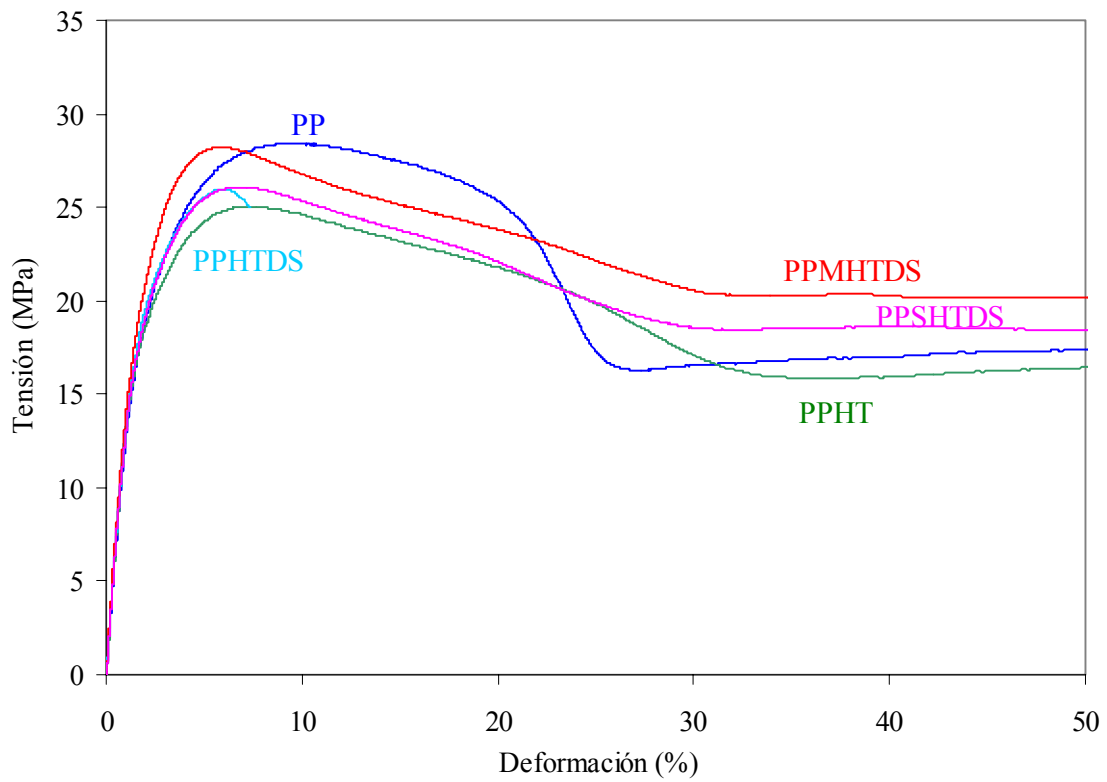


Figura 4.38. Curvas de tracción para la serie de materiales de polipropileno ensayados a una velocidad de 10 mm/min.

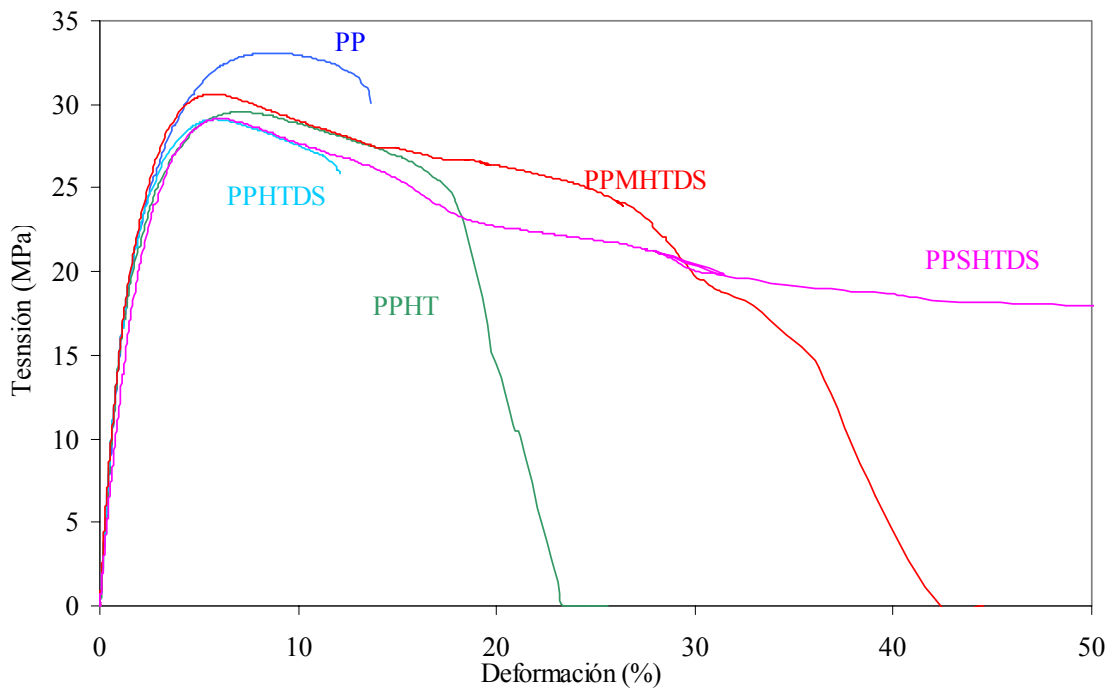


Figura 4.39. Curvas de tracción para la serie de materiales de polipropileno ensayados a una velocidad de 100 mm/min.

Los valores del módulo elástico encontrados para cada compuesto se muestran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Valores del módulo elástico obtenidos en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Módulo de Young, E (GPa)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PP	1.14 (0.1)	1.36 (0.1)	1.61 (0.1)
PPHT	1.30 (0.1)	1.45(0.1)	1.69 (0.1)
PPHTDS	1.34 (0.2)	1.52 (0.1)	1.74 (0.1)
PPMHTDS	1.43 (0.1)	1.64 (0.1)	1.99 (0.2)
PPSHTDS	1.36 (0.2)	1.44 (0.1)	1.45 (0.1)

De forma general, se puede apreciar un ligero incremento del módulo en los compuestos respecto al PP puro. Este incremento general sería consecuencia de la mayor rigidez de las partículas respecto al polímero. Por otra parte, este efecto fue ligeramente más acusado en el caso del híbrido, efecto que se podría explicar en base a una mayor limitación de la deformación elástica del PP a medida que aumenta la fracción volumétrica o superficial de partículas presente. La mayor dispersión del LDH producida en los nanocompuestos actuaría en este sentido.

Específicamente, el nanocompuesto donde se observa un mayor incremento del módulo es el PPMHTDS. Este incremento se justificaría por una parte por que, al haber interacciones entre los grupos polares MAH y la superficie de las partículas debería aceptarse una mayor limitación de movimiento de los segmentos del PP alrededor de las partículas. La mayor exfoliación de las partículas de HTDS en este compuesto contribuiría a una mayor área superficial específica de partículas en contacto con la matriz. Por otra parte, también podría contribuir al incremento del módulo una mayor orientación preferente del polímero en la zona de la interfase.

Por su parte, en el PPSHTDS, al igual que en el PPMHTDS, el mayor grado de exfoliación y la mayor área superficial específica efectiva de partículas en contacto con

la matriz junto con una interacción con las partículas a través de los grupos MAH deberían contribuir a un incremento del módulo. No obstante, los valores calculados no muestran incrementos de módulo respecto al PPHTDS, lo cual podría ser debido a que la flexibilidad propia de las moléculas de SEBS este actuando en sentido contrario al incremento de la rigidez, lo que justificaría que este compuesto tenga un módulo similar al del PPHTDS.

Diversos investigadores [Riley 1990; Vollenberg 1989; Jancar 1989a, 1989b y 1994] trabajando sobre PP cargado con partículas esféricas, como CaCO₃ o microesferas de vidrio, reportan una buena concordancia entre los valores experimentales del módulo elástico y los que predicen los modelos clásicos. En el presente estudio nos hemos encontrado con dos problemas a la hora de aplicar estos modelos, por una parte, la dificultad de poder estimar la fracción en volumen real de partículas en el polímero en el caso de que las partículas que se encuentren total o parcialmente exfoliadas y por otra el desconocimiento del módulo de las partículas que, hasta donde nosotros conocemos, no se ha estimado.

Así pues, hemos utilizado los modelos teóricos para hacer una estimación indirecta de la fracción en volumen de las partículas en función del grado de exfoliación. Para ello, en primer lugar hemos estimado del módulo de las partículas primarias aplicando un modelo que suele dar buenos resultados en compuestos con partículas esféricas [Velasco 1996], el modelo Kerner-Nielsen, que se expresa de la siguiente manera:

$$E_c = E_m \frac{1 + ABV_p}{1 - BV_p} \quad (4.18.)$$

con

$$A = \frac{7 - 5v_m}{8 - 10v_m} \quad (4.19.)$$

$$B = \frac{\frac{E_p}{E_M} - 1}{\frac{E_p}{E_m} + A} \quad (4.20.)$$

donde E_c , E_p y E_m son los módulos de Young del compuesto, las partículas y de la matriz respectivamente y ν_m es el coeficiente de Poisson de la matriz. Asumiendo que en el compuesto PPHT no hay exfoliación, hemos utilizado como valor de la fracción en volumen calculada a partir de la ecuación (3.4.) y que se presenta en la Tabla 4.7.

De esta forma, a partir del módulo de Young y el coeficiente de Poisson de la matriz, y el módulo empírico del material compuesto, hemos podido estimado indirectamente el módulo de las partículas, que, para la $\nu=10$ mm/min, $\nu_m=0.42$; $V_p=0.0467$ ha resultado ser $E_p= 1.86$ GPa. Tomando este valor de módulo y asumiendo que en los nanocompuestos las partículas tienen geometría laminar, para los nanocompuestos hemos aplicado el modelo propuesto por Jancar [1989a, 1989b y 1994] para calcular indirectamente la fracción en volumen de las partículas, lo que nos permitirá tener un resultado indicativo de la estructura de las fases en el compuesto y de la mayor eficiencia en el refuerzo mecánico en función de la composición.

El modelo de Jancar resulta de una combinación de las ecuaciones de Halpin-Tsai y se puede expresar como:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} [E_m (1 - V_p) + E_p V_p] + \frac{5}{8} \left[\frac{1 + ABV_p}{1 - BV_p} \right] \quad (4.21.)$$

Así, para la $\nu=10$ mm/min, los valores estimados de V_p resultaron de 11% para el PPHTDS, 17% para el PPSHTDS y 59% para el PPMHTDS.

A priori todos los nanocompuestos anteriores deberían presentar una fracción en volumen de partículas similar. Estos valores calculados pues, parecen indicar, que existe un efecto diferenciado por la formación de interfases de diferente naturaleza en función de la composición. Las diferencias de comportamiento de los tres nanocompuestos serán pues, consecuencia de la formación de una interfase que contribuye en mayor o menor grado a incrementar el módulo, lo que está en concordancia con la morfología de los compuestos presentada en la Figura 4.17.

Sato y Furukawa [Sato 1962, 1963] desarrollaron una teoría para explicar el efecto de la interfase en el módulo elástico de un material compuesto en el caso de partículas elastoméricas, comprobándose su aplicabilidad en sistemas de poliuretano con microesferas de vidrio. Sin embargo, Jancar [Jancar 1989b] estableció que, debido a sus condiciones de derivación, el modelo de Sato y Furukawa no es aplicable al análisis de la dependencia del módulo elástico con la resistencia de la adhesión interfacial de sistemas PP-CaCO₃ y PP-Mg(OH)₂. En su lugar empleó las ecuaciones de Kerner-Nielsen y de Halpin-Tsai respectivamente, pero sustituyendo la fracción volumétrica de partículas, V_p por la fracción aparente, V_{pa} , que toma en consideraciones las interacciones interfaciales partícula-matriz y que puede definirse como [Dzenis 1986]:

$$V_{pa} = (1 + b)V_p \quad (4.22.)$$

siendo b un “grado” de inmovilización de la matriz. Esto significa que el producto bV_p representa la fracción en volumen de la matriz inmovilizada, V_i .

Asumiendo que los valores de volumen específico calculados anteriormente a partir del modelo de Halpin-Tsai corresponderían a la fracción aparente de volumen y teniendo en cuenta los calculados a partir de las densidades de las partículas y el compuesto, a partir de la ecuación anterior se obtienen los siguientes valores de b : 0.74, 1.94 y 9.24 para PPHTDS; PPSHTDS y PPMHTDS, valores que nos estaría indicando que el mayor grado de inmovilización se obtiene para el compuesto con PP-g-MAH, seguido del PPSHTDS y PPMHTDS. Así pues, el incremento del módulo del compuesto PPMHTDS respecto al PPHTDS podría atribuirse a un mayor “espesor efectivo” de la interfase, es decir, de matriz inmovilizada. Estos resultados reforzarían las hipótesis planteadas sobre la microestructura de los compuestos formados.

Los valores del módulo de Young se han representado en función de la velocidad de deformación impuesta, encontrándose que su comportamiento se ajusta razonablemente a una ecuación del tipo $E=R \log \epsilon + H$ (Figura 4.40.). En todos los compuestos, excepto en el PPSHTDS, apenas se modifica la sensibilidad o variación de la rigidez con la velocidad de deformación respecto al comportamiento del PP. La importante variación de sensibilidad observada en el compuesto con SEBS-g-MAH podría estar relacionada

con cambios substanciales de las propiedades viscoelásticas en la interfase presente, de naturaleza más elastomérica que la de la matriz, y que contribuye a un comportamiento más elástico y menos viscoso para este material.

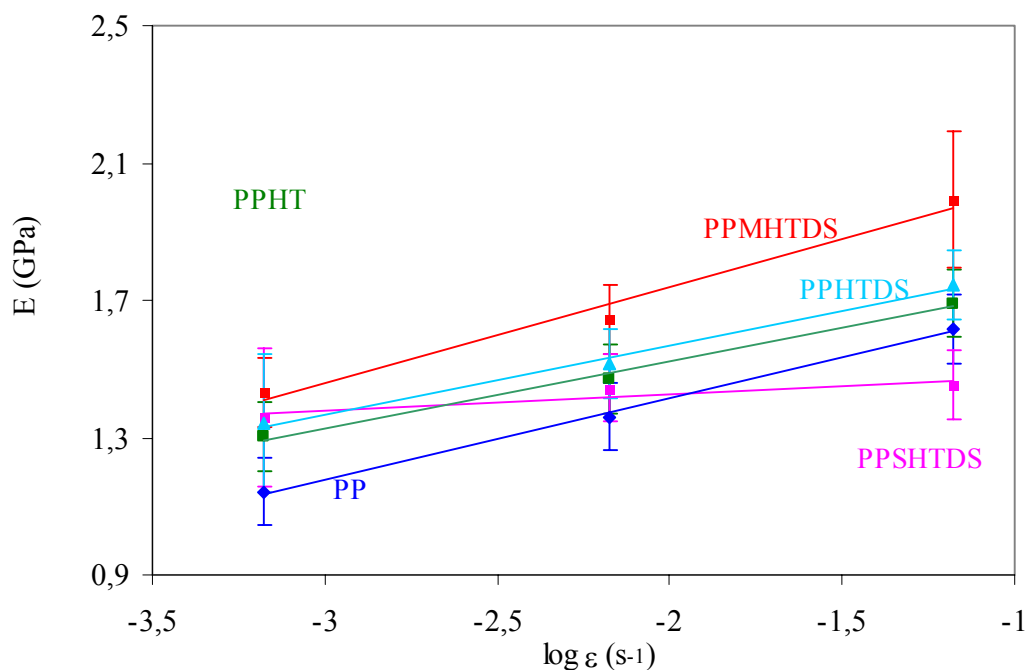


Figura 4.40. Representación de la variación del módulo de Young con la velocidad de deformación.

Los valores de resistencia a la tracción (σ_{\max}) presentados en la Tabla 4.14., obtenidos como la tensión máxima alcanzada durante el ensayo, muestran como las partículas contribuyen a una leve caída de los valores de resistencia a la tracción, siendo esta disminución similar en el PPHTDS y PPHT. Por su parte el PP-g-MAH contribuyó a incrementar la resistencia, obteniéndose para el PPMHTDS un valor similar al del polipropileno puro mientras que el SEBS-g-MAH, excepto para la $v=1$ mm/min, no parece contribuir significativamente a un incremento de la resistencia del naocompuesto.

Tabla 4.14. Valores de la resistencia a la tracción obtenidos en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Resistencia a la tracción (σ_{max}) (MPa)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PP	23.5 (0.6)	28.4 (0.5)	33.1 (0.7)
PPHT	22.2 (0.5)	25.0 (0.6)	29.6 (0.7)
PPHTDS	21.4 (0.8)	25.9 (0.6)	29.1 (0.7)
PPMHTDS	23.9 (0.7)	28.2 (0.8)	30.4 (0.9)
PPSHTDS	23.6 (0.7)	26.0 (0.7)	28.9 (0.6)

Cuando se logra aumentar el grado de interacción partícula-matriz, la deformación de la matriz se frena en esas zonas, incrementándose la resistencia a la cizalla en la interfase y por tanto la tensión en el límite de fluencia del compuesto. En este sentido, los mayores valores de tensión en el límite de fluencia observados para el PPMHTDS estarían mostrando una evidencia de transmisión más eficaz de tensiones entre el PP y las partículas en este compuesto y por tanto una mayor interacción partícula-matriz por efecto del copolímero PP-g-MAH.

Pukánszky, Turcsányi y Tüdös desarrollaron una expresión para predecir la tensión máxima considerando también el efecto de la interacción interfacial entre las partículas y la matriz [Pukánszky 1988]. La expresión que proponen es:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{um} \frac{1 - V_p}{1 + 1.25V_p} \exp(\beta V_p) \quad (4.23.)$$

donde β es un parámetro relacionado con la capacidad relativa de los componentes de transmitir la fuerza, es decir, relacionado con al interacción entre las partículas y la matriz.

Un análisis detallado ha mostrado que β cambia con el tamaño de la interfase y con su resistencia. Este modelo ha probado su validez en casi todos los plásticos cargados con

partículas y especialmente en los compuestos con polipropileno [Pukánszky 1988, 1992 y 1995], [Denac 2004, 2005]

En nuestro caso, en el que no tenemos suficientes puntos para ajustar los valores experimentales a una recta, hemos obtenido el parámetro β a partir de los valores experimentales de resistencia del compuesto. Así, para la $v=1$ mm/min se obtiene un valor de β de -1,03; -1,31; 0.47 y 0.25 para PPHT; PPHTDS; PPMHTDS y PPSHTDS respectivamente. Los valores negativos obtenidos para los compuestos PPHT y PPHTDS estarían indicando una interacción nula partícula-matriz. Por su parte el PPMHTDS sería el compuesto en el que habría un mayor grado de interacción partícula-matriz, seguido del PPSHTDS. Todos estos resultados pues, estarán soportando, la caracterización estructural propuesta para los compuestos formados

De igual modo que lo observado para los valores del módulo de Young, los valores de resistencia a la tracción muestran una dependencia con la velocidad de deformación que se ajusta razonablemente a una ecuación del tipo $\sigma_{\max} = R \log \varepsilon + H$ (Figura 4.41.). Se aprecia como los compuestos con compatibilizantes son menos sensibles a la velocidad de deformación, principalmente el PPSHTDS, mientras que el resto de compuestos tienen un comportamiento más cercano al del PP. Este diferente comportamiento parecen estar relacionado con el grado de adhesión interfacial desarrollado y con la naturaleza de la interfase.

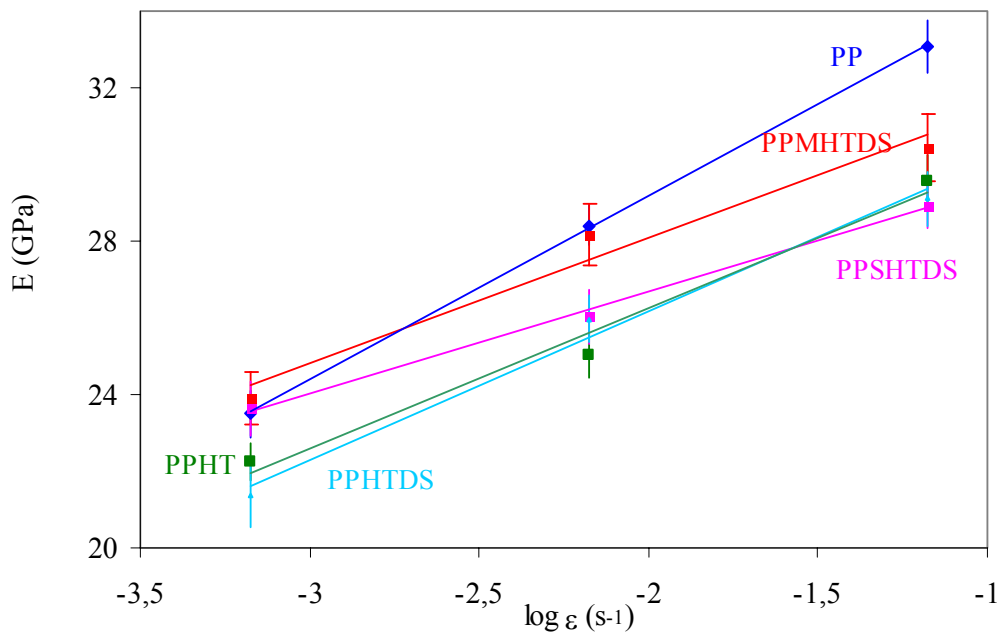


Figura 4.41. Representación de la variación de la resistencia máxima a la tracción con la velocidad de deformación.

Respecto a la tensión de propagación de cuello, se evidencia que los compatibilizantes son necesarios para conseguir un cierto grado de interacción partícula-polímero, ya que en el PPHT y PPHTDS el material rompe antes de llegar a formar el cuello. Por otra parte, es interesante destacar el comportamiento en fluencia de los compuestos PPMHTDS y PPSHTDS en los que las laminillas del híbrido adheridas a la matriz a través de los grupos MAH de los compatibilizantes, contribuyen a que la resistencia a la deformación plástica incremente respecto al polímero puro. Así, al aumentar el grado de interacción entre la matriz de PP y las partículas, la deformación de la matriz se frena en estas zonas, incrementándose hasta que se produce el fallo de la zona interfacial o de la partícula. El comportamiento de los nanocompuestos PPMHTDS y PPSHTDS será pues, una evidencia de transmisión eficaz de tensiones entre el PP y las partículas laminares y por tanto de un cierto grado de interacción partícula matriz.

Tabla 4.15. Resistencia a la tracción en la zona de propagación del cuello en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Tensión de propagación de cuello (σ_{cuello}) (MPa)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PP	14.1 (0.3)	16.6 (0.2)	---
PPHT	---	15.9 (0.8)	---
PPHTDS	---	---	---
PPMHTDS	16.8 (0.4)	20.2 (0.7)	---
PPSHTDS	16.5 (0.4)	18.6 (0.6)	18.2 (0.4)

Tabla 4.16. Alargamiento a rotura (ϵ_{rot}) (en %) en función de la velocidad de separación de mordazas.

Compuesto	Alargamiento a rotura (ϵ_{rot}) (en %)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PP	N.R. (>250)	N.R. (>250)	13.6 (3.4)
PPHT	10.7 (2.7)	7.3 (1.5)	18.0 (2.6)
PPHTDS	10.9 (4.1)	8.0 (3.0)	12.1 (3.2)
PPMHTDS	N.R. (>250)	N.R. (>250)	24.9 (5.9)
PPSHTDS	N.R. (>250)	N.R. (>250)	N.R. (200)

Por último, los valores del alargamiento hasta rotura de los compuestos PPMHTDS y PPSHTDS superaron incluso al del polipropileno puro a altas velocidades, probablemente del efecto lubricante de las macromoléculas del compatibilizante, de menor longitud que las de la matriz.

4.2.4. Análisis mecánico-dinámico

Medidas isotérmicas

A temperatura ambiente, los valores del módulo de almacenamiento (E') obtenidos (Tabla 4.17.) indican que las partículas, independientemente de su de su tratamiento, contribuyen a un ligero incremento de la rigidez de los compuestos respecto al polímero puro, debido probablemente a la mayor rigidez de aquellas. El compatibilizante PP-g-MAH, contribuye a un nuevo incremento del módulo. Esto se justificaría en base a la formación de una interfase más rígida en los compuestos con este compatibilizante, en concordancia con los resultados de caracterización estructural presentados anteriormente. En cuanto al efecto del porcentaje de partículas, en los compuestos con PP-g-MAH el módulo de almacenamiento es similar independientemente de la concentración mientras que en los compuestos con SEBS-g-MAH el módulo de almacenamiento disminuye con el porcentaje de partículas. Este hecho podría estarnos indicando que en los compuestos con SEBS-g-MAH las partículas serían las responsables directas del incremento del módulo, mientras que en los compuestos con PP-g-MAH, la rigidez de la interfase que se forma sería el efecto dominante en el incremento del módulo de los compuestos formados.

