



VNiVERSiDAD D SALAMANCA

DEPARTAMENTO DE QVÍMiCA iNORGÁNiCA

NANOMATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS/INORGÁNICOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES.

María del Mar Herrero Rodríguez

Salamanca, 2008

**NANOMATERIALES HÍBRIDOS
ORGÁNICOS/INORGÁNICOS CON HIDRÓXIDOS
DOBLES LAMINARES.**

Memoria presentada por la Licenciada en Química
María del Mar Herrero Rodríguez
para optar al **Grado de Doctora en Química**

Salamanca, a 28 de Abril de 2008

María del Mar Herrero Rodríguez



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA**

Pza de la Merced, s/n 37008-Salamanca
Tel. (34) 923 29 44 89 Fax. (34) 923 29 44 89
www.usal.es

VICENTE RIVES ARNAU, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca y **FRANCISCO MARTÍN LABAJOS**, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca.

HACEN CONSTAR

Que la Memoria Titulada "NANOMATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS/INORGÁNICOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES" ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica y recoge el trabajo de investigación que, para optar al Grado de Doctora en Química, dentro del Programa de Doctorado "*Reactividad Química y Tecnología Medioambiental*", presenta la Licenciada en Química **D^a MARÍA DEL MAR HERRERO RODRÍGUEZ**.

Considerando que constituye un trabajo de Tesis Doctoral, autorizan su presentación.

En Salamanca, a 28 de Abril de 2008

Vicente Rives Arnau

Francisco Martín Labajos

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los Dres. Vicente Rives Arnau y Francisco Martín Labajos, quienes propusieron el tema objeto del presente trabajo, por su inestimable labor de dirección, por poner a mi disposición todos sus conocimientos y, por su ayuda y apoyo durante la realización del trabajo.

A la Dra. Sonia Martínez Gallegos por la ayuda en la preparación y caracterización de algunas de las muestras preparadas en este trabajo durante su estancia postdoctoral en este Departamento.

A la Dra. Celeste Pereira, del Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) de Oporto (Portugal), por la ayuda en la preparación del sistema basado en poliéster insaturado y la realización de los ensayos de fuego, mecánicos y análisis termomecánico dinámico.

Al Prof. Geoff C. Allen del Interface Analysis Center (University of Bristol) de Bristol (Reino Unido) por su ayuda en la obtención de las fotografías mediante FIB (haz de iones focalizado).

A la Dra. Patricia Benito Martín por su amistad, por su inestimable ayuda en los comienzos de este trabajo, por las conversaciones y consejos sobre el mismo aún en la distancia.

Al Dr. Daniel Carriazo, gracias por estar estos últimos años, por tu amistad, por tu compañía y buenos momentos compartidos, tanto dentro como fuera del laboratorio.

A todos los compañeros del Departamento de Química Inorgánica y, en especial a los miembros del Grupo de investigación Reconocido QUESCAT, que de una u otra forma han contribuido a la realización de este trabajo. Agradecimiento que debo de particularizar en todas las personas con las que en algún momento he compartido el laboratorio durante estos últimos años (Santis, Iván, Guiomar, Christelle, Raquelita, Camilo...), y a las Dras. Soledad San Roman, Raquel Trujillano y María Jesús Holgado.

A mi familia, a mis padres y a mi hermana, por que siempre habéis estado a mi lado, por vuestro amor y confianza en mi.

GRACIAS A TODOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, MCyT, a través del proyecto de investigación "Preparación y Caracterización de hidrox- y oxo- compuestos laminares y sus aplicaciones" (referencia MAT2003-06605-C02-01) y el Ministerio de Educación y Ciencia, MEC, a través del proyecto de investigación "Preparación, Caracterización y Estudio de sistemas bidimensionales en tres vectores de Aplicación" (referencia MAT2006-10800-C02-01). Todos los miembros del grupo de trabajo agradecemos muy sinceramente al MCyT, al MEC y a la Unión Europea (FEDER) esta financiación, sin la cual este trabajo no habría podido llevarse a buen término.