Tabla 4.17. Parámetros mecánico-dinámicos obtenidos bajo deformación de flexión ^{a)} medidas a T ambiente ^{b)} medidas en el rango de temperatura de -40°C a 130°C.

Compuesto	E' ^{a)} (GPa)	$\tan \delta$ ^{a)}	$T_g(E'')$ ^{b)} (°C)	$T_g(\tan \delta)$ ^{b)} (°C)	T_α ^{b)} (°C)
PP	1.02 (0.09)	0.052	-1.0	0.5	56
PPHT	1.15 (0.11)	0.057	-0.5	1.0	45
PPHTDS	1.16 (0.05)	0.052	-2.0	-1.0	63
PPMHTDS	1.23 (0.09)	0.050	-3.0	0.0	56
PPMHTDSD	1.23 (0.16)	0.047	-3.0	-1.0	57
PPSHTDS	1.18 (0.08)	0.051	-3.0	-1.0	50
PPSHTDSD	1.08 (0.12)	0.049	-2.0	-1.0	68

La incorporación del precursor conduce a un ligero incremento del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$) mientras que el híbrido no modifica dicho factor. Tal como se vio anteriormente, el PPHT presenta una estructura predominante con partículas sin exfoliar, mientras que en el PPHTDS existe un cierto grado de exfoliación, lo que conduce a una mayor superficie de contacto partícula-polímero. Esta mayor superficie de contacto justificaría una mayor restricción de la movilidad de la fase polimérica en la interfase en el PPHTDS respecto al PPHT y por tanto el mayor factor de pérdidas viscoelásticas para éste último.

Por su parte, los compatibilizantes contribuyen a una ligera disminución del factor de pérdidas. Esta disminución se podría justificar en base a una mayor interacción partícula-matriz a través de los grupos maléico, que podría ser la sería la responsable de una movilidad más restringida de la fase polimérica. Los valores ligeramente inferiores observados para los compuestos con PP-g-MAH serían consecuencia de una mayor limitación de movilidad como consecuencia del mayor grado de interacción de la interfase con la matriz.

Por último se observa una disminución del factor de pérdidas en los compuestos diluidos. Esta mayor limitación a la movilidad podría ser consecuencia de una dispersión más uniforme de las partículas en el polímero.

Medidas dinámicas

En la Figura 4.42. se presenta la evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura. Tal como se puede apreciar, todos los compuestos, excepto el PPSHTDSD, presentan un módulo de almacenamiento superior al del polímero puro en todo el rango de temperaturas estudiadas, siendo este efecto más acusado en el PPMHTDS.

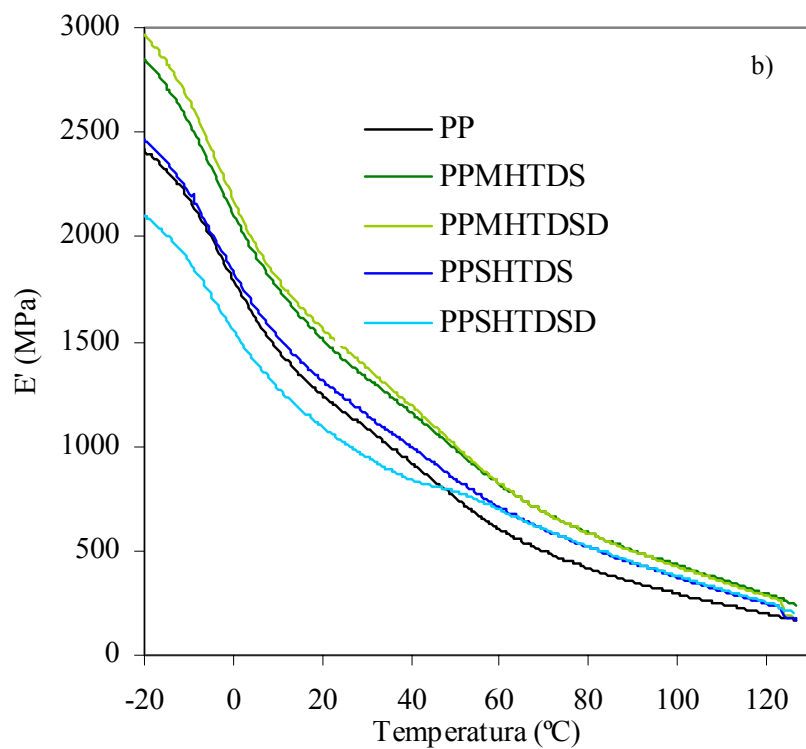
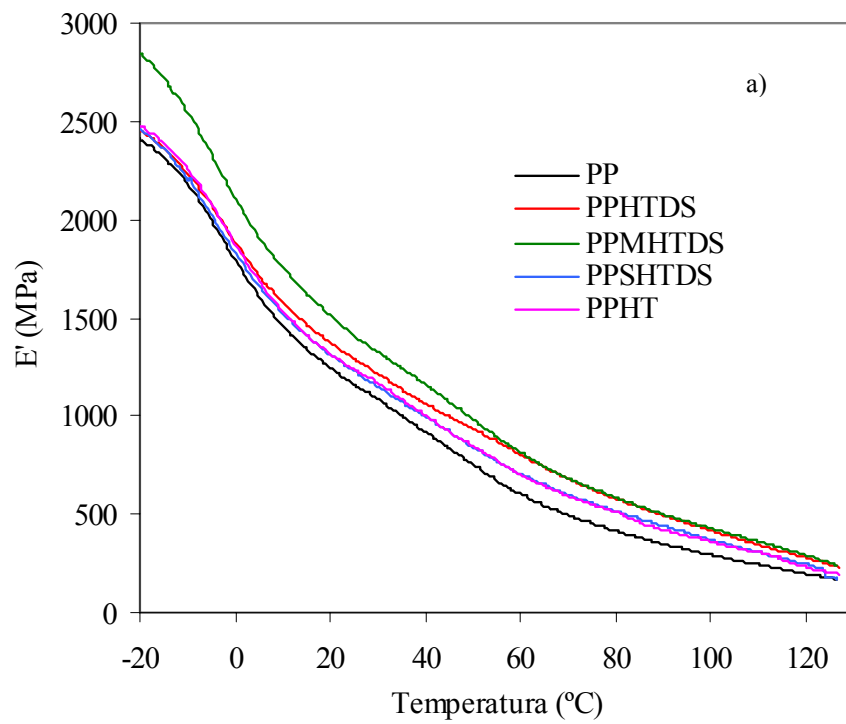


Figura 4.42. Registros dinámicos del módulo de almacenamiento de (a) PP, PPHTDS, PPMHTDS y PPSHTDS (b) PP, PPMHTDS, PPMHTDSD, PPSHTDS y PPSHTDSD. Velocidad = 5 °C/min. Frecuencia = 1 Hz. Deformación de flexión.

Para facilitar el análisis de las diferencias de comportamiento entre los nanocompuestos, en la Figura 4.43. se representa la evolución relativa del módulo de almacenamiento de los nanocompuestos respecto al polipropileno puro.

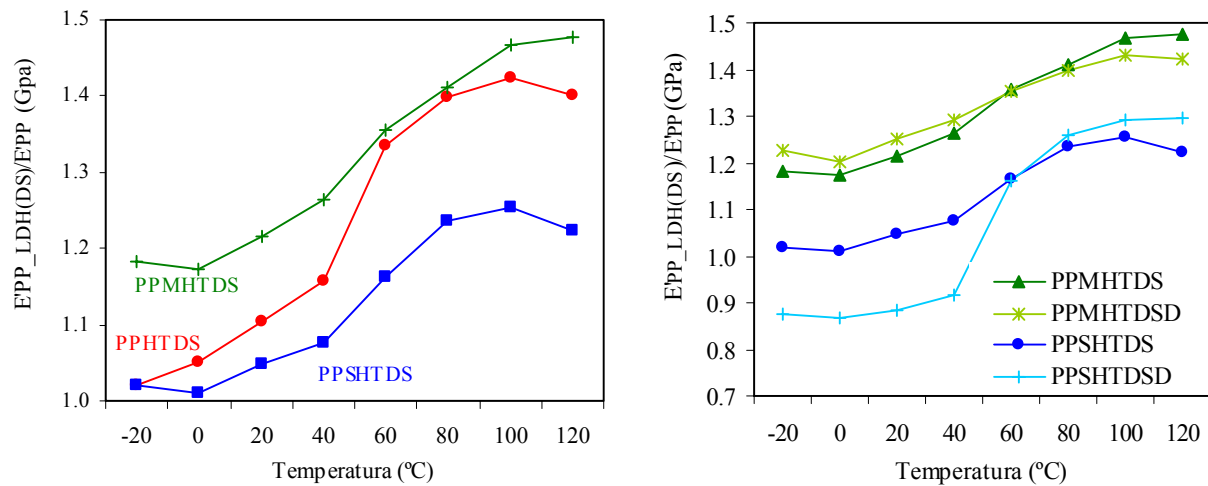


Figura 4.43. Evolución el módulo de almacenamiento relativo ($E'_{PP_LDH(DS)}/E'_{PP}$) en función de la temperatura de (a) PP, PPHTDS, PPMHTDS y PPSHTDS (b) PP, PPMHTDS, PPMHTDSD, PPSHTDS y PPSHTDSD. Velocidad = 5 °C/min. Frecuencia = 1 Hz. Deformación de flexión.

Comparando la evolución de este módulo relativo vemos que el compuesto preparado sin compatibilizante aumenta su valor con la temperatura más que aquellos nanocompuestos que si que lo tienen. Esto nos estaría indicando una mayor sensibilidad a la variación del módulo con la temperatura para este compuesto.

En cuanto al efecto de la concentración de partículas, en los materiales con PP-g-MAH se observa el mismo grado de refuerzo con un 5 o 10% de partículas mientras que para los compuestos con SEBS-g-MAH se observan diferentes efectos en función de la temperatura: mientras que por debajo de 60 °C el módulo de almacenamiento es menor para el PPSHTDSD por encima de 60°C los dos compuestos se comportan de forma similar independientemente de la concentración.

En las curvas de evolución del módulo de pérdidas (E'') frente a la temperatura (Figura 4.44.) se puede apreciar para todos los materiales una relajación intensa, localizada en

torno a 0 °C (relajación β) que correspondería a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polipropileno [Jančář 1991].

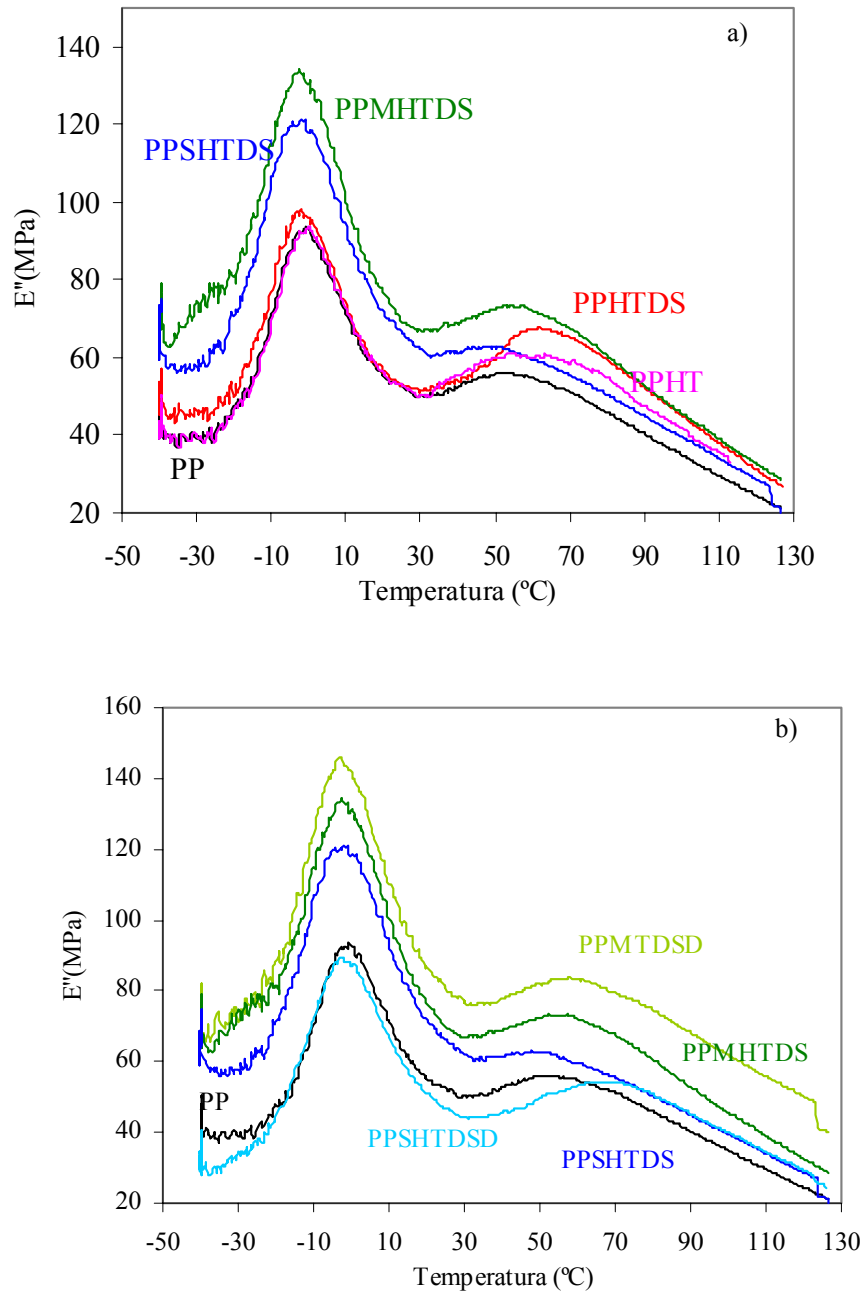


Figura 4.44. Registros dinámicos del módulo de pérdidas (E'') de (a) PP, PPHT, PPHTDS, PPMHTDS y PPSHTDS (b) PP, PPMHTDS, PPMHTSD, PPSHTDS y PPSHTSD. Velocidad = 5 °C/min. Frecuencia = 1 Hz. Deformación de flexión.

Los valores de temperatura de transición vítrea de los compuestos resultaron, en general, similares a los del PP, con ligeras diferencias en función de la composición (Tabla 4.17.). Así, mientras que la T_g del PPHT prácticamente no se modificó respecto al PP puro, en los compuestos con el híbrido disminuyó y este efecto fue más acusado en los compuestos con compatibilizantes. Esta disminución de los valores de T_g podría relacionarse con la formación de una fase amorfa con una mayor movilidad.

Como se vio a partir de las medidas de DSC los nanocompuestos presentaban una mayor velocidad global de cristalización respecto al PP puro o con el HT. Esta mayor velocidad de cristalización global del PP por efecto de estas partículas podría estar provocando la formación de una fase amorfa con mayor movilidad, lo cual justificaría la disminución de la temperatura de transición vítrea en dichos nanocompuestos.

En las curvas de la Figura 4.45. también se puede observar otra relajación de menor intensidad en el intervalo de temperaturas comprendido entre 45-70 °C, la relajación α' . No hay consenso en la literatura sobre el origen de esta relajación. Así mientras Mc Crum [**Mac Crum 1967**] la relaciona con deslizamientos lamelares y/o rotación de entidades cristalinas, Jančář [**Jančář 1991**] argumenta que esta transición es el resultado de la movilidad de segmentos moleculares en la zona interfacial (la cual tiene por sí misma una movilidad restringida); por ello argumenta que esta transición correspondería a una “temperatura de transición vítrea” del polipropileno inmovilizado sobre la superficie de las partículas. Por su parte, Stricker [**Stricker 1999**] justifica su aparición como consecuencia del subenfriamiento, y descarta, por el contrario, que se deba a fenómenos relativos a la inmovilización molecular.

Aunque la relajación α' se puede apreciar en todos los compuestos, su intensidad y posición varían ligeramente en función de la composición. Estas variaciones podrían estar relacionadas con la formación de una fase cristalina de diferente homogeneidad. Así, tal como se desprendía a partir de las exotermas de DSC, el PPHTDS es el nanocompuesto con mayor grado de homogeneidad, lo que podría justificar la mayor intensidad de esta transición.

En las curvas evolución del factor de pérdidas viscoelásticas (Figura 4.44.) también se puede apreciar la relajación correspondiente a la transición vítrea. Los valores de la

temperatura del máximo se recogen en la Tabla 4.16. Aunque estos valores tienen un valor absoluto menor que los obtenidos a partir de las curvas del módulo de pérdidas, siguen la misma tendencia.

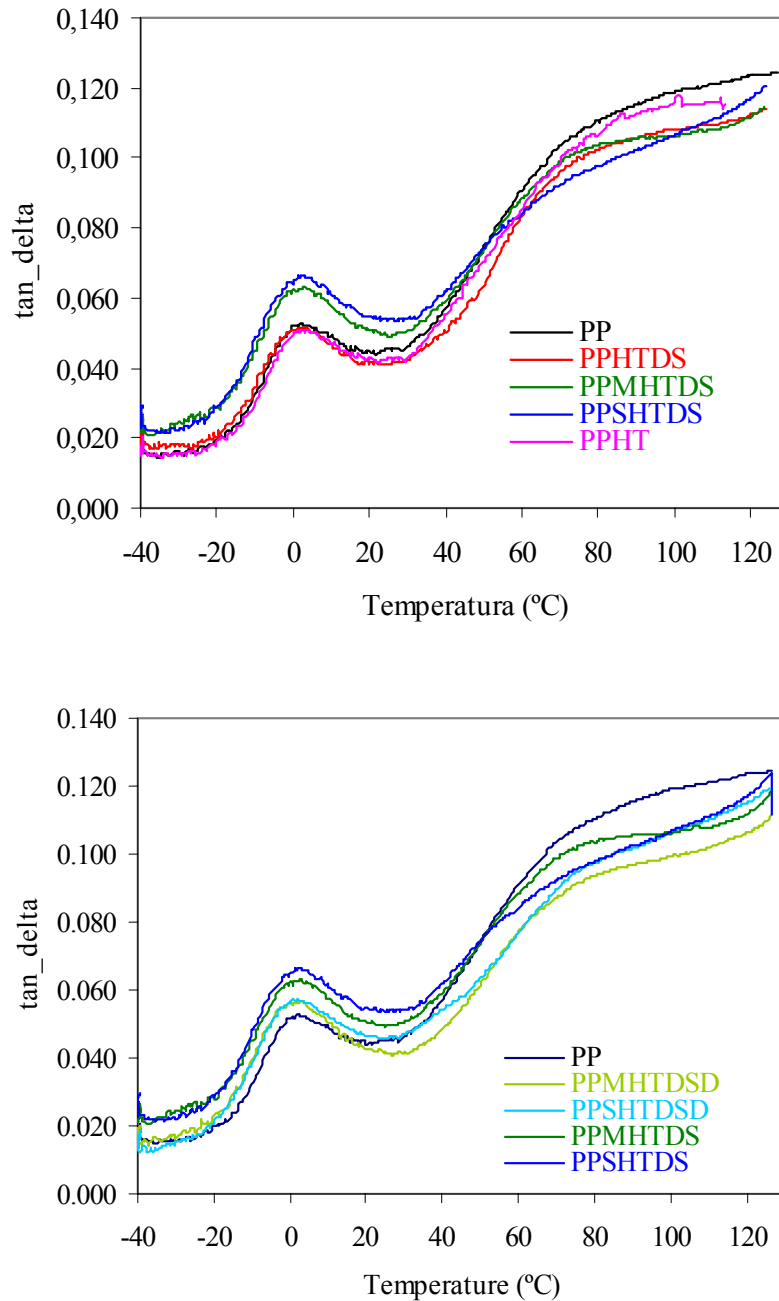


Figura 4.45. Registros dinámicos del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$) de (a) PP, PPHTDS, PPMHTDS y PPSHTDS (b) PP, PPMHTDSD, PPSHTDSD, PPMHTDS y PPSHTDSD. Velocidad = 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Frecuencia = 1 Hz. Deformación de flexión.

En las curvas de evolución del factor de pérdidas con la temperatura (Figura 4.45.) se puede ver como aproximadamente hasta 40°C el PP, PPHT y PPHTDS tienen pérdidas viscoelásticas similares mientras que los compuestos con compatibilizantes, PPMHTDS y PPSHTDS presentan pérdidas mayores. A partir de 40°C este comportamiento relativo se modifica, pasando el PP puro a ser el material con mayores pérdidas viscoelásticas. Para analizar con mayor claridad este comportamiento, en la Figura 4.46. se presenta la evolución relativa del factor de pérdidas de los nanocompuestos respecto al polipropileno puro.

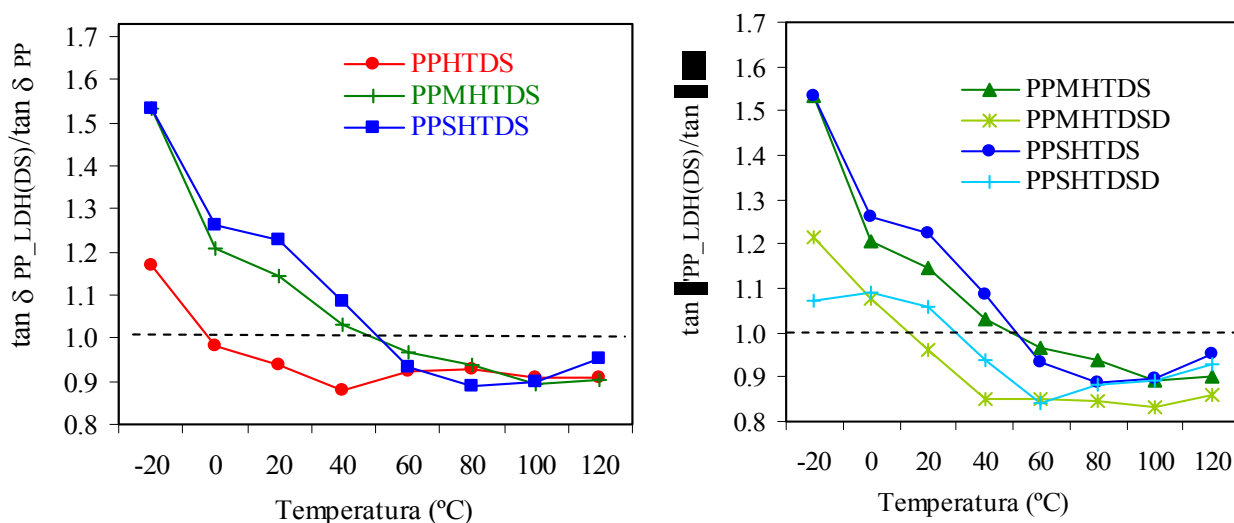


Figura 4.46. Evolución el la $\tan \delta$ relativa ($\tan \delta_{PP_LDH(DS)}/\tan \delta_{PP}$) en función de la temperatura de (a) PP, PPHTDS, PPMHTDS y PPSHTDS (b) PP, PPMHTDS, PPMHTDSD, PPSHTDS y PPSHTDSD. Velocidad = 5 °C/min. Frecuencia = 1 Hz. Deformación de flexión

El comportamiento viscoelástico del polipropileno en el rango de temperatura de la transición vítrea es principalmente debido a la fase amorfa, por lo que contribuciones con el contenido de polipropileno, contenido de fase amorfa y movilidad de las cadenas poliméricas influyen considerablemente en el valor de la $\tan \delta$. Por otra parte, en el rango de temperatura de la relajación α (en torno a 60°C) la fase cristalina tiene una importante contribución a los valores de $\tan \delta$, es decir que el contenido de polipropileno, su cristalinidad, perfección cristalina y macro- y micro-estructura de esta fase son los parámetros clave que deben tenerse en cuenta. Así, el interesante comportamiento observado en los materiales bajo estudio parece estar relacionado con una microestructura diferente de las fases amorfa y cristalina en los nanocompuestos

respecto al polipropileno puro. Los nanocompuestos tienen una fase amorfa con una movilidad molecular mejorada: menor T_g , mayor $\tan \delta$ y menor energía de activación como se verá más adelante, lo cual sería consecuencia de la mayor velocidad de cristalización del PP en estos compuestos, que tiene como consecuencia la formación de una fase amorfa con mayor movilidad molecular. En los compuestos con compatibilizantes además estaría contribuyendo a esta movilidad la presencia de macromoléculas de menor peso molecular que ejercerían un cierto efecto de lubricación. Estos hechos explicarían los mayores valores de $\tan \delta$ de los nanocompuestos respecto al polipropileno puro en el rango de temperatura de la transición vítrea. Por otra parte, la tendencia contraria observada en el rango de temperatura de la relajación α podría ser debida en primer lugar al menor contenido de PP en los compuestos y a una fase cristalina con menor movilidad molecular que podría ser consecuencia de una mayor perfección cristalina como los resultados de DSC han mostrado (distribución de tamaños cristalinos más estrecha).

4.2.5. Estabilidad térmica y combustibilidad

4.2.5.1. Análisis termogravimétrico

En las curvas de evolución de pérdida de peso con la temperatura y en las de sus correspondientes derivadas (Figuras 4.47. y 4.48.) se puede apreciar como la descomposición térmica tanto del PP puro como de sus compuestos tiene lugar en una sola etapa que se inicia entorno a 280°C.

Tomando como referencia de inicio de la degradación la temperatura en la que hay una pérdida del 10% de peso, se puede apreciar como las partículas contribuyen a que el inicio de la degradación termooxidativa tenga lugar a temperaturas ligeramente inferiores (ver valores en Tabla 4.18.). Este comportamiento se justificaría en base al comportamiento de degradación de las partículas observado en la Figura 4.15., en el que se observa como el inicio de la descomposición de las partículas tiene lugar a temperaturas inferiores a la descomposición del polímero.

Tabla 4.18. Resultados de los análisis de degradación térmica y combustibilidad.

Material	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	% P/P (350°C)	T_{max} (°C)	LOI (%O₂)	TFBD (s)
PP	291.7	362.4	39.0	371.7	18.2	6
PPHT	281.3	352.8	47.0	368.2	19.2	9
PPHTDS	278.9	365.1	39.6	384.1	18.8	15
PPMHTDS	285.9	371.3	32.0	367.6	19.3	21
PPSHTDS	---	---		---	18.9	17

Ahora bien, durante la etapa de descomposición y tomando como referencia una temperatura media del proceso (350°C) se pueden apreciar efectos destacables debidos a la composición de los materiales. Por una parte, en el microcompuesto PPHT, se acelera el proceso de descomposición, habiéndose perdido para esta temperatura más porcentaje en peso que para el PP. El PPHTDS por su parte tiene un comportamiento similar al del

PP, mientras que el compuesto con el PP-g-MAH se retrasa ligeramente el proceso de descomposición. A pesar de que no cabría esperar un retardo en la descomposición térmica de los compuestos, ya que, como se veía en la curva de descomposición del HTDS, se pierde un importante porcentaje de peso de la muestra a temperaturas inferiores a las de descomposición del PP, este comportamiento podría justificarse por la diferente morfología de los compuestos formados. Así pues, parece ser que las laminillas exfoliadas del híbrido actuarían impidiendo la difusión del oxígeno una vez iniciada la combustión. El mayor grado exfoliación de las laminillas sumada con una mayor intercalación del polímero reforzaría este efecto en el PPMHTDS respecto al del PPSHTDS.

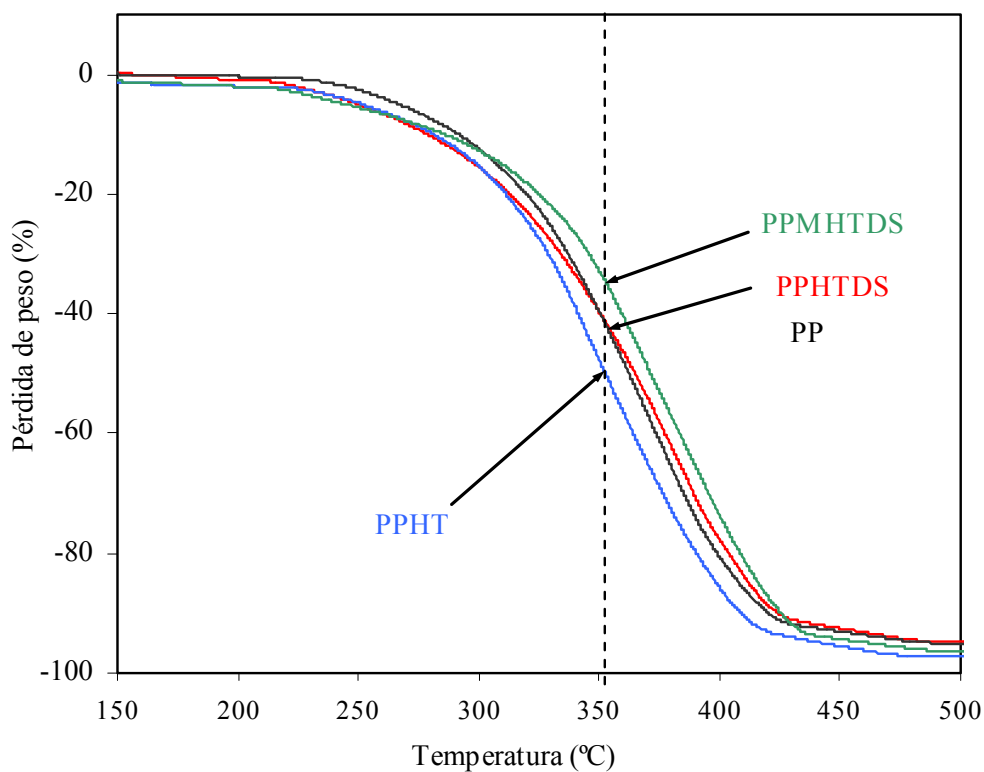


Figura 4.47. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura del PP y sus compuestos en atmósfera de aire.

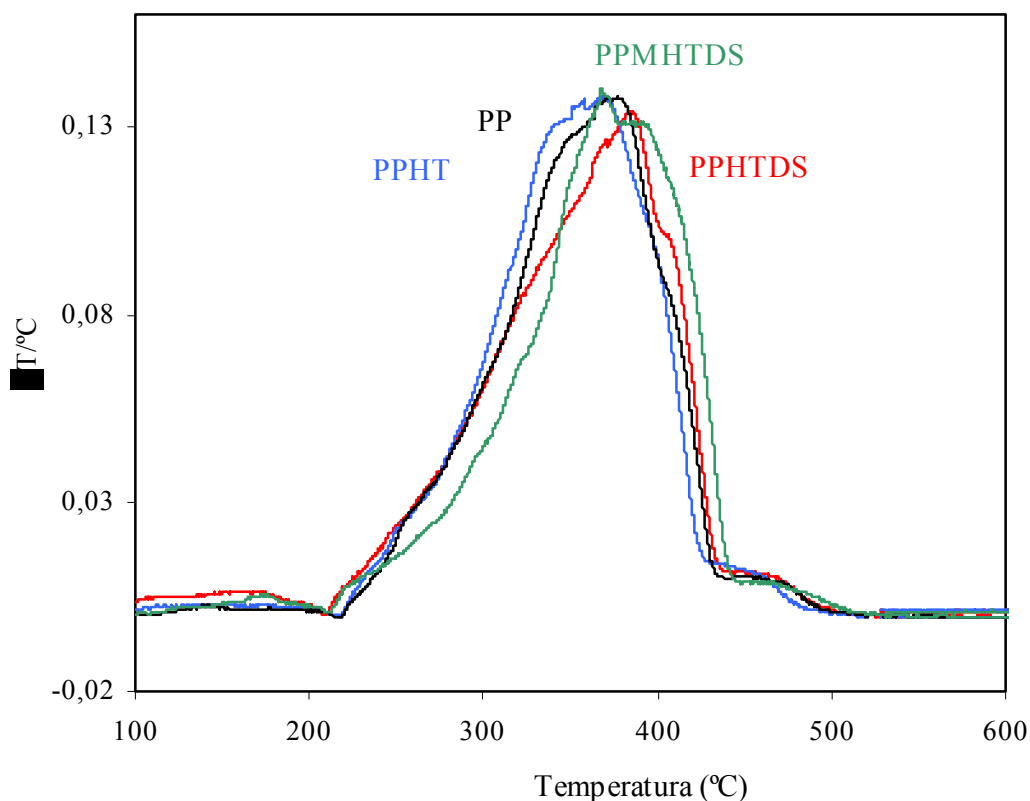


Figura 4.48. Derivadas de las curvas de descomposición térmica.

4.2.5.2. Comportamiento frente a la llama

En general, la incorporación de las partículas resultó en un ligero incremento del índice de oxígeno de los compuestos, observándose pequeñas diferencias en función de la composición. Por otra parte aunque las partículas parecen no contribuir de manera remarcable a disminuir el porcentaje de oxígeno necesario para la combustión del polímero, si que ejercen un efecto remarcable sobre el tiempo que transcurre desde que se aplica la llama al material hasta que comienza a gotear el material ardiendo, observándose comportamiento diferenciado para el precursor y el híbrido. Así, aunque la incorporación del precursor supone un ligero incremento del tiempo de goteo, el híbrido conduce a un retardo considerable. Esta diferencia de comportamiento surgiría como consecuencia de la parcial exfoliación de las laminillas del híbrido, que estarían dificultando la limitación del flujo por la mayor superficie de contacto con el polímero.

Este efecto de retardo se ve reforzado por efecto los compatibilizantes, principalmente para el PP-g-MAH. Esto se justificaría por el mayor grado de mayor grado de exfoliación e intercalación de las partículas en estos compuestos así como el mayor grado de interacción partícula-matriz que podría ser responsables del menor tiempo de goteo observado. Así pues la dispersión a nivel nanométrico de los partículas permite la combinación de los mecanismos de retardo de llama de un compuesto inorgánico (descomposición endotérmica, formación de un residuo cerámico, dilución de los gases de combustión y descenso del ratio CO/CO_2) y de un compuesto laminar. Esta combinación contribuye a la mejora del efecto como retardantes de llama de los LDHs respecto a los hidróxidos de magnesio o aluminio.

4.3. Nanocompuestos de polietileno

En este apartado se muestran los resultados referentes a la serie de materiales compuestos preparados con polietileno. En primer lugar se presentan los resultados de la caracterización preliminar evaluando la composición de los compuestos así como las posibles variaciones de densidad, fluidez y temperaturas de reblandecimiento por efecto de las partículas. Posteriormente se evalúan los efectos de la composición de los materiales sobre la estructura de las partículas así como sobre la cristalinidad del polímero para continuar con su caracterización mecánica a partir de medidas de comportamiento mecánico-dinámico y propiedades a tracción. Por último, se analiza el efecto de las partículas sobre el comportamiento frente a la llama de los compuestos formados.

4.3.1. Caracterización preliminar

La composición, en porcentaje en peso y volumen de LDH, densidad, índices de fluidez y temperatura de reblandecimiento de los compuestos preparados con polietileno se recogen en la Tabla 4.18. En cuanto a la composición, todos los compuestos tienen valores calculados en torno al valor nominal previsto, 10%. Estos valores, al igual que para la serie de materiales de polipropileno, fueron obtenidos a partir de los porcentajes del contenido en cenizas corregidos.

Debido a la mayor densidad, tanto del precursor como del híbrido con respecto al polietileno, la densidad de los nanocompuestos resultó superior. Se observaron dos tendencias de comportamiento, tal como se presenta en la Figura 4.49. Según lo indicado anteriormente la densidad de los compuestos se calculó a partir de las densidades respectivas del polímero y de la carga (Tabla 4.19.). Los valores experimentales resultaron ligeramente inferiores a los calculados, encontrando una disminución de entorno al 0.5% para los compuestos con HT y un 1,2% en los preparados con HTDS. Esta disminución de densidad respecto a la esperable en los compuestos con HTDS podría estar relacionada con la formación de una fase cristalina con diferente grado de empaquetamiento por efecto de las partículas.

Tabla 4.19. Resultados de la caracterización preliminar de los nanocompuestos de polietileno.

Material	W _{LDH} (%)	V _{LDH} (%)	Densidad medida (g/cm ³)	Densidad estimada (g/cm ³)	MFI (g/10min)	MVI (cm ³ /10min)	T _{VICAT} (°C)
PE	—	—	0.953 (0.002)	—	1.03 (0.09)	1.37 (0.02)	75.4
PEHT	10.1 (0.2)	4,84	1.001 (0.003)	1,007	1.01 (0.004)	1.33 (0.11)	71.6
PEHTDS	11.0 (0.1)	7,02	0.983 (0.009)	0,995	0.75 (0.002)	0.95 (0.01)	70.2
PES	—	—	0.952 (0.002)	—	0.94 (0.011)	1.24 (0.02)	71.9
PESHT	9.86 (0.05)	4,77	1.001 (0.002)	1,006	0.84 (0.003)	1.05 (0.01)	72.8
PESHTDS	10.3 (0.4)	6,55	0.980 (0.005)	0,991	0.72 (0.057)	0.94 (0.01)	71.0

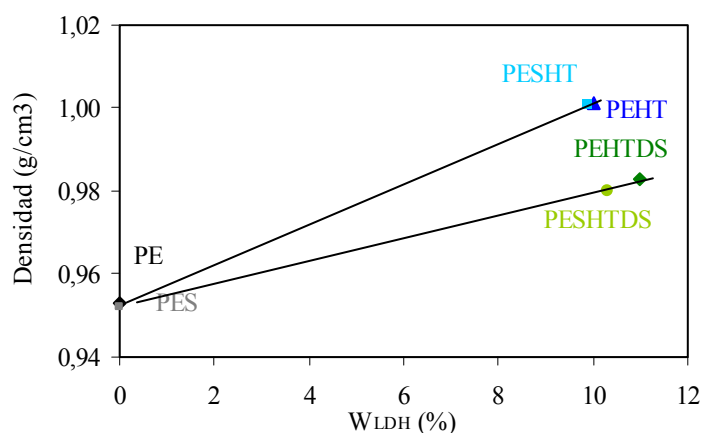


Figura 4.49. Variación de la densidad con el porcentaje de LDH en los materiales de matriz polietileno.

De forma global, tanto los valores de índice de fluidez másico como volumétrico, descendieron en todos los materiales respecto al PE virgen. En los compuestos preparados con el precursor el descenso fue más acusado para el compuesto con EMAA mientras que en los preparados con el híbrido, apenas se aprecian diferencias de viscosidad entre los compuestos con o sin ionómero. Este incremento de la viscosidad a bajos regímenes de esfuerzo de cizalla se observa habitualmente en nanocompuestos con un cierto grado de exfoliación debido a la restricción que suponen la alta superficie de contacto entre las laminillas y el polímero.

De esta manera, estas variaciones en la viscosidad podrían atribuirse a diferencias en el grado de exfoliación de las partículas en función de la composición. Así, las partículas de precursor se estarían exfoliando en mayor grado en el compuesto con el ionómero mientras que el híbrido parece exfoliarse en grado similar con o sin presencia de dicho ionómero.

Por su parte, el incremento de viscosidad en el PES estaría provocado por efecto del ionómero, de mayor viscosidad que el PE.

A partir de los índices de fluidez medidos, se podría concluir que el HT precisa del ionómero para que pueda darse cierto grado de exfoliación en las presentes condiciones de procesado mientras que las partículas de HTDS se exfolian independientemente de la presencia del compatibilizante.

Por último, se puede apreciar que el polietileno presenta una temperatura de reblandecimiento superior al resto de materiales (Tabla 4.19.), que podría ser atribuido a un mayor grado de cristalinidad.

4.3.2. Microestructura

Estructura de los nanocompuestos

En la Figura 4.50. se presentan los espectros de DRX correspondientes a la serie de materiales de polietileno. En los compuestos preparados con HT se puede observar como la señal correspondiente al plano de difracción (003) ($2\theta = 11.47^\circ$) de las partículas aparece en la misma posición que para el compuesto laminar puro, indicando que una importante fracción de las partículas está presente en su estructura primaria. Igualmente se pueden apreciar diferencias de intensidad de esta señal entre los compuestos PEHT y PESHT. Teniendo en cuenta que en ambos compuestos la concentración de partículas es similar, la menor intensidad de la señal del PESHT nos indicaría que en este compuesto ha habido cierto grado de exfoliación. Este resultado estaría soportando los valores de viscosidad comentados anteriormente.

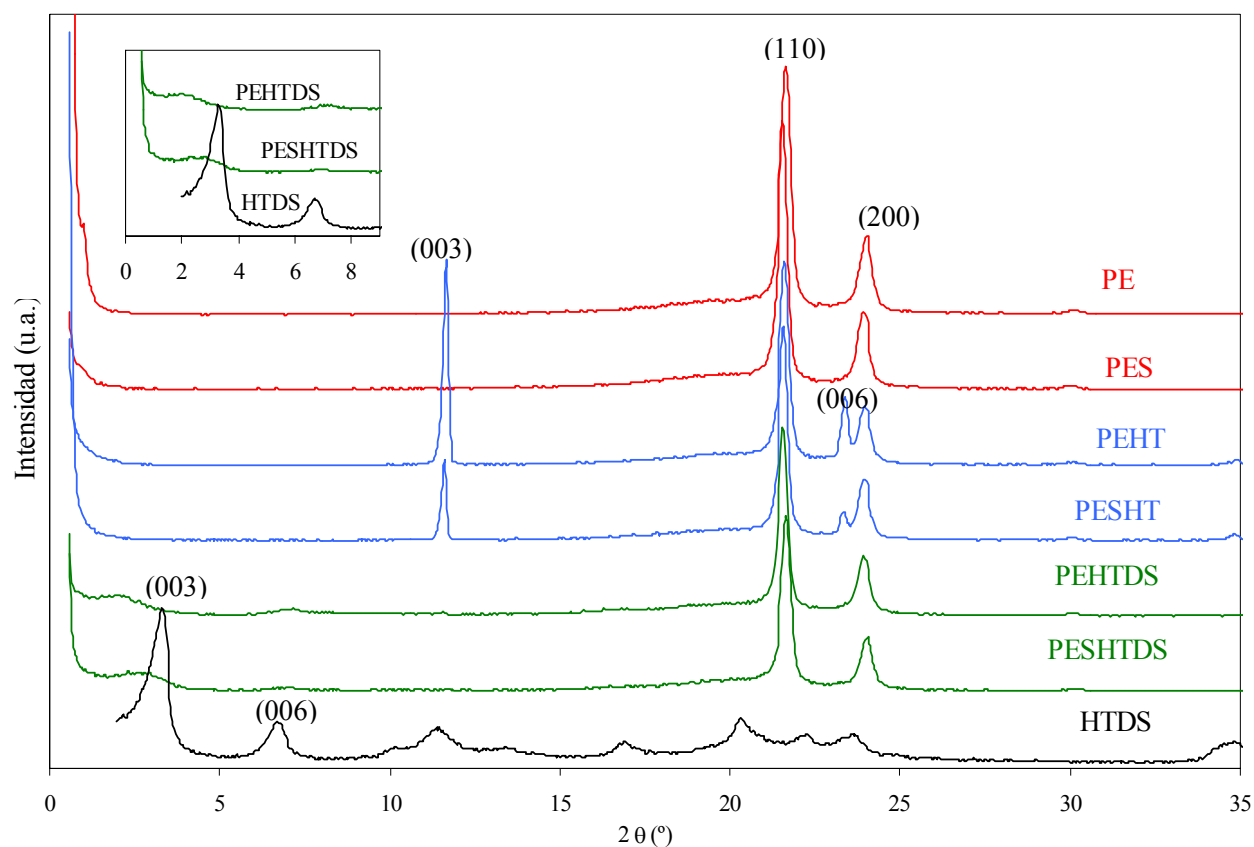


Figura 4.50. Difractogramas DRX de los polímeros PE, PES y sus compuestos: PEHT, PESHT, PEHTDS y PESHTDS.

En cuanto a los compuestos preparados con el híbrido, se puede apreciar como el pico correspondiente a la difracción del plano (003) del HTDS ($2\theta = 3.23^\circ$) aparece a ángulos inferiores, disminuye y se ensancha. Estos efectos aparecen cuantificados en la Tabla 4.20. El desplazamiento del máximo a ángulos menores estaría relacionado con una expansión de la estructura del compuesto laminar a lo largo del eje c como consecuencia de la intercalación de macromoléculas. Esta expansión es mayor en el PEHTDS respecto al PESHTDS. En cuanto a la reducción de intensidad y ensanchamiento del pico, en ambos compuestos se obtienen resultados similares, lo que soportaría la hipótesis planteada anteriormente de que el LDH híbrido se exfolia parcialmente en el polietileno en un grado similar con o sin EMAA.

Tabla 4.20. Análisis de la señal del plano de difracción (003): distancia interplanar (d_{003}); anchura a media altura (Δw) e intensidad relativa (I).

Muestra	d_{003} (nm)	Δw (°)	I (u.a.)
HT	0.76	0.20	5121
PEHT	0.76	0.20	5000
PESHT	0.76	0.18	2200
HTDS	2.6	0.6	3533
PEHTDS	4.2	1.5	220
PESHTDS	3.2	1.5	200

En base a las observaciones de DRX podríamos concluir que en el PEHT las partículas del precursor permanecen en su estructura primaria mientras que en el PESHT habría un cierto grado de exfoliación. Por su parte, los compuestos PEHTDS y PESHTDS presentan una estructura híbrida con partículas parcialmente exfoliadas y/o expandidas.

Las micrografías de TEM nos permitieron confirmar la presencia de laminillas exfoliadas como las que se muestran en la Figura 4.51. correspondientes a los nanocompuestos PEHTDS y PESHTDS:

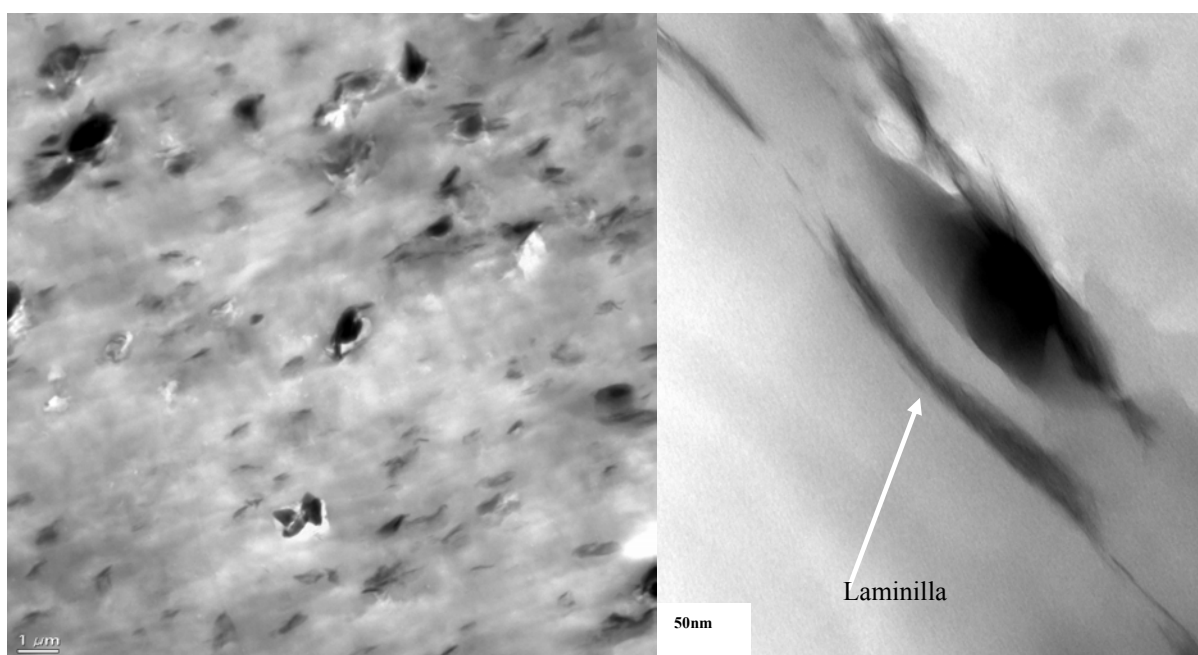


Figura 4.51. Imágenes TEM de los nanocompuestos: a) Morfología general del PEHTDS b) Detalle de laminillas exfoliadas en el PESHTDS.

Estructura cristalina

En la Figura 4.52. se muestran los difractogramas del PE y PES y sus compuestos en el rango de $2\theta=15^\circ$ hasta 30° . En dicho rango se observan para todos los materiales, dos señales ($2\theta = 21.6^\circ$ y $2\theta = 24.0^\circ$) correspondientes a la difracción de los planos (110) y (200) de la estructura cristalina del polietileno. En los compuestos PEHT y PESHT también se aprecia otro pico a $2\theta = 23.3^\circ$ que correspondería a la difracción del plano (006) del HT.

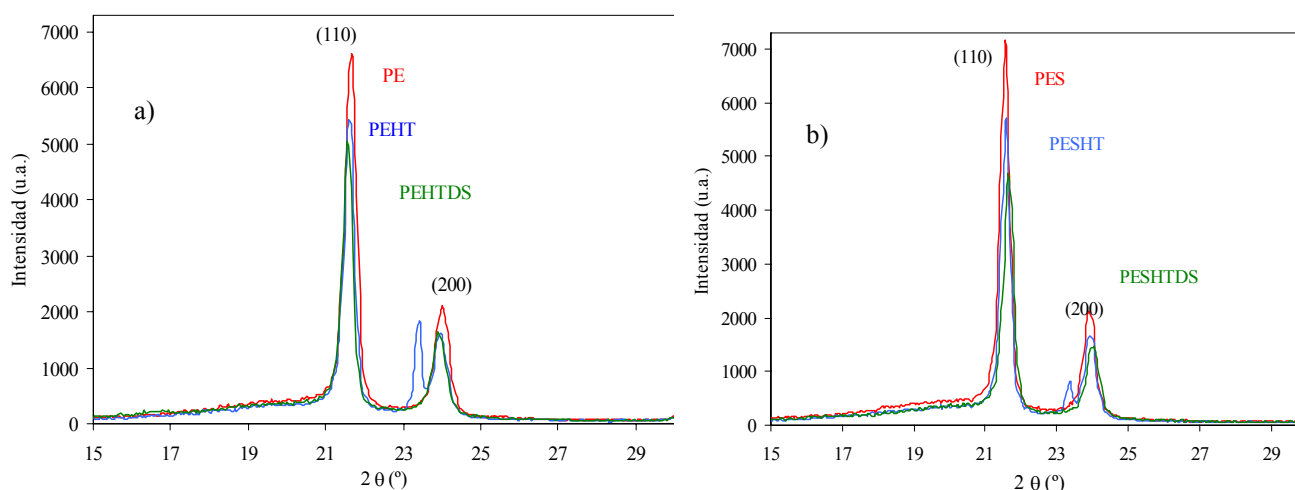


Figura 4.52. Difractogramas de DRX para los compuestos de polietileno comparados con el polímero: a) Materiales sin EMAA; b) materiales con EMAA.

El grado de cristalinidad del polietileno en los compuestos fue calculado de acuerdo con la siguiente fórmula [Liang 2004]:

$$X_c = \frac{A_{(110)} + 1.46A_{(200)}}{A_{(110)} + 1.46A_{(200)} + 0.75A_{(a)}} \times 100 \quad (4.24.)$$

donde $A_{(110)}$ y $A_{(200)}$ son la intensidad integrada de los planos de difracción (110) y (200) respectivamente y $A_{(a)}$ es la intensidad integrada del pico de difracción de la zona amorfa.

También se calculó el espesor del cristal perpendicular a los planos de difracción (110) y (200) basándose en la ecuación de Scherrer [Wunderlich 1973]:

$$L_{hkl} = 0.9\lambda / (\Delta(2\theta)\cos\theta) \quad (4.25.)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å), $\Delta(2\theta)$ es la anchura a media altura del pico de difracción del plano (hkl) y $\cos\theta$ es el coseno del ángulo de Bragg del máximo del pico. El error estimado en el cálculo del espesor lamelar es de entorno al 10%.

Por último se calculó un índice de orientación de la fase cristalina a partir de la relación de intensidades de las señales de los planos (200) y (110) [Almanza 2005] ($I_{(200)}/I_{(110)}$).

Tabla 4.21. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los espectros de DRX de la serie de materiales de polietileno.

Material	Xc (%)	$L_{(110)}$	$L_{(200)}$	$I_{(200)}/I_{(110)}$
PE	79.3	213	169	0.33
PEHT	71.9	225	169	0.30
PEHTDS	69.5	269	173	0.32
PES	67.6	224	189	0.29
PESHT	70.6	289	189	0.29
PESHTDS	68.2	245	173	0.32

De forma general se puede observar como la cristalinidad del PE disminuye en los compuestos, lo que indicaría que las partículas y/o EMAA contribuyen a un cierto desorden. Estos valores de cristalinidad justificarían pues, la mayor temperatura Vicat observada para el PE.

Por otra parte, los valores de espesor cristalino medio correspondientes al plano (110) de los compuestos PESHT, PEHTDS y PESHTDS resultaron significativamente superiores al resto de materiales, lo cual podría afectar al comportamiento mecánico. En cambio, los valores de espesor cristalino perpendiculares al plano (200) resultaron similares.

En cuanto al grado de orientación de la fase cristalina, no se observaron diferencias significativas entre los materiales (ver Tabla 4.21.).

Para completar la caracterización estructural se analizó el comportamiento térmico general por DSC. El aspecto de los termogramas tanto de fusión como de cristalización no mostró diferencias notables entre los distintos materiales de esta serie de materiales. La Tabla 4.21. resume los parámetros principales obtenidos. A modo de ejemplo se presenta en la Figura 4.49. el termograma correspondiente a la fusión y cristalización del polietileno virgen. A pesar de no apreciarse diferencias significativas de comportamiento si que se observa un ligero incremento de la temperatura de fusión para los materiales PEHTDS; PESHT y PESHTDS que son los que presentaban mayores valores medios de espesor cristalino.

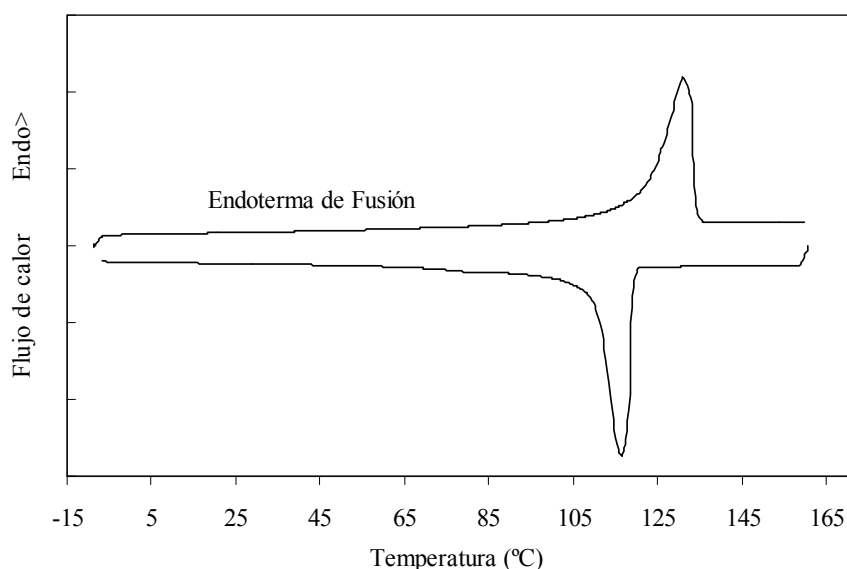


Figura 4.53. Registro DSC de la fusión y cristalización del polietileno a 10°C/min.

Todos los compuestos tienen temperaturas de cristalización similares, lo que indicaría que las partículas no ejercieron ninguna influencia en los procesos de cristalización en las condiciones en las que se han registrado los termogramas (velocidad de enfriamiento de 10°C/min). Similares resultados se han encontrado para otros micro y nanocompuestos de polietileno con carbonato de calcio o montmorillonitas modificadas estudiados en bajo las mismas condiciones [Osman 2004] [Tjong 2003] [Kuo 2003] [Yang 2003]. Únicamente Gopakumar et al. [Gopakumar 2002] encontraron que, en nanocompuestos a base de partículas de montmorillonita completamente exfoliadas en una mezcla de polietileno y copolímero de polietileno con anhídrido maléico (PE/PE-g-

MAH), se producía una un fenómeno de nucleación que se podría atribuir al efecto del PE-g-MAH.

Tabla 4.22. Parámetros de fusión y cristalización obtenidos por DSC para la serie de materiales de polietileno.

Material	T_m (°C)	X_m (%)	T_c (°C)	X_c (%)
PE	130.0	85.0	116.4	84.4
PEHT	130.6	83.7	116.6	84.3
PEHTDS	131.3	81.7	116.4	84.5
PES	130.7	85.4	116.7	83.0
PESHT	131.2	87.4	116.5	87.2
PESHTDS	131.5	82.6	116.1	83.5

En conclusión, se observa como las partículas y/o el ionómero tienen un ligero efecto sobre el grado de cristalinidad desarrollado por el PE, inferior en los compuestos. A pesar de esta disminución, los espesores cristalinos perpendiculares al plano (110) se incrementan de forma inversamente proporcional, siendo los compuestos con mayor grado de exfoliación los que muestran menor grado de cristalinidad y mayor espesor cristalino perpendicular a dicho plano.

4.3.3. Propiedades a tracción

En las Figuras 4.54., 4.55. y 4.56. se presentan las curvas representativas tensión-deformación de los diferentes compuestos preparados a las velocidades de desplazamiento de mordazas ensayadas: 1, 10 y 100 mm.

A partir de estas curvas se obtuvieron los parámetros de rigidez (Módulo de Young), resistencia a la tracción (σ_{\max}), tensión de cuello (σ_{cuello}) y alargamiento en el límite elástico (ϵ_{\max}).

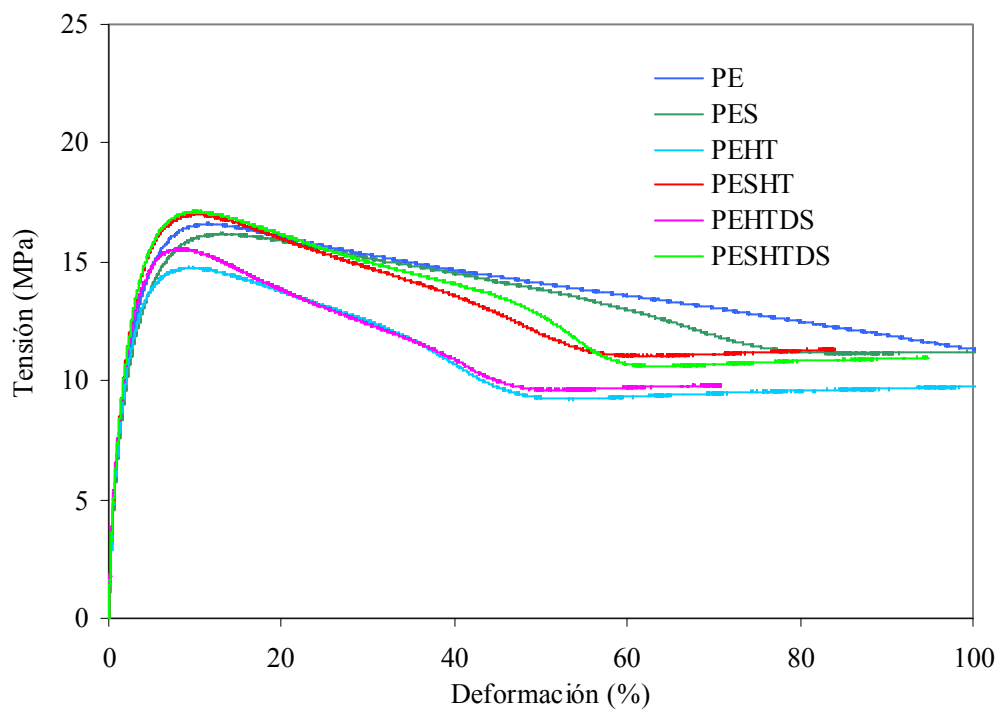


Figura 4.54. Curvas de tracción de los materiales con polietileno ensayados a una velocidad de 1 mm/min.

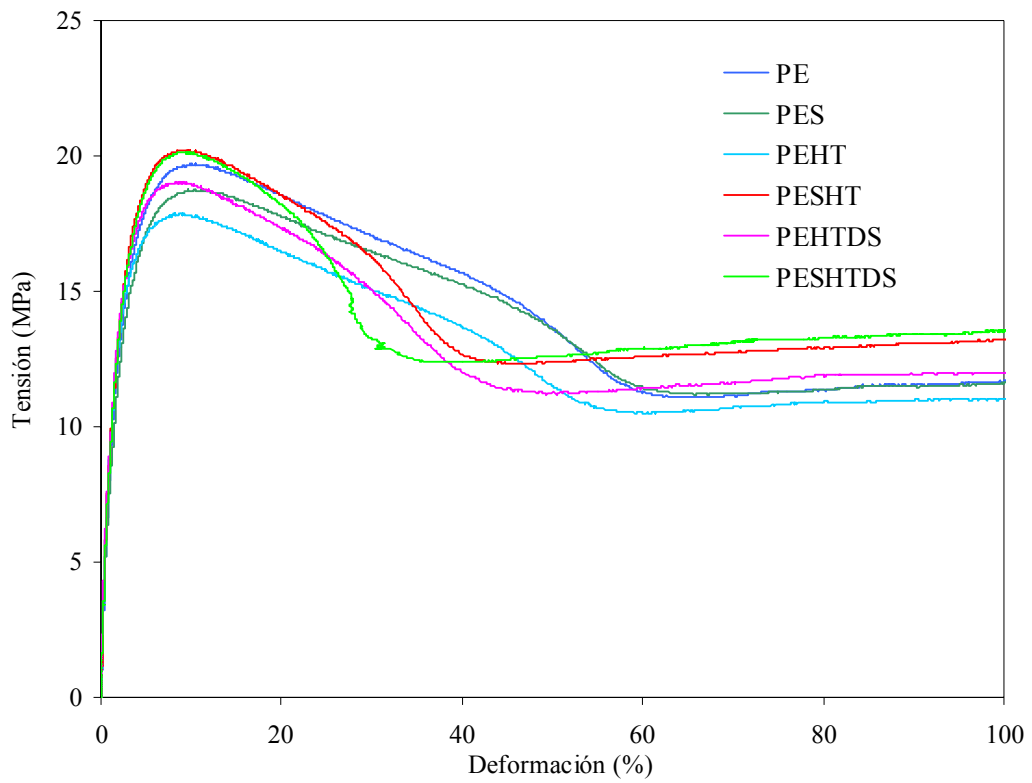


Figura 4.55. Curvas de tracción para la serie de materiales con polietileno ensayados a una velocidad de 10 mm/min.

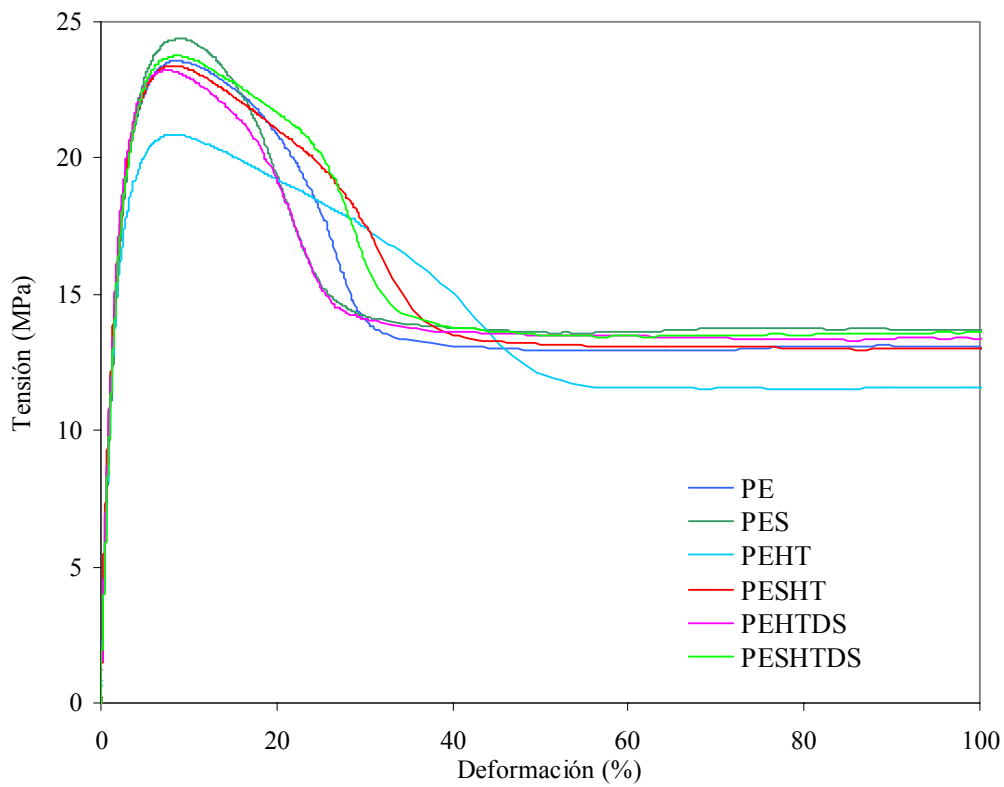


Figura 4.56. Curvas de tracción de los materiales con polietileno ensayados a una velocidad de 100 mm/min.

Los valores de módulo elástico calculados a partir de las curvas de tracción se presentan en la Tabla 4.23. De forma general, no se aprecian diferencias significativas de comportamiento respecto al PE virgen en los compuestos a ninguna de las velocidades estudiadas. Esto nos indicaría que la rigidez del material vendría gobernada por la fase polimérica, atribuyéndose las ligeras variaciones al error experimental. Como se ha visto anteriormente estos materiales tienen un cristalinidad relativa muy elevada, aunque ligeramente inferior en los compuestos. Así, aunque debería esperarse un incremento de la rigidez por efecto de las partículas, está parámetro vendrá principalmente determinado por la cristalinidad.

Tabla 4.23. Valores del módulo elástico obtenidos en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Modulo de Young, E (GPa)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PE	0.98 (0.05)	1.09 (0.06)	1.22 (0.03)
PEHT	0.82 (0.05)	1.08 (0.11)	1.36 (0.19)
PEHTDS	1.01 (0.07)	1.02 (0.03)	1.18 (0.04)
PES	1.11 (0.21)	1.18 (0.26)	1.05 (0.83)
PESHT	0.95 (0.10)	1.16 (0.13)	1.26 (0.04)
PESHTDS	1.02 (0.12)	1.04 (0.03)	1.21 (0.13)

Los valores de resistencia a la tracción (σ_{max}), presentados en la Tabla 4.24., obtenidos como la tensión máxima alcanzada durante el ensayo, muestran ligeras diferencias de comportamiento en función de la composición de los materiales.

Estas variaciones de los valores de resistencia podrían ser consecuencia de diferencias en el grado de cristalinidad y grado de interacción matriz-carga.

Si analizamos estos valores a una velocidad de ensayo de 1 mm/min, se observa como el descenso más acusado de resistencia se produce para el PEHT, lo cual podría justificarse por una baja interacción partícula-polímero además de la disminución de la cristalinidad. En el PESHT por su parte, la resistencia máxima se incrementa

ligeramente. Dado que el grado de cristalinidad del PE en este compuesto es similar a la del PEHT, en este caso la mejor dispersión de las partículas como consecuencia de exfoliación parcial podría ser la causa de este comportamiento.

En cuanto a los compuestos preparados con el HTDS, son los que presentan mayores valores de resistencia, superando incluso ligeramente a la del PE. Este mayor incremento estaría justificado por el mayor grado de exfoliación de las partículas, que contribuirá a aumentar el grado de interacción partícula-polímero y que provocará una mejora de la resistencia a pesar de que el grado de cristalinidad disminuya.

En cuanto a los valores de resistencia obtenidos a la velocidad de 100 mm/min, se observa un descenso en todos los compuestos, siendo el más acusado en el PEHT. Esto nos estaría indicando que a esta velocidad el factor predominante que afecta a la resistencia será el grado de cristalinidad.

Estos efectos contrapuestos sobre la resistencia como consecuencia del diferente grado de cristalinidad e interacción partícula-polímero, justificarían los valores observados a 10 mm/min.

Tabla 4.24. Valores de la resistencia a la tracción obtenidos en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Resistencia a la tracción (σ_{max}) (MPa)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PE	16.2 (0.8)	20.2 (0.7)	23.6 (0.3)
PEHT	15.3 (0.7)	18.6 (0.7)	21.5 (1.2)
PEHTDS	15.6 (0.3)	19.4 (0.3)	22.4 (0.9)
PES	15.7 (0.6)	19.7 (1.0)	23.2 (1.0)
PESHT	17.2 (0.3)	19.8 (0.4)	23.3 (0.3)
PESHTDS	16.9 (0.3)	19.8 (0.9)	23.7 (0.1)

Los valores de la resistencia a tracción una vez formado el cuello de estrangulación (Tabla 4.25.) fueron superiores en los compuestos con un mayor grado de exfoliación así como en el compuesto con el ionómero. Este incremento de tensión podría atribuirse a una restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas como consecuencia de un

incremento de las interacciones. Así, por una parte, el entrecruzamiento físico del ionómero restringiría a la movilidad y por otra, un mayor grado de exfoliación y por tanto, mayor dispersión de las partículas en la matriz estarán contribuyendo a incrementar esta restricción a la movilidad.

Estos valores encontrados de resistencia en fluencia se ordenan de la misma manera que los valores de MVI (fluidez) discutidos anteriormente, lo que indicaría que al disminuir la viscosidad hay una mayor resistencia en la zona de propagación de cuello.

Tabla 4.25. Resistencia a la tracción en la zona de propagación del cuello en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Tensión de propagación de cuello (σ_{cuello}) (MPa)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PE	10.2 (0.6)	11.4 (0.5)	12.8 (0.3)
PEHT	9.8 (0.8)	11.0 (0.8)	11.6 (1.5)
PEHTDS	9.9 (0.4)	11.6 (0.4)	13.0 (1.0)
PES	10.7 (0.5)	12.1 (1.3)	13.2 (0.6)
PESHT	11.0 (0.3)	11.9 (0.6)	12.6 (0.8)
PESHTDS	10.6 (0.2)	12.4 (0.0)	13.5 (0.3)

Por lo que respecta a los valores de alargamiento en el límite elástico, la Tabla 4.26. muestra un descenso en los compuestos respecto al PE. Este comportamiento se atribuiría a un aumento de los defectos en los compuestos por efecto de las partículas, lo cual conduciría a alcanzar antes el límite elástico.

Tabla 4.26. Alargamiento en el límite elástico en función de la velocidad de separación de mordazas que se indica.

Compuesto	Alargamiento en el límite elástico (ϵ_{\max}) (en %)		
	1 mm/min	10 mm/min	100 mm/min
PE	11.6 (0.1)	11.4 (3.1)	8.7 (0.6)
PES	12.7 (0.7)	10.0 (1.0)	10.6 (3.8)
PEHT	8.9 (0.9)	9.2 (0.7)	7.6 (0.7)
PESHT	10.1 (0.5)	9.3 (0.4)	8.1 (0.6)
PEHTDS	9.2 (0.7)	8.4 (0.2)	7.8 (0.3)
PESHTDS	10.4 (0.8)	9.1 (0.2)	8.4 (0.5)

El comportamiento mecánico de los compuestos pues, vendría determinado por el grado de cristalinidad del polímero, el grado de interacción partícula-polímero, el grado de exfoliación de las partículas y por el entrecruzamiento del ionómero. Así, el grado de cristalinidad nos permite explicar los valores de módulo y resistencia máxima, aunque estos últimos también dependen del grado de interacción partícula-polímero. La resistencia en el cuello y la deformación en el límite elástico por su parte, vendrían determinadas por el grado de exfoliación y un cierto grado de entrecruzamiento provocado por el ionómero.

4.3.4. Análisis mecánico-dinámico

En la Tabla 4.27. se presentan los valores de respuesta mecánico-dinámica de los materiales a temperatura ambiente. Tal como se puede apreciar, el PEHT y PESHT tienen módulos de almacenamiento ligeramente superiores respecto a las matrices, mientras que en el PEHTDS y PESHTDS el módulo se mantiene. Estas diferencias de comportamiento se justificarían por un efecto combinado de grado de cristalinidad y partículas, aunque en concordancia con los valores del módulo de Young obtenidos por tracción, parece ser que la rigidez de estos materiales viene prácticamente determinada por la naturaleza del polímero.

El factor de pérdidas viscoelásticas disminuye en todos los compuestos, observándose un efecto más acusado en el PESHTDS. Este descenso indicaría que en este compuesto existe una mayor restricción de movilidad de la fase polimérica por efecto de las partículas, y esta restricción aumenta al aumentar el grado de exfoliación como consecuencia de la mayor superficie de contacto partícula-polímero. Al descenso tan acusado observado para el PESHTDS estaría contribuyendo no sólo el grado de exfoliación alcanzado sino también las interacciones iónicas laminillas-polímero promovidas a través de los grupos iónicos del ionómero.

Tabla 4.27. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas obtenidos a partir de las medidas isotérmicas mecánico-dinámicas para la serie de materiales de polietileno.

<i>Muestra</i>	$E' ^a)$ (GPa)	E'' (GPa)	$\tan \delta ^a)$
PE	0.87 (0.08)	1.17 (0.01)	0.1358 (0.016)
PEHT	1.08 (0.07)	1.42 (0.02)	0.1343 (0.008)
PEHTDS	0.87 (0.09)	1.15 (0.00)	0.1325 (0.016)
PES	0.95 (0.09)	1.26 (0.00)	0.1334 (0.011)
PESHT	1.00 (0.14)	1.30 (0.01)	0.1300 (0.010)
PESHTDS	0.94 (0.01)	1.09 (0.00)	0.1164 (0.003)

También se analizó la evolución de la respuesta mecánico-dinámica con la temperatura, pero antes de presentar y discutir los resultados se introducen unas nociones previas del comportamiento del polietileno.

El polietileno presenta al menos tres relajaciones, designadas por las letras griegas α , β y γ . Aunque estas relajaciones han sido ampliamente estudiadas, en la actualidad existe todavía un alto grado de incertidumbre con respecto a sus orígenes moleculares.

Es conocido que la relajación γ , normalmente identificada como la transición vítrea del polietileno, se observa entre -150 y -120°C . Alberola et al. [Alberola 1990] observaron que la magnitud de la señal de esta transición y su posición venía determinada por la frecuencia a la que se realizan las medidas y por el grado de cristalinidad del polímero, disminuyendo su intensidad al incrementarse la frecuencia y al aumentar el grado de cristalinidad mientras que la posición se desplaza a valores superiores con la frecuencia y grado de cristalinidad.

En cuanto a la relajación β , se puede detectar como un máximo en la curva del módulo de pérdidas frente a la temperatura o como un hombro en la curva de la $\tan \delta$, en el rango de temperaturas entre -30°C y 10°C . Además, es conocido que esta relajación resulta de movimientos de unidades de cadenas situadas en la región interfacial, es decir, entre las regiones cristalina y amorfa del polímero. Su existencia no es universal en todos los tipos de polietilenos, y depende del contenido interfacial superior, que debe ser superior al 7% [Rodríguez-Pérez 2002].

Por último, la relajación α puede ser observada a temperaturas entre 30°C y 120°C como una señal ancha en las curvas de evolución del factor de pérdidas o módulo de pérdidas. Tiene su origen en la región cristalina del polímero. Su magnitud está relacionada con el grado de cristalinidad mientras que su posición viene determinada principalmente por el espesor lamelar.

Las curvas de variación del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de nuestros materiales se presentan en la Figura 4.57.

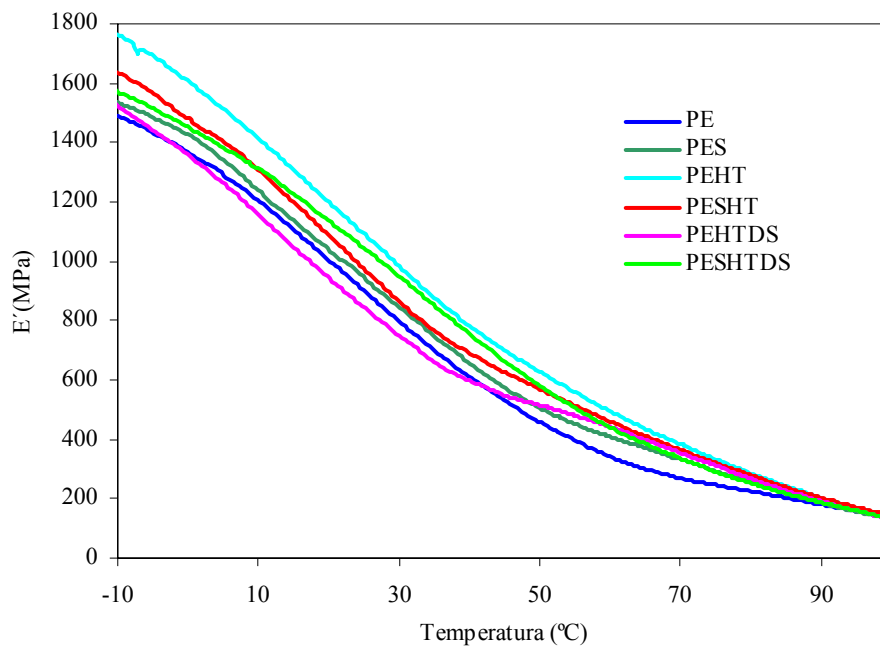


Figura 4.57. Evolución del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para la serie de materiales de polietileno.

En estas curvas se puede apreciar de forma global como los compuestos presentan módulos de almacenamiento superiores al del PE puro en todo el rango de temperaturas, aunque las diferencias de comportamiento varían en función de la temperatura. Para poder apreciar mejor este efecto, en la Figura 4.58. se presenta la evolución relativa del valor del módulo de los compuestos respecto al polietileno. Tal como se puede ver en esta figura, todos los compuestos, con excepción del PEHTDS, tienen un módulo de almacenamiento superior en todo el rango de temperaturas, incrementándose las diferencias al aumentar la temperatura. En el PEHTDS el incremento de módulo respecto al polímero virgen solamente ocurre para temperaturas superiores 40°C.

Si nos centramos en los compuestos preparados con el PE puro, podemos observar claras diferencias de comportamiento en función de la composición química de las partículas, siendo el PEHT el que presenta mayor módulo para todo el rango de temperaturas. Por su parte en los compuestos con EMAA apenas se observan diferencias de comportamiento por efecto de las partículas. La única explicación que se nos ocurre para este fenómeno es que exista un efecto combinado de grado de

crystalinidad alcanzado por el PE y grado de exfoliación de las partículas, disminuyendo el módulo al disminuir la cristalinidad y aumentar el grado de exfoliación.

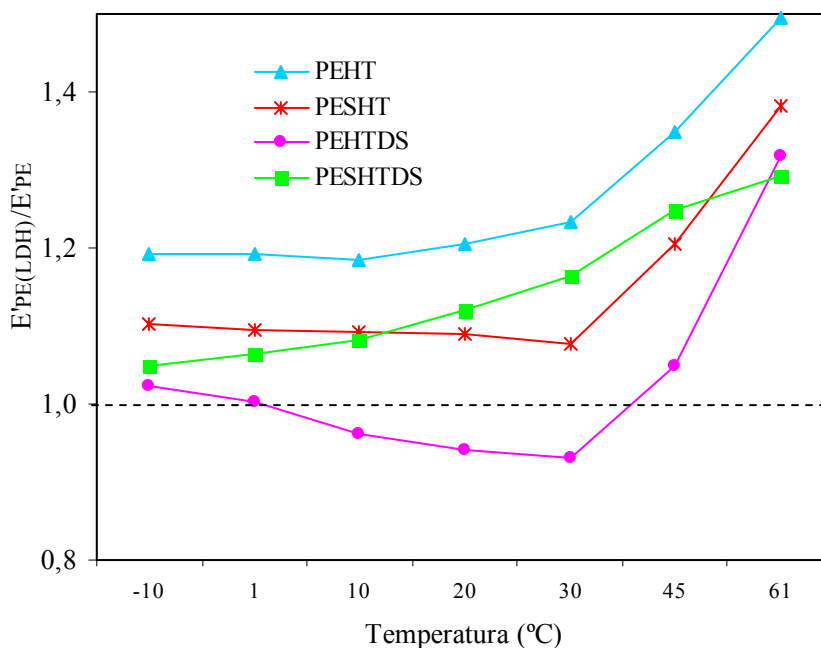


Figura 4.58. Evolución el módulo de almacenamiento relativo ($E'_{PE_LDH(DS)}/E'_{PE}$) en función de la temperatura de la serie de materiales de polietileno.

En la Figura 4.59. se presenta la evolución del módulo de pérdidas respecto a la temperatura. En todas las curvas se puede apreciar la señal correspondiente a la transición α , aunque con ligeras diferencias de intensidad y posición en función de la composición.

Por una parte, la intensidad de la transición disminuye de forma apreciable para los compuestos PEHTDS y PESHTDS, principalmente para este último. Como se comenta anteriormente, la intensidad se suele relacionar con el grado de cristalinidad, por lo que estos resultados serían coherentes con la menor cristalinidad del PE en estos compuestos.

Respecto a las diferencias de la posición del máximo, el ligero desplazamiento a valores superiores para el PEHT y PESHTDS estaría en concordancia con los valores de espesor cristalino calculados a partir de los difractogramas DRX.

Por último, centrándonos en la forma de la señal, en los materiales PE, PES y PEHTDS se puede apreciar una forma asimétrica de la señal que sería el resultado de la superposición de dos picos. Estos dos picos se conocen como las transiciones α_1 y α_2 [Alberola 1990] y podrían estar originadas por defectos de difusión entre cristales de diferente tamaño. Este comportamiento se puede apreciar también en las curvas de evolución del factor de pérdidas presentadas en la Figura 4.60.

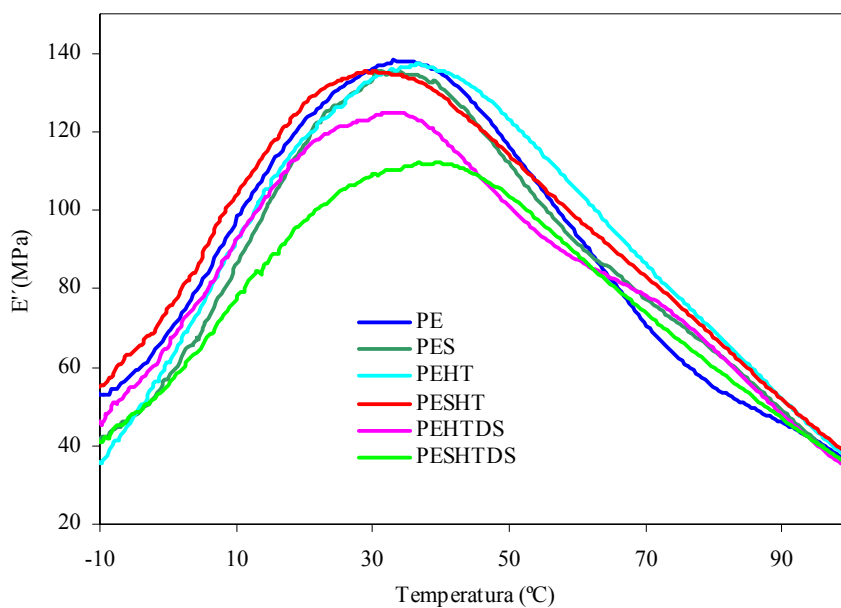


Figura 4.59. Evolución del módulo de pérdidas frente a la temperatura para la serie de materiales de polietileno.

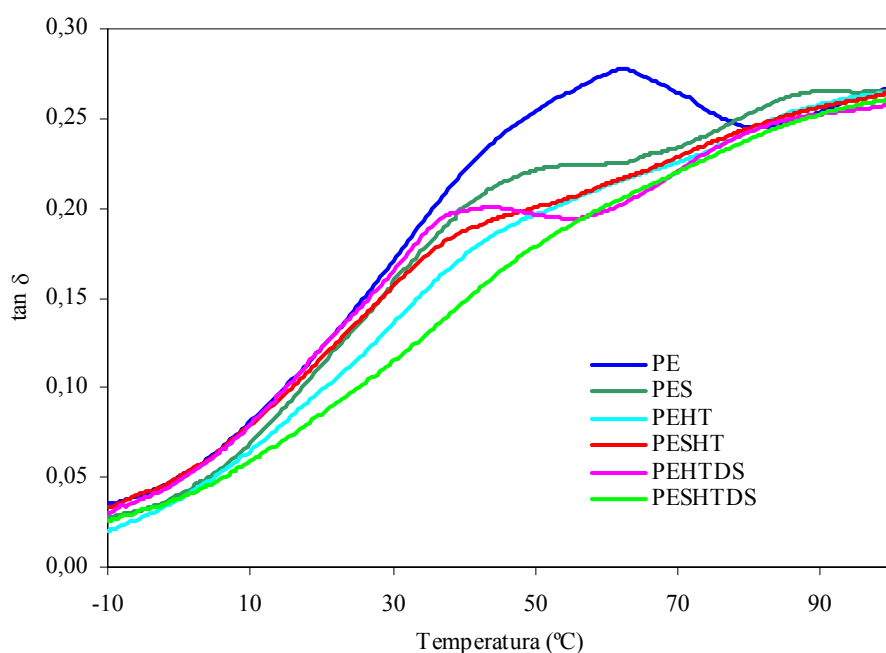


Figura 4.60. Evolución del factor de pérdidas ($\tan \delta$) frente a la temperatura para la serie de materiales de polietileno.

En conclusión, el comportamiento mecánico-dinámico de los materiales de la serie de polietileno parece estar influenciado por el grado de cristalinidad del PE y espesor cristalino, por el grado de exfoliación de las partículas así como por el grado de interacción laminillas-polímero.

4.3.5. Estabilidad térmica y combustibilidad

4.3.5.1. Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.61. se puede apreciar las curvas correspondientes al comportamiento de degradación termooxidativa de los compuestos comparados con el PE puro.

Al igual que para los materiales de la serie de polipropileno, para poder comparar el comportamiento de los materiales de forma cuantitativa se tomó como referencia de

inicio de la degradación la temperatura a la cual se ha perdido un 10% en peso y como valor medio la pérdida de un 50%. Los resultados se presentan en la Tabla 4.28.

Centrándonos en el inicio de la degradación se puede apreciar como el PEHT prácticamente se comporta como el PE virgen, mientras que en los compuestos con HTDS se retrasa considerablemente dicho inicio. A medida que aumenta la temperatura, además, aprecia una mejora de la estabilidad térmica de estos compuestos, principalmente en el compuesto con el ionómero (PESHTDS). Este comportamiento se podría justificar por el grado de exfoliación. Así, las laminillas exfoliadas estarían limitando en mayor grado la difusión de los gases incrementándose el residuo carbonáceo, como se puede ver a partir de los valores de residuo seco, superiores para los compuestos preparados con el híbrido. La mayor interacción de las laminillas tonel PE a través del ionómero justificaría la mejor estabilidad térmica del PESHTDS.

Tabla 4.28. Resultados de los análisis de degradación térmica y combustibilidad

Material	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{maxDTGA} (°C)	Residuo_{700°C} (%p/p)	LOI (%O₂)	TFBD (s)
PE	373	435	455	4.0	18.4	12
PES	---	---	---	---	18.5	13
PEHT	376	435	448	4.0	18.7	19
PESHT	---	---	---	---	18.5	15
PEHTDS	386	439	456	7.5	19.2	26
PESHTDS	388	446	461	7.7	18.3	20

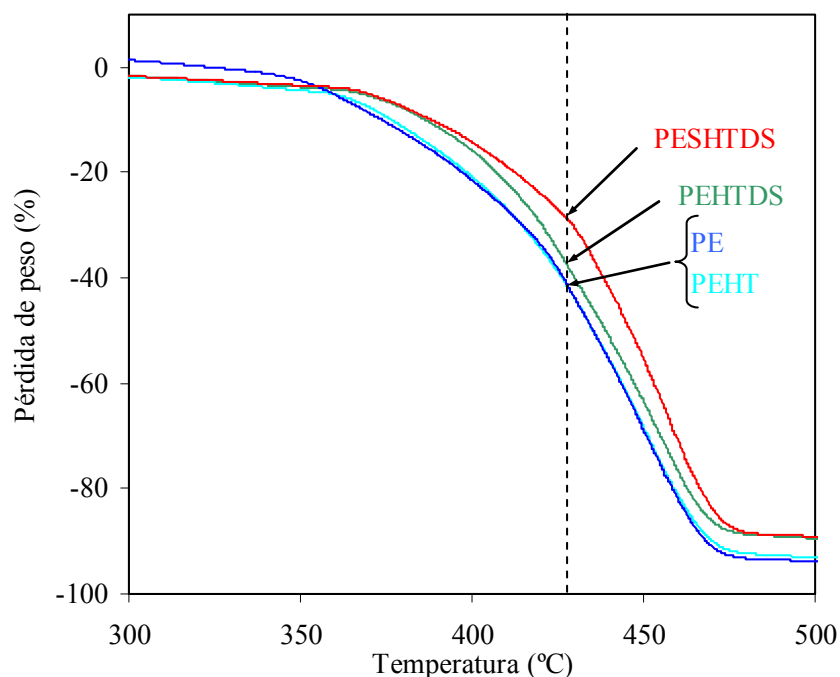


Figura 4.61. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura para el polietileno puro y sus compuestos en presencia de atmósfera de aire.

4.3.5.2. Comportamiento frente a la llama

Aunque en general los valores de LOI resultaron similares para todos los materiales se observaron ligeras diferencias en función de la composición. Mientras que en los compuestos con el PE puro se aprecia un ligero incremento del índice de oxígeno, principalmente en el PEHTDS, en los compuestos con PES apenas se aprecian diferencias de comportamiento por efecto de las partículas, por lo que en estos compuestos el efecto del ionómero parece ser importante.

Por otra parte, las partículas tienen un remarcado efecto en el tiempo que transcurre desde que se aplica la llama al material hasta que comienza a gotear el material ardiendo, contribuyendo a aumentarlo. Este efecto resultó más acusado en los compuestos con el híbrido, principalmente en el PEHTDS. Este comportamiento se podría explicar a partir de los valores de fluidez, de los que se pudo constatar que la fluidez disminuía con el grado de exfoliación indicando como los cambios reológicos que se producen en los compuestos afectan al comportamiento del material frente a la llama. No obstante, al igual que ocurría con el LOI; el incremento del tiempo de goteo

es más acusado para los materiales sin el ionómero, por lo que parece que este componente juega un papel importante en el comportamiento frente a la llama.

4.4. Nanocompuestos del ionómero de etileno con ácido metacrílico

En este apartado se presentan los resultados referentes a la serie de materiales compuestos preparados con el ionómero. La caracterización se ha centrado en evaluar las interacciones partícula-polímero y aunque se ha llevado de forma similar que para los nanocompuestos de polipropileno y polietileno, se ha enfatizado más en los resultados de las medidas que nos ayuden a evaluar dichas interacciones.

4.4.1. Caracterización preliminar

En la Tabla 4.29. se presentan la composición, porcentaje en peso y volumen de partículas, densidad, índice de fluidez y temperatura de reblandecimiento de los compuestos preparados con EMAA.

En cuanto a la composición, el porcentaje de partículas presente se sitúa en torno al 10% nominal.

Los valores de densidad son superiores en los compuestos, siendo el incremento más elevado en el compuesto SURHT. Tal como se ha comentado anteriormente, este mayor incremento es consecuencia de la mayor densidad del HT respecto al HTDS. Por otra parte, los valores medidos resultaron inferiores a los estimados, situándose las diferencias entorno al 2%. Esta diferencia significativa entre ambos valores podría ser consecuencia de que las partículas ejerzan algún efecto adicional sobre el empaquetamiento de las macromoléculas del ionómero. Así, en el proceso de mezclado en fundido cabe esperar que se produzca un intercambio iónico de los aniones del LDH (carbonatos o dodecil sulfato) por los grupos iónicos del polímero, por lo que dichos grupos pasaran a estar neutralizados por las laminillas de las partículas. Estas laminillas constituyen un contraión de mucho mayor tamaño y menor capacidad para compensar efectivamente las cargas que el sodio por lo que probablemente exista un impedimento estérico que provoque que los agregados iónicos no se empaqueten con tanta densidad. Este menor empaquetamiento de los agregados, pues, justificaría el descenso de la densidad medida respecto a la densidad estimada.

Tabla 4.29. Resultados de la caracterización preliminar de los la serie de materiales del ionómero.

Material	W _{LDH} (%)	V _{LDH} (%)	Densidad medida (g/cm ³)	Densidad estimada (g/ cm ³)	MFI (g/10min)	T _{VICAT} (°C)
SUR	---	---	0.953 (0.003)	---	1.36 (0.088)	43.3 (0.8)
SURHT	10.68 (0.70)	5,1	0.990 (0.001)	1,011	0.08 (0.04)	44.8 (1.1)
SURHTDS	10.62 (1.67)	6,7	0.974 (0.001)	0,993	0.07 (0.04)	44.6 (0.5)

El comportamiento reológico del ionómero se vio altamente modificado por efecto de las partículas (ver valores de MFI de la Tabla 4.29). Cabe decir que la viscosidad del ionómero aumentó en tal grado que no fue posible determinar el MVI. Este incremento de la viscosidad sería consecuencia de las altas fuerzas de interacción iónicas partícula-polímero, las cuales limitarían considerablemente el flujo del ionómero.

Se ha reportado que los ionómeros fluyen por un mecanismo conocido como “ion-hopping” [Vanhoorne 1996]. Aunque los agregados iónicos no se disocian a temperaturas superiores a la transición orden-desorden, los iones si que pueden moverse entre agregados, teniendo cada par iónico un tiempo característico en el que está en un agregado y va difundiendo entre los diferentes grupos iónicos. (ver esquema de la Figura 4.62.). En nuestro caso, la sustitución de los átomos de sodio por las laminillas, que no son tan lábiles, estaría obstaculizando el flujo de los iones lo que justificaría el considerable descenso de la viscosidad. Las laminillas, pues, en nuestro caso estarían dificultando la difusión de los pares iónicos entre agregados, lo que se traduce en un incremento de la viscosidad.

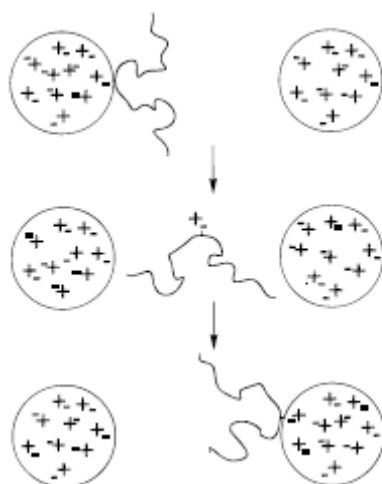


Figura 4.62. Representación esquemática del mecanismo de relajación de los ionómeros “ion-hopping”. Los círculos representan agregados iónicos. El área entre los agregados representa la matriz de PE. La línea curva representa un segmento de cadena de polímero con un par iónico.

En cuanto a los valores de temperatura de reblandecimiento Vicat, no se aprecian efectos significativos de las partículas.

4.4.2. Microestructura

En la Figura 4.63. se muestran los difractogramas de DRX del EMAA y los compuestos.

En el difractograma del EMAA puro se pueden apreciar dos señales anchas con máximos situados en torno a $2\theta = 4.2^\circ$ y $2\theta = 20.7^\circ$. La primera señal se suele asociar a la formación de agregados iónicos y se conoce como “señal iónica”. La segunda tiene su origen en la ordenación de macromoléculas de polietileno y correspondería a la superposición de los planos de difracción (110) y (200) de su fase cristalina [Kutsumizu 2002].

En el difractograma del SURHT, además de las señales del EMAA, se pueden apreciar las señales correspondientes a los planos de difracción (003) y (006) del HT, lo que indicaría que una fracción de las partículas del precursor no sufre cambios estructurales

en el compuesto. No obstante, su intensidad si que se reduce, por lo que si que existiría un cierto grado de exfoliación.

En el difractograma del SURHTDS, se aprecian igualmente las señales del EMAA, pero la señal iónica se ensancha. Dado que la señal del plano de difracción (003) del HTDS aparece en este rango de ángulos, este ensanchamiento podría ser consecuencia de un solapamiento de esta señal con la señal iónica del ionómero. No obstante, aunque aparezca solapada, habría una substancial reducción de su intensidad respecto a la del híbrido puro que nos estaría indicando que hay un alto grado de exfoliación de las partículas en este compuesto.

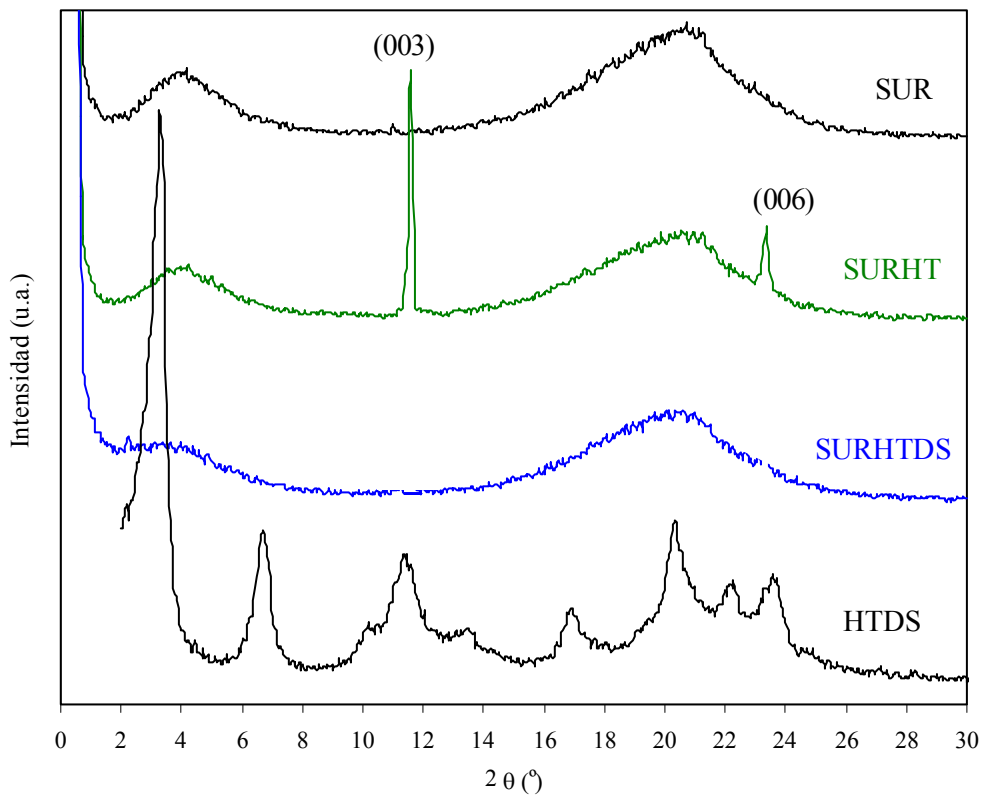


Figura 4.63. Difractogramas DRX de la serie de materiales con EMAA comparados con el híbrido y el precursor.

Las observaciones de TEM nos permitieron observar la morfología de los compuestos formados. El SURHT presentaba una estructura híbrida de partículas exfoliadas y primarias. En la Figura 4.64. a) se puede ver el aspecto general. El compuesto

SURHTDS presentaba un aspecto similar pero también pudimos observar agregados de laminillas, como se puede ver en el detalle de la Figura 4.64.b).

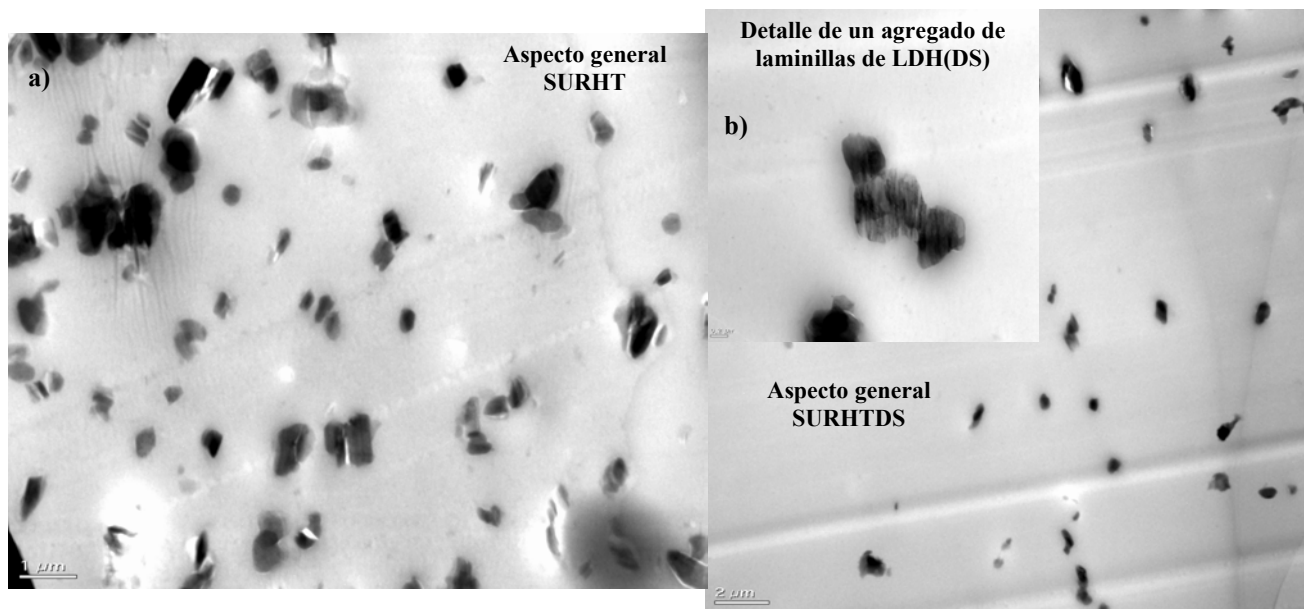


Figura 4.64. Micrografías TEM de los nanocompuestos del ionómero.

Para poder tener más información acerca de la estructura de los compuestos, se estudió el comportamiento térmico por DSC.

Para analizar correctamente los termogramas, hay que tener en cuenta una serie de conceptos relacionados con el comportamiento térmico de los ionómeros que se exponen a continuación.

La curva DSC del primer calentamiento desde temperatura ambiente hasta por encima de los 100°C de un ionómero presenta dos transiciones endotérmicas: la primera situada en torno a 50°C y la segunda en torno a 90°C. Está comúnmente aceptado que esta última transición corresponde a la fusión “primaria” de los cristales de polietileno [Tadano 1989] [Tachino 1993] [Kutsumizu 2000].

La primera transición sigue siendo objeto de estudio. Tadano et al. [Tadano 1989] observaron que esta transición, que desaparecía tras un segundo calentamiento inmediato en el calorímetro, volvía a aparecer si la muestra se mantenía a temperatura ambiente durante un tiempo determinado, recuperándose su intensidad y temperatura del máximo con el tiempo de acondicionamiento. Estos autores justificaron este comportamiento por efecto de los dominios iónicos que, después de desordenarse necesitaban cierto tiempo para irse ordenando hasta recuperar su estructura inicial. La primera endoterma pues, tendría su origen en un movimiento de los agregados iónicos desde un estado ordenado a un estado con un mayor grado de desorden como consecuencia del calentamiento del ionómero. Esta transición fue identificada como “transición orden-desorden” de los agregados iónicos. Estas conclusiones fueron confirmadas por otros estudios posteriores [Hirasawa 1989] [Kutsumizu 2000].

En la Figura 4.60. se presenta un modelo ilustrativo de la transición orden-desorden.

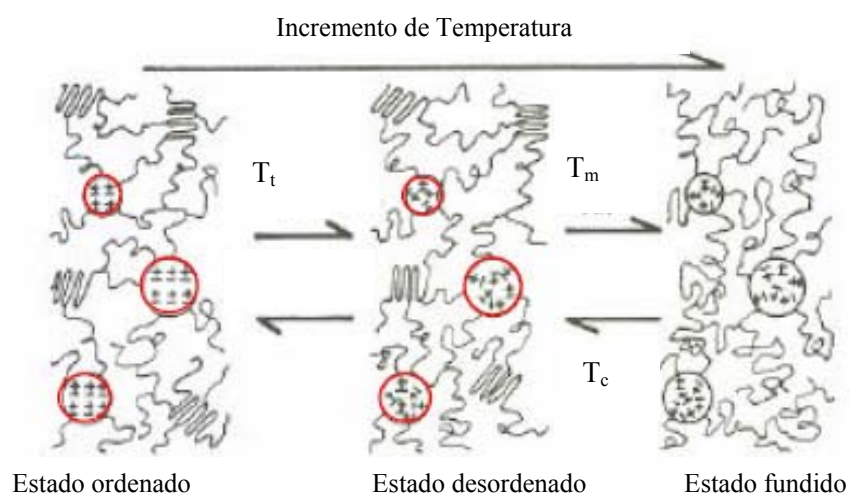


Figura 4.65. Representación simplificada del modelo de transición “orden-desorden” de los clusters iónicos propuesto por Tadano et al.

En la Figura 4.66. se muestran las endotermas correspondientes al primer calentamiento de nuestros materiales. En todos los materiales se pueden apreciar las dos transiciones descritas anteriormente, aunque en los compuestos la temperatura del máximo de la transición orden-desorden se desplaza a valores superiores, principalmente en el SURHTDS (ver valores de la Tabla 4.30.). Asumiendo que esta transición tiene su origen en un desordenamiento de los agregados iónicos, esta variación nos indicaría que

las partículas incrementan la estabilidad de dichos agregados. Este incremento de la estabilidad podría ser consecuencia de la formación de agregados de mayor tamaño por efecto de las laminillas. Así pues, este incremento de temperatura estaría en concordancia con los valores de viscosidad y densidad reportados anteriormente.

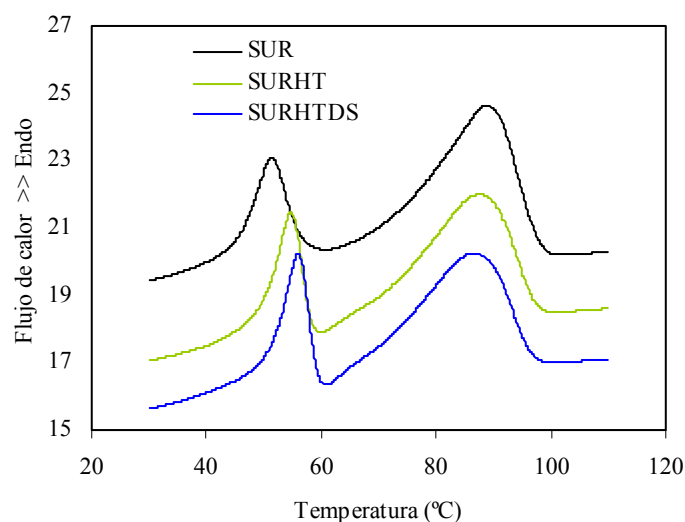


Figura 4.66. Endotermas obtenidas por DSC a partir de la primera fusión del EMAA puro y sus compuestos.

Tabla 4.30. Parámetros de fusión de la serie de materiales con ionómero obtenidos en el primer calentamiento por DSC (10°C/min).

Compuesto	Primera endoterma		Segunda endoterma	
	T_{p1} (°C)	ΔH_{p1} (J/g)	T_{p2} (°C)	ΔH_{p2} (J/g)
SUR	51,3	13,9	88,5	43,4
SURHT	54,7	15,5	87,4	43,8
SURHTDS	56,0	15,3	86,3	43,4

En cuanto a la segunda endoterma, se aprecia un ligero descenso de la temperatura del máximo en los compuestos, lo cual nos indicaría una ligera variación en el ordenamiento de las macromoléculas del PE que podría justificarse por efecto de las laminillas de las partículas, que podrían estar introduciendo un mayor grado de desorden en la matriz.

Se realizaron termogramas variando el tiempo de mantenimiento a temperatura ambiente antes de realizar un segundo calentamiento para poder profundizar en los efectos de las partículas sobre la transición orden-desorden.

En la Figura 4.67. se presentan los termogramas registrados después de mantener las muestras a temperatura ambiente durante diferentes tiempos de reposo.

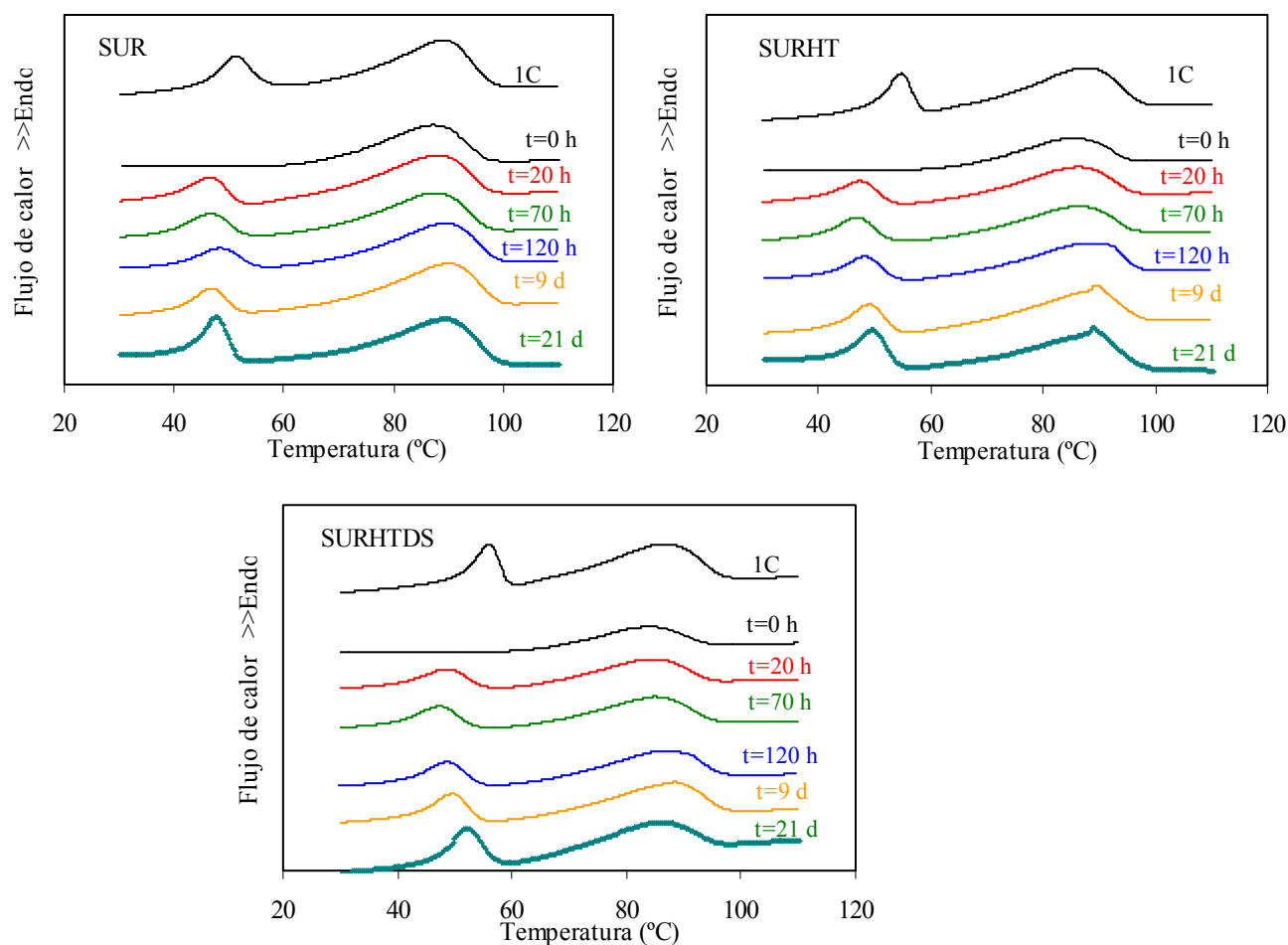


Figura 4.67. Endotermas de fusión del ionómero puro y de los compuestos correspondientes a una primera fusión tras 4 meses de envejecimiento a 23°C y posteriores fusiones inmediatamente seguidas al primer enfriamiento ($t=0$), después de 20 horas, 70 horas, 10 horas, 9 días y 21 días.

Una visión general de las curvas anteriores nos muestra como, para todos los materiales, una primera fusión después de que el material haya estado durante 4 meses a temperatura ambiente, presenta dos endotermas. Un segundo calentamiento ($t=0$), sólo da lugar a la segunda endoterma. Después de 20 horas de envejecimiento la primera

endoterma aparece de nuevo y a medida que aumenta dicho tiempo se va desplazando a mayores temperaturas al tiempo que se incrementa su entalpía.

Si se representa la evolución de la temperatura del máximo de la transición “orden-desorden” con el tiempo de envejecimiento, se puede ver como las partículas contribuyen a que esta endoterma recupere de forma más rápida la temperatura del máximo (ver Figura 4.68.)

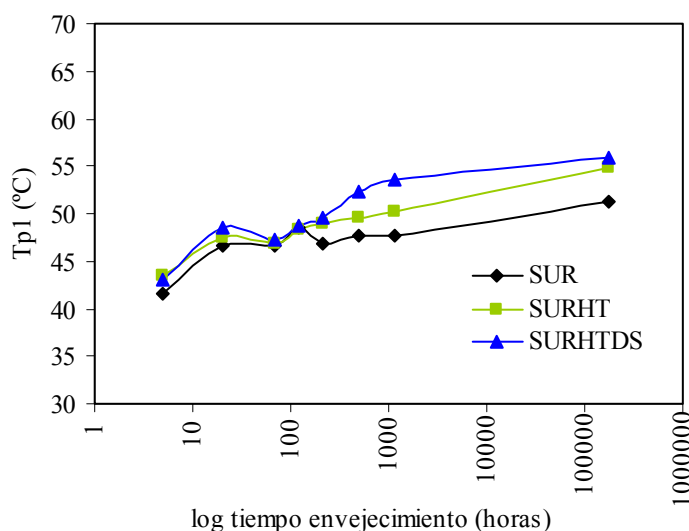


Figura 4.68. Evolución de la temperatura del máximo de la primera endoterma de fusión del EMAA puro y sus compuestos obtenida para un primer calentamiento inicial y posteriores calentamientos después de envejecimiento a 20, 70, 120, 216, 504 y 1152 horas a temperatura ambiente.

Estos resultados indican pues, como las partículas contribuyen a que los agregados iónicos sean más estables, es decir, sea necesaria más temperatura para que ocurra la transición “orden-desorden” y al tiempo que la recuperación de la estructura iónica “ordenada” sea más rápida.

4.4.3. Propiedades a tracción

En primer lugar se presentan las curvas representativas de tensión-deformación de los materiales ensayados a la velocidad de 10 mm (Figura 4.69.) y a continuación una tabla con los resultados medios de los parámetros obtenidos (Tabla 4.31.)

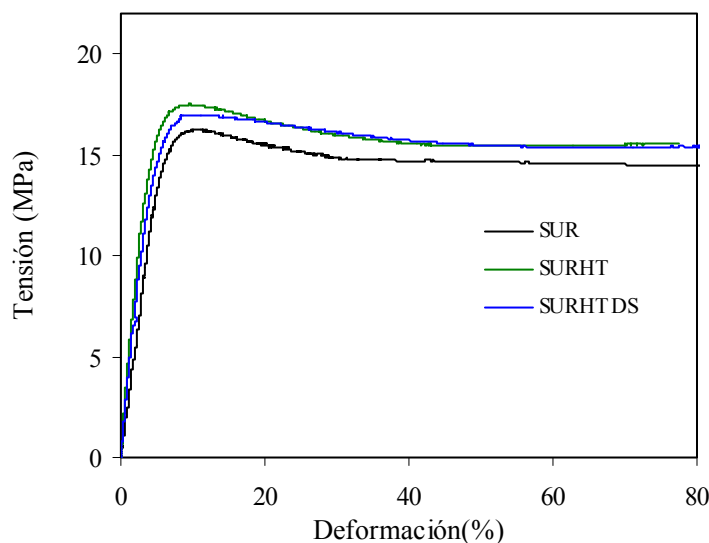


Figura 4.69. Curvas de tracción para la serie de materiales de EMAA ensayados a una velocidad de 10 mm/min.

Tabla 4.31. Módulo de Young (E), resistencia máxima a la tracción (σ_{max}), resistencia en el cuello (σ_{cuello}) y deformación en le máximo de tracción (ϵ_{max}) de la serie de materiales del ionómero.

Material	E (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_{cuello} (MPa)	ϵ_{max} (%)
SUR	350 (49)	16.7 (1.3)	14.1 (1.3)	9.4 (1.1)
SURHT	450 (33)	18.6 (1.2)	16.1 (0.7)	9.6 (0.6)
SURHTDS	399 (39)	17.5 (0.5)	15.6 (0.8)	9.8 (0.8)

Tal como se desprende de los valores presentados en la Tabla 4.31. las partículas ejercen un efecto considerable en la rigidez del ionómero, ya que se incrementan los valores del módulo de Young, principalmente en el SURHT. A este incremento del módulo podrían estar contribuyendo, por una parte, la mayor rigidez de las partículas

respecto a la matriz y por otra la formación de agregados iónicos más rígidos por efecto de la alta interacción de los grupos iónicos del ionómero con las laminillas.

La resistencia máxima a la tracción de los compuestos resultó también superior al EMAA puro, lo que confirmaría un alto grado de interacción entre las laminillas del LDH y el ionómero que estaría permitiendo una eficaz transmisión de esfuerzos. Así pues, las grandes fuerzas de atracción entre los grupos iónicos y las laminillas serían las responsables de este incremento de la resistencia.

Es destacable también la mayor resistencia de los compuestos al formarse el cuello, por lo que las laminillas podrían estar dificultando el deslizamiento de las cadenas poliméricas ofreciéndose una mayor resistencia a dicho deslizamiento en la zona de deformación plástica. Esto podría ser consecuencia de la propia presencia de las laminillas como impurezas y de la formación de agregados iónicos más rígidos que dificulten el movimiento de las macromoléculas.

4.4.4. Análisis mecánico-dinámico

Medidas isotérmicas

En la tabla 4.32. se presentan valores representativos de la respuesta mecánica del material bajo condiciones de deformación dinámica a temperatura constante obtenidos tanto por deformación de flexión por tres puntos como bajo deformación de cizalla.

Tabla 4.32. Parámetros mecánico-dinámicos obtenidos por DMA bajo deformación de flexión y cizalla, a 1 Hz, a $23\pm 2^\circ\text{C}$.

Material	Deformación flexión		Deformación cizalla	
	E' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	Tan δ
SUR	293(41)	0.1074 (0.003)	205 (12)	0.0889 (0.005)
SURHT	307 (9)	0.0835 (0.003)	208 (6)	0.0885 (0.005)
SURHTDS	392 (19)	0.0745 (0.004)	227 (5)	0.0800 (0.005)

Tal como se desprende de dicha tabla, las partículas contribuyeron, de forma general, a un incremento del módulo de almacenamiento y un descenso del factor de pérdidas, siendo estos efectos más acusados para el híbrido.

El incremento del módulo podría ser consecuencia por una parte de la incorporación de las partículas, de mayor rigidez de la matriz y por otra de la formación de agregados iónicos más inmovilizados por efecto de las laminillas actuando como contrapones.

La disminución del factor de pérdidas viscoelásticas estaría indicando un cierto grado de interacción de las partículas con la matriz. El diferente comportamiento de las partículas del híbrido respecto a las del precursor sería consecuencia del mayor grado de exfoliación de las primeras, lo cual estaría contribuyendo a una mayor superficie de contacto y por tanto mayor restricción a la movilidad de la matriz.

Medidas dinámicas

En la Figura 4.70. se presenta la evolución del módulo de almacenamiento y del factor de pérdidas medido bajo deformación de flexión. En la curva del factor de pérdidas se aprecian dos relajaciones predominantes en torno a -120°C (relajación γ) y entorno a -20°C (relajación β). La relajación γ se atribuye a movimiento molecular local de pequeños segmentos en la fase amorfa [Tadano 1989] [Tachino 1993] [Kutsumizu 2000] y se podría relacionar con la transición vítrea del PE. La relajación β se adscribiría a movimientos micro-Brownianos de segmentos de cadenas largas que contienen grupos iónicos asociados en la región amorfa.

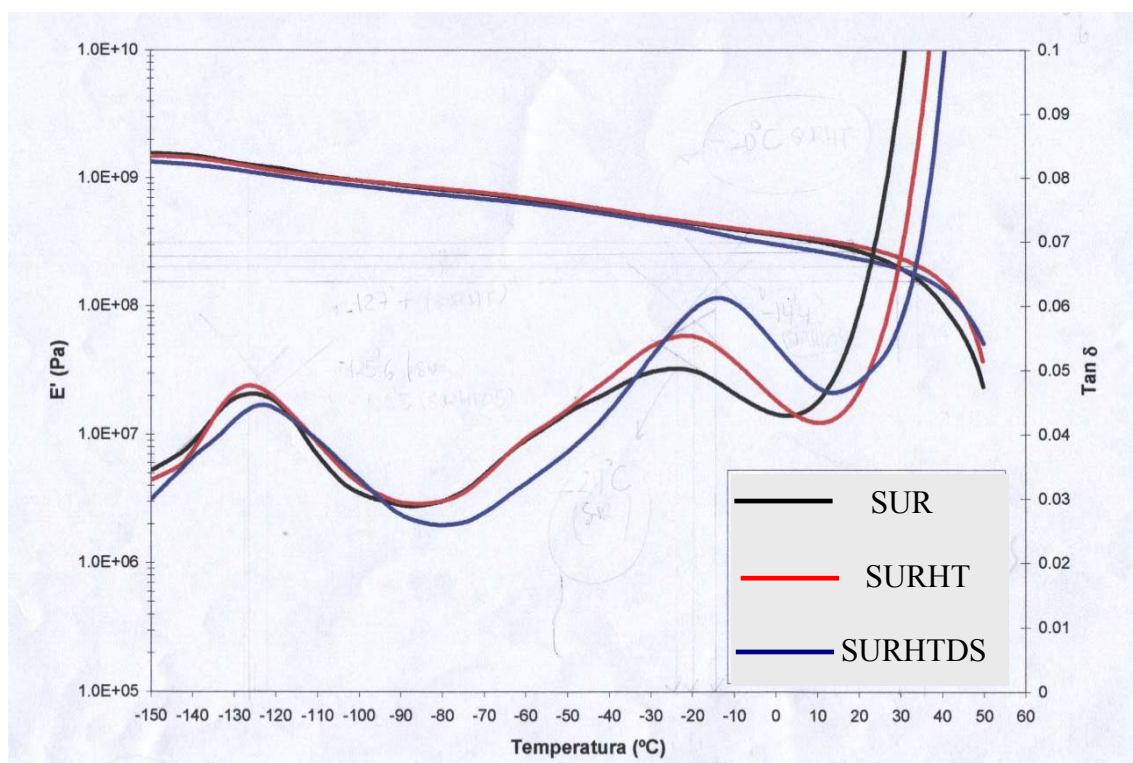


Figura 4.70. Evolución del módulo de almacenamiento (E') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) para la serie de materiales con EMAA sometidos a deformación de flexión, a 1 Hz.

Las partículas ejercieron diferentes efectos sobre la primera relajación en función de su composición. Así, mientras que en el SURHT se adelantó esta transición, en el SURHTDS esta transición se desplazó a mayor temperatura (ver valores Tabla 4.33.). Asumiendo que esta relajación es la correspondiente a la transición vítrea de la fase

amorfa, esto nos indicaría que el precursor contribuye a la formación de una fase amorfa con mayor movilidad molecular mientras que el híbrido restringiría en mayor grado el movimiento de las unidades de PE.

El máximo de la segunda relajación (relajación β) se desplazó a temperaturas superiores y se incremento su intensidad por efecto de las partículas, siendo este efecto más acusado para el híbrido. Asumiendo que esta relajación estaría asociada a movimientos en las proximidades de los clusters iónicos, el acusado incremento de temperatura nos estaría indicando que estas las partículas contribuyen a aumentar la estabilidad de dichos clusters, lo que searía en concordancia con los valores de temperatura de reblandecimiento y temperaturas de “transición orden-desorden” obtenidas por DSC.

Tabla 4.33. Temperaturas de los máximos de las transiciones γ y β obtenidas a partir de las curvas del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura con los materiales ionoméricos sometidos a deformación de flexión a 1 Hz de frecuencia.

Transición	SUR	SURHT	SURHTDS
T_{γ} (°C)	-125.6	-127.7	-122.5
T_{β} (°C)	-24.0	-20.0	-14.4

Las Figuras 4.71. y 4.72. muestran la evolución de la respuesta mecánico-dinámica bajo deformación de cizalla en función de la temperatura a las frecuencias de 1 y 10 Hz para la serie de materiales con EMAA.

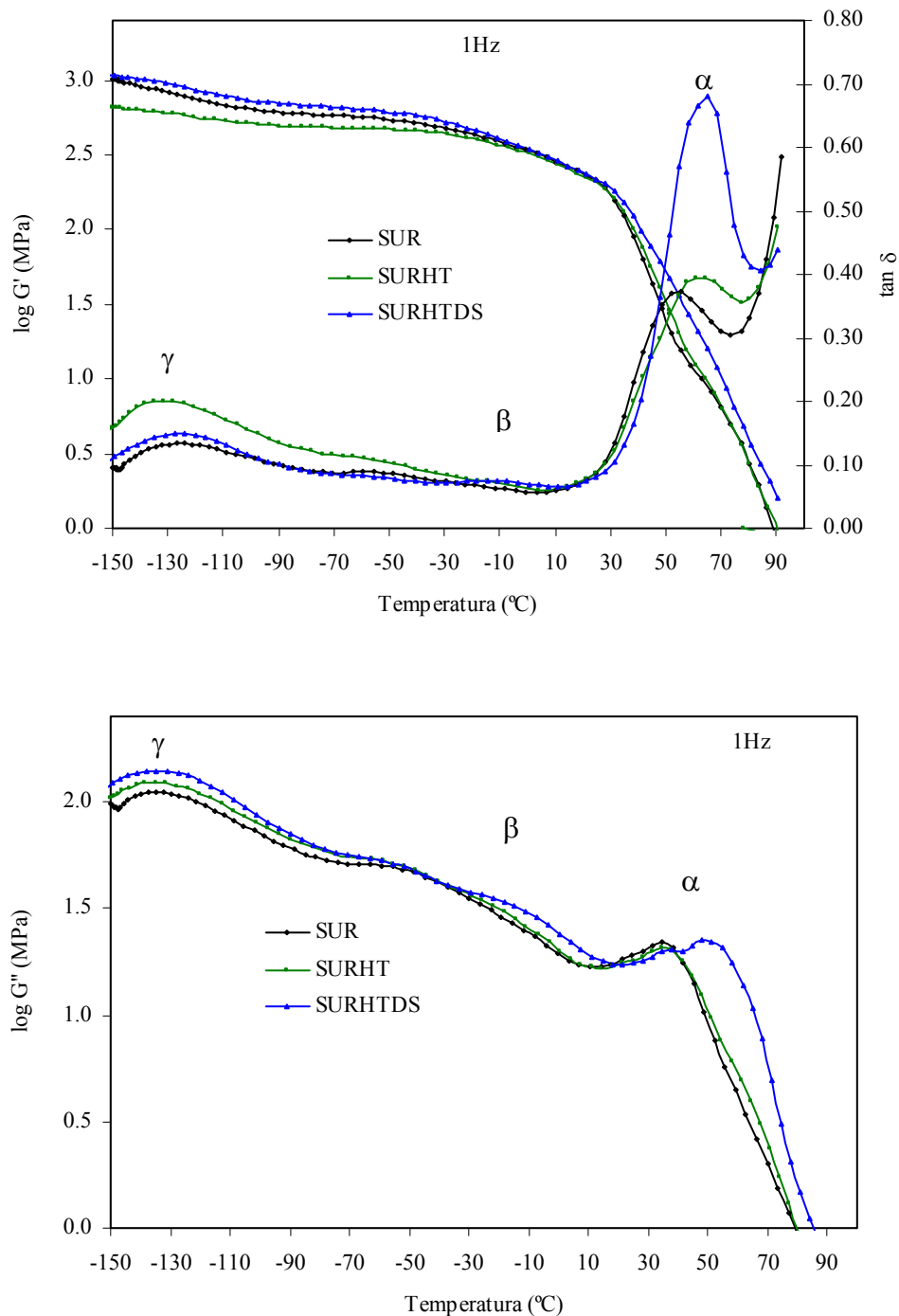


Figura 4.71. Evolución de la respuesta viscoelástica de los materiales con EMAA en función de la temperatura a 1 Hz. a) variación del módulo de almacenamiento ($\log G'$) y del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$); b) variación del módulo de pérdidas ($\log G''$).

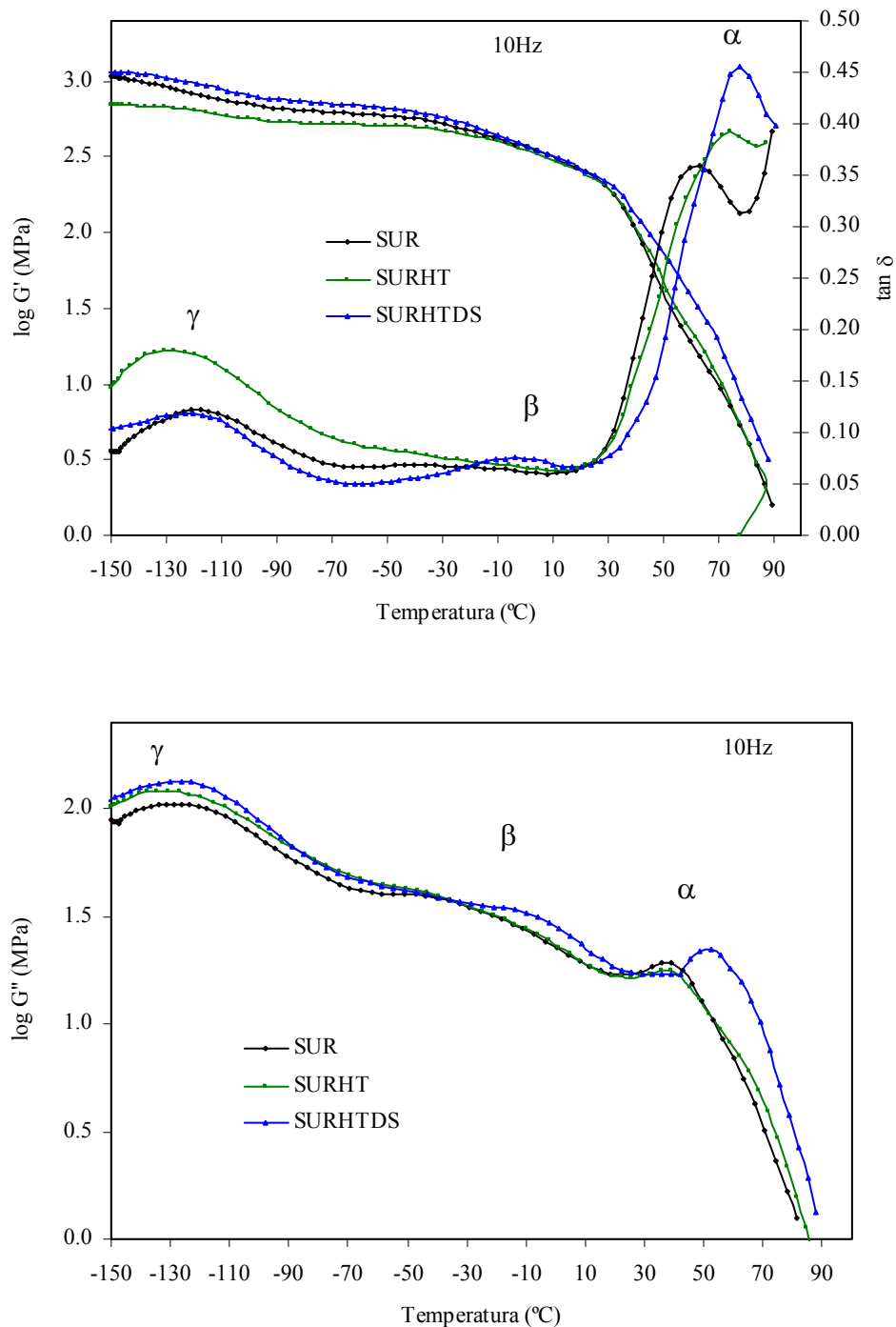


Figura 4.72. Evolución de la respuesta viscoelástica de los materiales con EMAA en función de la temperatura a 10 Hz. a) variación del módulo de almacenamiento ($\log G'$) y del factor de pérdidas viscoelásticas ($\tan \delta$); b) variación del módulo de pérdidas ($\log G''$)

Respecto a la evaluación del módulo de almacenamiento, para todo el rango de temperaturas estudiadas el SURHTDS presenta valores superiores, manteniéndose esta superioridad a todas las frecuencias estudiadas. El SURHT se mantiene por debajo del

SUR para temperaturas inferiores a 30°C, mientras que a mayores temperaturas se iguala e incluso supera el valor del EMAA. Estos resultados estarían en concordancia con la evolución del módulo de almacenamiento bajo deformación de flexión.

Por otra parte, al igual que para las medidas de deformación de flexión, tanto en las curvas de la evolución de la $\tan \delta$ como en la de la evolución del módulo de pérdidas se pueden apreciar claramente dos relajaciones en torno situadas en torno a -120 °C (γ) y en torno a 60°C (α). También se puede apreciar, aunque no tan claramente la relajación β en torno a -10°C.

Tal como se comenta anteriormente, la relajación γ estaría relacionada con movimientos moleculares locales de pequeños segmentos de cadenas en la fase amorfa. La relajación α se adscribe a la transición vítrea de los clusters iónicos (aunque existen controversias en función de la interpretación de la primera endoterma descrita en los resultados de DSC) mientras que la relajación β correspondía a movimientos de cadenas ramificadas de polietileno amorfo que contienen pequeños grupos iónicos disociados.

Respecto a la transición γ se observan únicamente ligeras diferencias en cuanto al máximo de la transición, desplazándose, respecto a la posición del EMAA, a temperaturas superiores para el compuesto del EMAA con el HTDS y a temperaturas inferiores cuando de incorpora el HT, en concordancia con las medidas de flexión.

Por otra parte, en cuanto a la transición α , ésta se ve claramente modificada por efecto de las partículas inorgánicas. De las curvas de $\tan \delta$ se desprende que se desplaza a temperaturas superiores en los compuestos, siendo este efecto más acusado en el SURHTDS. Este efecto se observa igualmente en las curvas del módulo de pérdidas.

En conclusión, el alto grado de interacción de las laminillas con los grupos iónicos del ionómero conduce a importantes cambios de comportamiento mecánico-dinámico de los compuestos, que presentan mayor módulo de almacenamiento y menor factor de pérdidas viscoelásticas que el EMAA puro. Al incrementarse el grado de exfoliación dichos cambios se acentúan.

4.4.5. Estabilidad térmica y combustibilidad

4.4.5.1. Análisis termogravimétrico

En este apartado se presentan los resultados referentes a la influencia de las partículas en la degradación térmica del ionómero EMAA y en su comportamiento frente a la llama.

En la Figura 4.73. se presentan las curvas obtenidas a partir de la degradación termooxidativa en aire.

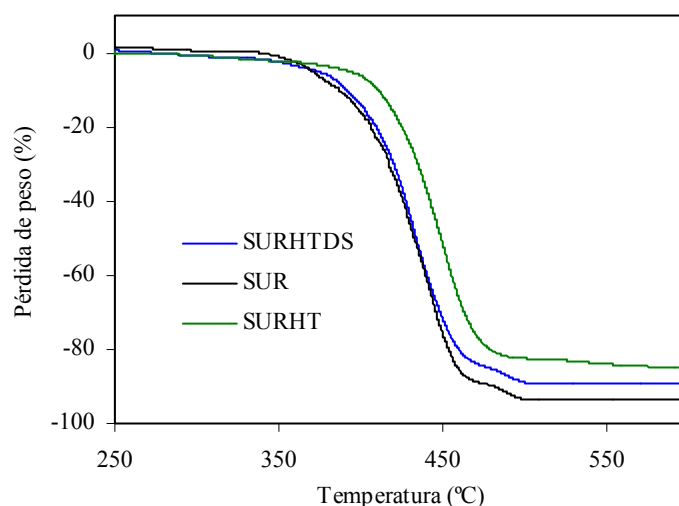


Figura 4.73. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura para el polipropileno puro y sus compuestos en atmósfera de aire.

Tal como se puede ver en esta figura, la pérdida de peso ocurre en una sola etapa que presenta un máximo en torno a 440°C. El inicio de la degradación termooxidativa se retrasada por la presencia de los hidróxidos dobles laminares, principalmente para el LDH. En la Tabla 4.34. se presentan los resultados cuantitativos relativos a este fenómeno, las temperaturas a las cuales se ha degradado un 10 y un 50% del material ($T_{10\%}$ y $T_{50\%}$ respectivamente), el máximo del pico principal en la curva de la derivada y la fracción de material no volátil presente a 700°C.

Tal como se comentaba anteriormente, la pérdida de un 10% de peso que sería indicativa del inicio de la degradación, ocurre a temperaturas más altas para los compuestos que para el ionómero puro, lo que significa que la estabilidad térmica en aire se ve mejorada por la presencia de los hidróxidos dobles laminares. Así, para un pérdida del 50% la presencia de LDH sin modificar hace que se retrase la degradación termooxidativa 16 °C mientras que el LDH híbrido no tiene ningún efecto.

Tabla 4.34. Resultados de los análisis de degradación térmica y combustibilidad

Material	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{maxDTGA} (°C)	Residuo_{700°C} (%p/p)	LOI (%O₂)	TFBD (s)
SUR	386	432	434	7.0	20,5	10
SURHT	410	448	454	14.0	20,5	27
SURHTDS	391	433	446	11.0	20,2	22

4.4.5.2. Comportamiento frente a la llama

En lo referente a los efectos de las partículas como retardantes de llama, tal como se desprende de la Tabla 4.34., la incorporación de las partículas laminares no parece afectar al índice de oxígeno, que presenta valores muy similares para los compuestos y el polímero puro, sin embargo si que hace incrementar muy considerablemente el tiempo que transcurre desde que se aplica la llama al material hasta que comienza a gotear el material ardiendo.

Los resultados mostrados anteriormente indican que la incorporación de los hidróxidos laminares en el seno del ionómero, al igual que ocurría con el PE y con el PP, provoca un incremento considerablemente el tiempo de goteo. Este comportamiento se podría explicar a partir de los cambios reológicos observados en estos compuestos.

Capítulo 5. Conclusiones

Se ha modificado y caracterizado un LDH (hidrotalcita) por distintos procedimientos y se han preparado y caracterizado sus nanocompuestos con diferentes poliolefinas, por el método de mezclado en fundido, presentando dichos nanocompuestos sensibles diferencias en las propiedades y estructura con respecto a los polímeros puros, así como a los “microcompuestos” preparados a partir del LDH no modificado.

En relación con el hidróxido doble laminar, se obtuvo con éxito un LDH híbrido consistente en hidrotalcita modificada con el anión dodecilsulfato en su espacio interlaminar, mediante tres de las cuatro rutas estudiadas: reconstitución directa, reconstitución en dos pasos e intercambio iónico en dos pasos. El intercambio del anión carbonato por dodecilsulfato se logró en mayor grado por la ruta de “intercambio en dos pasos” que por “reconstitución en dos pasos” y que por “reconstitución directa”. La formación del híbrido conlleva un incremento del espaciado interlaminar, que pasa de 7.7 Å a 30 Å aproximadamente. Dicha expansión conduce, en consecuencia, a una reducción de la densidad de la partícula, que pasa de 2.1 g/cm³ a 1.5 g/cm³, aproximadamente. Por las rutas de “reconstitución en dos pasos” e “intercambio en dos pasos” se obtiene el híbrido con ausencia de óxidos. La primera de ellas conduce a la total reconstitución de los óxidos de la calcinación en forma de hidróxidos laminares, a diferencia del híbrido obtenido por “reconstitución directa”. Además, el híbrido obtenido por “reconstitución en dos pasos” presenta la mayor estabilidad termooxidativa, incluso en comparación con el híbrido obtenido por “intercambio en dos pasos”. Todo ello le hace más idóneo para su empleo en nanocompuestos.

La incorporación de las partículas de LDH ejerce diferente influencia sobre la fluidez de las poliolefinas. Mientras que sobre el polipropileno no parece tener una influencia significativa, sí lo hace en el polietileno. El índice de fluidez de los nanocompuestos de HDPE y, especialmente de EMAA, resultó notablemente reducido con respecto a los polímeros y a los “microcompuestos”. Las fuerzas de interacción entre las laminillas del LDH y los grupos iónicos del EMAA serían las responsables de esta mayor influencia en la reología.

En los nanocompuestos preparados las partículas se encuentran distribuidas uniformemente. Permanecen algunos agregados cristalinos (tactoides) coexistiendo con

laminillas individuales o grupos de unas pocas laminillas exfoliadas. En general, el empleo de compatibilizantes favorece la dispersión del LDH.

Las partículas de LDH indujeron en el PP la formación de una mayor fracción de fase β . El porcentaje de cristalinidad en los nanocompuestos resultó ligeramente superior al del PP puro y al del “microcompuesto”. En el HDPE, la presencia de las partículas ocasionó una ligera reducción del grado de cristalinidad con ligero incremento del espesor lamelar.

El análisis de la cristalización no isotérmica de los compuestos de polipropileno indica que, durante el enfriamiento desde el estado fundido, las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino se incrementan con respecto al polímero puro, y se forman poblaciones cristalinas más homogéneas en tamaño. La incorporación de SEBS-g-MAH no afecta a las propiedades térmicas, y si lo hace el PP-g-MAH por su propia naturaleza e inferior masa molecular que el PP de referencia.

El módulo de almacenamiento (E') de los nanocompuestos resultó superior al de los polímeros puros, mientras que el factor de pérdidas viscoelásticas disminuyó por efecto de las partículas de LDH, principalmente en los compuestos de EMAA con el LDH. En los nanocompuestos de EMAA las laminillas de LDH contribuyen a la formación de agregados iónicos más estables térmicamente. Las temperaturas de las transiciones β y α se desplazan a valores más altos.

El módulo de Young y la resistencia a la tracción de los nanocompuestos aumenta con respecto a las poliolefinas puras. En los nanocompuestos de polietileno, el empleo de EMAA como compatibilizante contribuye a mejorar las propiedades mecánicas. En los de PP, el SEBS-g-MAH se muestra globalmente más eficaz que el PP-g-MAH, pues hace incrementar simultáneamente la resistencia a la tracción y la ductilidad del material. En los nanocompuestos de EMAA, las partículas de LDH provocan un marcado incremento del módulo de Young y de la resistencia a la tracción, sin detrimento acusado de la ductilidad.

Las pruebas preliminares realizadas indican una mejora en el comportamiento frente al fuego de los nanocompuestos respecto a los polímeros puros. Este es un importante aspecto que debe ser estudiado con profundidad puesto que permite aventurar una aplicación eficaz de estos materiales en el campo de la ignifugación de plásticos.

Líneas Futuras de investigación

En cuanto a la modificación y preparación de LDHs híbridos, se debería profundizar en el estudio de la incorporación de otros aniones con diferentes características químicas que los hagan más compatibles con los polímeros a mezclar y que puedan tener otras funciones como puedan ser las de ignífugante, absorción de rayos ultravioleta, etc. Igualmente se podría estudiar la utilización de LDHs con diferente relación de cationes así como de su naturaleza que permita una mejor dispersión de las laminillas en el polímero.

Respecto a los materiales compuestos, se debería analizar con mayor profundidad el comportamiento reológico, ya que, como se ha visto, se observan importantes cambios en las poliolefinas de etileno. Otro aspecto a optimizar sería la concentración y tipo de compatibilizantes a usar, así como las condiciones del mezclado en fundido que permitan una mejor dispersión de las laminillas en la matriz así como una mejora de las interacciones partícula-matriz.

Otra posible línea de investigación es estudiar las aplicaciones de estas partículas en polímeros en aplicaciones en filmes, sobretodo, cara a reducir la permeabilidad de los polímeros sin sacrificar su transparencia.

Por último, y tal como se avanza en las conclusiones, sería interesante analizar el comportamiento al fuego de nanocompuestos preparados con estas partículas estudiando dicho comportamiento en un amplio rango de concentraciones.

Capítulo 6. Bibliografía

- [**Alberola 1990**] Alberola, N., Cavaille, J.E.; Perez, J.
Mechanical Spectrometry of Alpha Relaxations of High Density Polyethylene.
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 28, 569-586 (1990)
- [**Alberola 1992**] Alberola, N., Cavaille, J.E.; Perez, J.
Mechanical γ and β relaxations in polyethylene-I. Glass Transitions in Polyethylene.
European Polymer Journal, 28, 8, 935-948 (1992)
- [**Alexandre 2002**] Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J.M.; Jérôme, R.
Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties.
Polymer, 43, 2123-2132 (2002)
- [**Almanza 2005**] Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Chernev, B.; de Saja, J.A.; Zipper, P.
Comparative study on the lamellar structure of polyethylene foams.
European Polymer Journal, 41, 559-609 (2005)
- [**Alonso 1997**] Alonso, M., Velasco, J.I., de Saja, J.A.
Constrained crystallization and activity of filler in surface modified talc polypropylene composites.
European Polymer Journal, 33, 255-262 (1997).
- [**Arencón 2003**] Arencón, D.
Efectos de la incorporación de polietilentereftalato sobre la estructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos polipropileno-vidrio.
Tesis doctoral presentada en la Universidad Politécnica de Catalunya. Febrero de 2003.
- [**Arencón 2004**] Arencón, D.; Velasco, J.I.; Rodríguez-Pérez, M.A.; de Saja, J.A.
Poly(propylene)/Poly(Ethylene Terephthalate-co-Isophthalate)Blends and Glass Bead Filled Composites: Microstructure and Thermomechanical Properties.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, 1841-1852 (2004).
- [**ASTM 1990**] American Society for Testing and Materials
Standard test method for flow rates of thermoplastic by extrusion plastometer
ASTM D-1238. 1990, Philadelphia, USA
- [**ASTM 1995**] American Society for Testing and Materials
Standard test Method for Tensile Properties of Plastics
ASTM D638-96. 1995, Philadelphia, USA.

[Barham 1993]

Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Structure and Properties of Polymers, Vol.12.

Ed. by E. J. Thomas. Weinheim, VCH 1993

[Bharadwaj 2001] Bharadwaj RK.

Modeling the barrier properties of polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 1989–1992 (2001).

[Biswas 2001] Biswas M, Sinha Ray S

Recent progress in synthesis and evaluation of polymer–montmorillonite nanocomposites.

Advanced Polymer Science, 155, 167–221 (2001).

[Bohem 1977] Bohem, H.P.; Steintle, J.; Vieweger, C.

Angewandte Chemie, International Edition England, 16, 265 (1977).

[Bourbigot 2000] Bourbigot S, LeBras M, Dabrowski F, Gilman JW, Kashiwagi T.

PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. *Fire Materials*, 24, 201–208 (2000)

[CEP 2004] Centro español de plásticos

El sector de los plásticos. Estadísticas, situación, perspectivas. Edición 2004

[Crepaldi 2000] Crepaldi, E.L. Pavan, P.C.; Valim, J.B.

Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides

Journal of Brazilian Chemical Society, 11, 1, 64-70 (2000).

[Crepaldi 2002] Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Tronto, J; Valim, J.B.

Chemical, structural and thermal properties of Zn(II)-Cr(III) layered double hydroxides intercalated with sulphated and sulfonated surfactants

Journal of Colloid and Interface Science, 248, 429-442 (2002).

[Chen 2003] Chen, W.; Qu, B.

Structural Characteristics and Thermal Properties of PE-g-MA/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites Synthesized by Solution Intercalation.

Chemistry of Materials. 15, 3208-3213 (2003)

[Chen 2004 a] Chen, W.; Feng, L.; Qu, B.

In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties.

Solid State Communications, 130, 259-263 (2004).

[Chen 2004 b] Chen, W.; Feng, L.; Qu, B.

Preparation of Nanocomposites by Exfoliation of ZnAl Layered Double Hydroxides in Nonpolar LLDPE solution.

Chemistry of Materials. 16, 368-370 (2003)

[Chen 2005] Chen, W.; Qu, B.

Enhanced thermal and mechanical properties of poly(methyl acrylate)/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites formed by in situ polymerisation.

Polymer Degradation and Stability, 90, 1, 162-166 (2005).

[Cheng 1995] Cheung MK, Chan D.

Mechanical and rheological properties of PET/PP blends

Polymer International 43, 281-287 (1997).

[Chiu 2004] Chiu, F-C.; Lai, A-M.; Chen, J.W.; Chu, P-H.

Combined effects of Clay Modifications and Compatibilizers on the Formation and Physical Properties of Melt-Mixed Polypropylene/Clay Nanocomposites.

Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42, 4139-4150 (2000).

[Cho 1999] Cho K, Li F, Choi J.

Crystallization and melting behavior of PP and maleated-PP blends

Polymer 40 (1999), 1719-1729.

[Costa 2005] Costa, F.R.; Abdel-Goad, M.; Wagenknecht, U.; Heinrinch, G.

Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization.

Polymer, 46, 4447-4453 (2005).

[Dabrowski, 1999] Dabrowski F, Bras M Le, Bourbigot S, Gilman JW, Kashiwagi T

PA-6 montmorillonite nanocomposite in intumescent fire retarded EVA.

Proceedings of the Eurofillers'99, Lyon-Villeurbanne, France; 6-9 September 1999.

[Denac 2004] Denac, M.; Musil, V.; Ranogajec, F. y Smit, I.

Influence of Talc and SEBS-g-MA on PP/SEBS-g-MA/Talc composites under gamma irradiation sterilization conditions

Macromolecular Symnposia, 217, 401-412 (2004).

[Denac 2005] Denac, M.; Musil y Smit, I.

Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MAH) composites. Part 2. Mechanical properties.

Composites. Part A: applied science and manufacturing, 36, 1282-1290 (2005).

[Dimotakis 1990] Dimotakis, E.D.; Pinnavaia, T.J.

New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives

Inorganic Chemistry, 29 (13), 2393-2394 (1990)

[Dobrev-Veleva 1993] Dobrev-Veleva, A.; Gutzow, I.

Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. I. Theory

Journal of Non Crystalline Solids 162, 13-25 (1993).

[Drezdon 1988] Drezdon, M.A.

Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors

Inorganic Chemistry, 27, 4628-4632 (1988).

[Drits 2001] Drits, V.A.; Bookin, A.S.

Crystal structure and X-ray identification of layered double hydroxides

En Layered Double Hydroxides: Present and Future. Rives, V. (editor) 2001, Nova Science Publishers.

[Duvall 1994] Duvall J, Sellitti C, Myers C, Hiltner A, Baer E.

Interfacial effects produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers

Journal of Applied Polymer Science 52 (1994), 207-216.

[Dupin 2004] Dupin, J.C.; Martinez, H.; Guimon, C.; Dumitriu, E.; Fechete, I.

Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization

Applied Clay Science, 27, 95-106 (2004).

[Eisenberg 1990] Eisenberg, A.; Rinaudo, M.

Polyelectrolytes and Ionomers

Polymer Bulletin, 24, 671 (1990).

[Eisenberg 1998] Eisenberg, A.; Kim, J-S.

Introduction to Ionomers.

John Wiley & Sons, Inc. New York, (1998).

[Fischer 2003] Fischer, H.

Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications

Materials Science and Engineering C, vol.23, 763-772 (2003).

[Giannelis 1996] Giannelis EP.

Polymer layered silicate nanocomposites.

Advanced Materials, vol. 8; 29–35.

[Giannelis 1998] Giannelis EP.

Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications.

Applied Organometallic Chemistry, 12, 675–80 (1998).

[Giannelis 1999] Giannelis EP, Krishnamoorti R, Manias E.

Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes.

Advanced Polymer Science, vol. 138, p.107–47.

[Gilman 1997] Gilman JW, Kashiwagi T, Lichtenhan JD.

Flammability studies of polymer-layered silicate nanocomposites.

SAMPE Journal, 33, 40–45 (1997).

[Gilman 1999] Gilman JW.

Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites.

Applied Clay Science, 15, 31–49 (1999).

[Gilman 2000] Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH.

Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Propylene and polystyrene nanocomposites.

Chemistry of Materials, 12, 1866–1873 (2000).

[Gopakumar 2002] Gopakumar, T.G.; Lee, J.A.; Kontopoulou, M.; Parent, J.S.

Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites.

Polymer, 43, 5483-5491 (2002).

[Hay 2000] Hay, N.J.; Shaw S. J.

A Review of Nanocomposites 2000

University of Surrey, UK. <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>

[Hellerich 1989] Hellerich, W; Harsh, G.; Haenle, S.

Guía de los materiales plásticos. Propiedades, ensayos, parámetros. Hanser Editorial: Barcelona.

[Hibino 1998] Hibino, T.; Tsunashima, A.

Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: gradual segregation of aluminium from the structure

Chemistry of Materials, 10, 4055-4061 (1998).

[Hirasawa 1989] Hirasawa, E.; Yamamoto, H.; Tadano, K.; Yano, S.

Formation of Ionic Crystallites and Its Effect on the Modulus of Ethylene Ionomers
Macromolecules, 22, 2776-2780. (1989)

[Huseh 2003 a] Hsueh, H.-B.; Chen, C-Y.

Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites.
Polymer 44, 1151-1161 (2003).

[Huseh 2003 b] Hsueh, H.-B.; Chen, C-Y.

Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites.
Polymer 44, 5275-5283 (2003).

[Jančář 1991] Jančář J.

Dynamic moduli of CaCO₃ and Mg(OH)₂ filled polypropylene
Journal of Materials Science **26** (1991), 4123-4129.

[Jaynes 1996] Jaynes, W.F. and Vance, G.F.

Soil Science Society of America Journal, 60, 1742 (1996).

[Jeziorny 1978] Jeziorny, A.

Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC
Polymer, vol. 19, 1142-1144 (1978)

[Kerch 1990] Kerch, G.M. and Irgen L.A.

Non-isothermal crystallization kinetics of filled blends of polypropylene and low density polyethylene
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 36, 129-135 (1990)

[Kloprogge 1999] Kloprogge, J.T. and Frost, R.L.

Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrated calcites
Journal of Solid State Chemistry, 146, 506-515 (1999).

[Kloprogge 2001] Kloprogge, J.T.; Frost, R.L.

Infrared and Raman Spectroscopic studies of layered double hydroxides (LDHs)
En Layered Double Hydroxides: Present and Future. Rives, V. (editor) 1995, Nova Science Publishers.

[Kojima 1993] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Fukushima Y, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O.

Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid.
Materials Research, 8, 1179-1184 (1993).

- [Kuo 2003]** Kuo, S-W.; Huang, W.J.; Huang, S-B.; Kao, H.C.; Chang, F.C.
Syntheses and characterizations of in situ blended metallocene polyethylene/clay nanocomposites.
Polymer 44, 7709-7719 (2003).
- [Kutsumizu 2000]** Kutsumizu, S.; Tadano, K., Matsuda, Y.; Goto, M.; Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S.
Investigation of Microphase Separation and Thermal Properties of Noncrystalline Ethylene Ionomers. 2. IR, DSC, and Dielectric Characterization
Macromolecules, 33, 9044-9053. (2000)
- [Kutsumizo 2002]** Kutshumizo, S.; Goto, M.; Yano, S.; Schlick, S.
Structure and Dynamics of Ionic Aggregates in Ethylene Ionomers and their effect on Polymer Dynamics: A Study by Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Spin Resonance Spectroscopy.
Macromolecules, 35, 6298-6305 (2002).
- [LeBaron, 1999]** LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ.
Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview.
Applied Clay Science, 15, 11–29 (1999).
- [Leroux 2001]** Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauvière, S.; Forazo, C.; Besse, J-P.
Delamination and restacking of layered double hydroxides
Journal of Materials Chemistry, 11, 105-112 (2001).
- [Leroux 2001b]** Leroux, F. y Besse, J.P.
Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites
Chemistry of Materials, 13, 3507-3515 (2001).
- [Leroux 2003]** Leroux, F.; Aranda, P.; Besse, J.P.; Ruiz-Hitzky, E.
Intercalation of Poly(Ethylene Oxide) Derivates into Layered Double Hydroxides.
European Journal of Inorganic Chemistry, 1242-1251 (2003).
- [Li 1989]** Li, C.; Register, R.A.; Cooper, S.L.
Direct observation of ionic aggregates in sulphonated polystyrene ionomers.
Polymer, 30, 1227-1233, (1989)
- [Liang 2004]** Liang, G.; Xu, J.; Bao, S.; Xu, W.
Polyethylen/Maleix Anhydride Grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites.I. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties.
Journal of Applied Polymer Science, 91, 3974-3980 (2004).

[Lin 2004] Lin, J.J.; Juang, T-Y.

Intercalation of layered double hydroxides by poly(oxyalkylene)-aminocarboxylates: tailoring layered basal spacing

Polymer 45, 7887-7893 (2004).

[Liu 1997] T. Liu, Z. MO, S. Wang, H. Zhang.

Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(Aryl Ether Ether Ketone Ketone)

Polymer Engineering Science 37; 568-575 (1997).

[Longworth 1968] Longworth, R.; Vaughan, D.J.

Physical structure of ionomers

Nature, 218, 85-87, (1968).

[Maier 1998] Maier C, Calafut T.

Polypropylene. The Definitive User's Guide and Databook. 1998, Plastics Design Library: Norwich.

[Manias 2001] Manias, E.

Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites.

<http://zeus.plmsc.psu.edu/nano.html>.

[Manias 2003] Manias, E.

Novel Organic Modification of Clay Particles for Nanocomposite Formation

Conference presented at "Additives 2003". <http://zeus.plmsc.psu.edu>

[Meyn 1990] Meyn, M.; Beneke, K. y Lagaly. G.

Anion-exchange reactions of layered double hydroxides

Inorganic Chemistry, 29, 5201-5207 (1990).

[Messersmith 1995] Messersmith PB, Giannelis EP.

Synthesis and barrier properties of poly(1-caprolactone)-layered silicate nanocomposites.

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 33, 1047-1057 (1995).

[Miyata 1973] Miyata, S. y Kumura, T.

Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties

Chemistry Letters, 843-848 (1973)

[Miyata 1975] Miyata, S.

The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties.

Clays and Clay Minerals, 23, 369-375, (1975).

[Miyata 1980] Miyata, S.

Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to compositions..

Clay Minerals, 28, 50-56 (1980).

[Miyata 1983] Miyata, S.

Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds.

Clays and Clay Minerals, 31, 305-311 (1983).

[Morgan 2003] Morgan, A.B.; Gilman, J.W.

Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron

Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study

Journal of Applied Polymer Science, 87, 1329-1338 (2003).

[Morhain 2001] Morhain, C.

Microestructura y propiedades Mecánicas de compuestos de Polipropileno con hidróxidos de Magnesio y aluminio moldeados por Inyección.

Tesis doctoral presentada en la Universidad Politécnica de Catalunya. Noviembre de 2001.

[Newman 1998] Newman, S.P.; Jones, W.

Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests

New Journal of Chemistry, 105-115 (1998).

[Okada 1990] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O.

Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids.

In: Schaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, vol. 171; 1990. p. 45–50.

[Oriakhi 1996] Oriakhi, C.O.; Farr, I.V.; Lerner, M. M.

Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides

Journal of Materials Chemistry 6(1) 103-107 (1996).

[Osman 2004] Osman, M.A.; Atallah, A.

High-Density Polyethylene Micro- and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, Size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability.

Macromolecular Rapid Communications, 25, 1540-1544 (2004).

[Ozawa 1971] Ozawa, T.

Kinetics of non-isothermal crystallization

Polymer, vol. 12, 150-158 (1971).

[Pinnavaia 2001] Pinnavaia, T.J.; Beall, G.W.

Polymer-clay Nanocomposites.

Jonh Wiley & Sons: England.

[Pukánszky 1988] Pukánszky B., Turksány, B. y Tüdös, F.

Effect of interfacial interaction on the tensile yield stress of polymer composites

Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites, 467-477. Ed. H. Ishida. Elsevier, New York (1988)

[Pukánszky 1992] Pukánszky B.

New Polymer Materials, 3, 205-217 (1992).

[Pukánszky 1995] Pukánszky B.

Particulate filled polypropylene: structure and properties

En Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol.3, pp.1-70 (Ed. Karger-Kocsis). Chapman & Hall, London, 1995.

[Qiu 2005] Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B.

Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation.

Polymer Degradation and Stability, 87, 433-440 (2003).

[Raki 2004] Raki, L.; Beaudoin, J.J. y Mitchell, L.

Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete.

Cement and Concrete Research, 24, 1717-1724 (2004).

[Ray 2003] Ray, S.S. y Okamoto, M.

Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.

Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641 (

2003).

[Rees 1965] Rees, R. W.; Vaughan, D.J.

Polymer Preparation (American Chemical Society Division Polymer Chemistry) Polym. Prepr. Am.

Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 6, 287-295 (1965)

[Rives 1999] Rives, V.; Ulibarri, M.A.

Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates

Coordination Chemistry Reviews, 181, 61-120 (1999)

[Rives 2001] Rives, V.

Layered Double Hydroxides: Present and Future.

Nova Science Publishers (2001)

[Rives 2001b] Rives, V.

Study of layered double hydroxides by thermal methods

En Layered Double Hydroxides: Present and Future. Rives, V. (editor)

Nova Science Publishers (2001).

[Rives 2002] Rives, V.

Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products

Materials Chemistry and Physics, 75, 19-25 (2002).

[Rodríguez-Pérez 2002] Rodríguez-Pérez, M.A.,

The effect of Chemical Composition, Density and Cellular Structure on the Dynamic Mechanical

Response of Polyolefin Foams.

Cellular Polymers 21 (2), 117-136 (2002).

[Roelofs 2002] Roelofs, J.; von Bokhoven, J.A.; van Pillen, A.J.; Geus, J.W.; Jong, K.P.

The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure

Chemical European Journal, 8, 24 (2002).

[Roy 2004] Roy, A.; Forano, C. y Besse, J.P.

Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification.

En Layered Double Hydroxides: Present and Future. Rives, V. (editor), Nova Science Publishers.

[Sato 1962] Sato, Y. y Furukawa,

Rubber Chemical Technology, 35, 857 (1962)

[Sato 1963] Sato, Y. y Furukawa,

Rubber Chemical Technology, 36, 1081 (1963)

[Seo 2000] Seo Y, Kim J, Kim KU, Kim, YC.

Study of the crystallization behaviors of PP and maleic anhydride grafted PP

Polymer 41 (2000), 2639-2646.

[Sugahara 1988] Sugahara, Y.; Yokoyama, N.; Kuroda, K.; Kato, C.

AIN formation from hydrotalcite-polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction

Ceramics International, 14, 163-167 (1988)

[Sorrentino 2005] Sorrentino, A.; Gorasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Constantino, U.; Marmottini, F.; Padella, F.

Incorporation of Mg-Al hydrotalcite into biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) by high energy ball milling
Polymer 46, 1601-1608 (2005).

[Sun 2002] T. Sun, J.M. Garcés

High-Performance Polypropylene-Clay Nanocomposites by In-situ Polymerization with Metallocene/Clay Catalysts
Advanced Materials, 14, 128-130 (2002).

[Tachino 1993] Tachino, K.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Kutsumizu, S.; Tadano, K.; Yano, S.

Dynamic Mechanical Relaxations of Ethylene Ionomers
Macromolecules, 26, 752-757. (1993)

[Tadano 1989] Tadano, K.; Hirasawa, E.; Yamamoto, H.; Yano, S.

Order-Disorder Transition of Ionic Clusters in Ionomers.
Macromolecules, 22, 226-233. (1989)

[Tagaya 1993] Tagaya, H.; Sato, S.; Morioka, H.; Kadokawa, J.; Karasu, M.; Chiba, K.

Preferential intercalation of isomers of naphthalenecarboxylate ions into the interlayer of layered double hydroxides
Chemistry of Materials, 5, 1731-1433 (1993).

[Trujillano 2002] Trujillano, R.; Holgado, M.J.; Rives, V.

Alternative synthetic routes for NiAl layered double hydroxides with alkyl and alkylbenzene sulfonates
Studies in Surface Science and Catalysis 142. R. Aiello, G. Giordano and F. Testa (Editors) (2002)

[Tjong 2003] Tjong, S.C.; Meng, Y.Z.

Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 41, 1476-1484 (2003)

[Turner 1964] Turner-Jones, A.; Aizlewood, J.M.; Beckett, D.R.

Macromolecular Chemistry, 75, 134-159 (1964).

[Ulibarri 1994] Ulibarri, M.A.; Labajos, F.M.; Rives, V.; Trujillano, R.; Kagunya, W.; Jones, W.

Comparative study of the synthesis and properties of vanadate-exchanged layered double hydroxides
Inorganic Chemistry, 33, 2592-2599 (1994).

[UNE 1976] Una norma Española (UNE)

Determinación del contenido en cenizas de materiales plásticos

UNE 53-090, 1976

[UNE 1978],Una norma española (UNE)

Materiales plásticos. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vical.

UNE 53-118-78

[UNE 2001] Una norma española (UNE)

Plásticos. Determinación del comportamiento al fuego mediante el índice de oxígeno. Parte 2: Ensayo a temperatura ambiente.

[Vaia 1999] Vaia RA, Price G, Ruth PN, Nguyen HT, Lichtenhan J.

Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials.

Applied Clay Science,15, 67–92 (1999).

[Vaia 2001] Vaia, R.A.

Structural characterization of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites

In Polymer-Clay Nanocomposites. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall. Willey Series in Polymer Science, 229-263 (2001).

[Vanhoorne 1996] Vanhoorne, P.; Register, R. A.

Low-Shear Melt Rheology of Partially-Neutralized Ethylene-Methacrylic Acid Ionomers

Macromolecules, 29, 598-604. (1996)

[Varga 1992] Varga J.

Review: Supramolecular structure of isotactic polypropylene

Journal of Materials Science **27** (1992), 2557-2579.

[Velasco 1996] Velasco, J.I.

Fractura de compuestos polipropileno-talco.

Tesis doctoral presentada en la Universidad Politécnica de Catalunya. Mayo de 1996.

[Velasco 2001] Velasco, J.I.; Morhain, C.; Martínez, A.B.; Rodríguez-Pérez, M.A.; de Saja J.A.

Anisotropy and Microstructure Heterogeneity of Injection-Moulded Discs of Poly(propylene) Filled with Platy Magnesium Hydroxide

Macromolecular Materials and Engineering **286**, 719-730 (2001).

- [**Velasco 2002**] Velasco, J.I.; Morhain, C.; Martínez, A.B.; Rodríguez-Pérez, M.A.; de Saja J.A.
The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection –moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part I. A wide-angle X-ray diffraction study.
Polymer 43, 6813-6819 (2002).
- [**Velasco 2005**] Velasco, J.I.; Ardanuy, M.A.; Miralles, L.; Ortiz, S.; Maspoch, M.L.; Sánchez-Soto, M.; Santana, O.
Poly(propylene)/PET/Undecyl Ammonium Montmorillonite Nanocomposites. Synthesis and Characterization
Macromolecular Symposia, 221, 63-73 (2005).
- [**Velasco 2006**] Velasco, J. I.; Ardanuy, M.; Realinho, V.; Antunes, M.; Fernandez, A. I.; Gonzalez-Pena, J. I.; Rodriguez-Perez, M. A.
Polypropylene/clay nanocomposites: Combined effects of clay treatment and compatibilizer polymers on the structure and properties
Journal of Applied Polymer Science, 102, 1213-1223.
- [**Vichi 1997**] Vichi, M.; Alves O.L.
Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids
Journal of Materials Chemistry, 7(8), 1631-1634 (1997).
- [**Whilton 1997**] Whilton, N.T.; Vickers, P.J.; Mann, S.
Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides
Journal of Materials Chemistry, 7 (8), 1623-1629 (1997).
- [**Wilson 1968**] Wilson, F.C.; Longworth, R.; Vaughan, D.J.
Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym.Chem., 9, 505-514, (1968).
- [**Wilson 1999**] Wilson, O.C.; Olorunyolemi, T.; Jaworski, A.; Borum, L.; Young, D.; Siriwat, A.; Dickens, E.; Oriakhi, C.; Lerner, M.
Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites
Applied Clay Science, 15, 265-279 (1999).
- [**Wunderlich 1976**] B. Wunderlich
Macromolecular Physics
Academia Press, New Cork, 1973, 1976, Vol. 2
- [**Wunderlich 1990**] Wunderlich, B.

Thermal Analysis

Academic Press: USA

[**Xu, 2001**] Xu R, Manias E, Snyder AJ, Runt J.

New biomedical poly(urethane uera)-layered silicate nanocomposites.

Macromolecules, 34, 337–339 (2001).

[**Yang 2003**] Yang, F.; Zhang, X.; Zhao, H.; Chen B.; Huang, B.; Feng, Z.

Preparation and Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites by In situ Polymerization.

Journal of Applied Polymer Science, 89, 3680-3684 (2003).

[**Yano, 1993**] Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O.

Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid.

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 31, 2493–1498 (1993).

[**Ziabicki 1967**] Ziabicki, A.

Applied Polymer Symposia, 6: 1 (1967).