A mis Padres
A Vir

ÍNDICE

I. INTRODUCTION	1
I.1. Antecedentes	4
I.2. Nanocomposites material laminar/ polímero	5
I.3. Hidróxidos dobles Laminares (LDHs)	8
I.3.1. Estructura	8
I.3.2. Composición	10
I.3.3. Métodos de Síntesis	12
I.3.3.1. Métodos de Precipitación	12
I.3.3.2. Método de hidrólisis inducida	14
I.3.3.3. Método sal-óxido	14
I.3.3.4. Método de intercambio aniónico	14
I.3.3.5. Método de reconstrucción	15
I.3.3.6. Método sol-gel	15
I.3.3.7. Tratamiento hidrotermal	16
I.3.4. Radiación Microondas	17
I.3.5. Aplicaciones	20
I.4. Síntesis de nanocomposites LDH/polímero	23
I.4.1. Polimerización <i>in situ</i>	23
I.4.2. Intercalación en estado fundido (<i>melt compounding</i>)	24
I.4.3. Intercalación a través de disolventes (<i>solvent casting</i>)	25
I.5. Propiedades de los nanocomposites	27
I.5.1. Propiedades mecánicas	27
I.5.2. Propiedades térmicas	28
I.5.3. Propiedades barrera	29
I.5.4. Conductividad eléctrica	29
I.5.5. Biodegradabilidad	30
I.5.6. Otras propiedades	30
I.6. Objetivos	33
I.7. Bibliografía	35
II. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	41
II.1. Materiales	43
II.2. Métodos experimentales	44

II.2.1. Análisis químico elemental	44
II.2.2. Difracción de Rayos X (PXRd)	44
II.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	45
II.2.4. Análisis térmico diferencial (DTA)	46
II.2.5. Análisis termogravimétrico (TG)	46
II.2.6. Área superficial y porosidad	47
II.2.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	49
II.2.8. Haz de iones focalizado (FIB)	49
II.2.9. Distribución de tamaño de partícula	50
II.2.10. Ensayos Mecánicos	51
II.2.11. Análisis Termomecánico dinámico (DTMA)	51
II.2.12. Ensayos de fuego	51
II.3. Tratamiento térmico de los LDHs	52
II.4. Bibliografía	55
III. PRECURSORES LDHs	57
III.1. Introducción	59
III.2. Procedimiento de Síntesis	63
III.3. Sistema LDH-Adipato	64
III.3.1. Análisis químico elemental	64
III.3.2. Difracción de Rayos X	65
III.3.3. Espectroscopia FT-IR	68
III.3.4. Análisis térmicos	70
III.3.5. Área superficial y porosidad	72
III.3.6. Microscopía electrónica de transmisión	74
III.3.7. Distribución de tamaño de partícula	75
III.4. Sistema LDH-Dodecilsulfato	79
III.4.1. Análisis químico elemental	79
III.4.2. Difracción de Rayos X	79
III.4.3. Espectroscopia FT-IR	81
III.4.4. Análisis térmicos	83
III.4.5. Área superficial y porosidad	85
III.4.6. Microscopía electrónica de transmisión	86
III.4.7. Distribución de tamaño de partícula	86

III.5.Sistema LDH-Tereftalato	89
III.5.1. Análisis químico elemental	89
III.5.2. Difracción de Rayos X	90
III.5.3. Espectroscopia FT-IR	92
III.5.4. Análisis térmicos	93
III.5.5. Área superficial y porosidad	95
III.5.6. Distribución de tamaño de partícula	96
III.6.Sistema LDH-SMPS	99
III.6.1. Análisis químico elemental	99
III.6.2. Difracción de Rayos X	100
III.6.3. Espectroscopia FT-IR	102
III.6.4. Análisis térmicos	103
III.6.5. Área superficial y porosidad	105
III.6.6. Distribución de tamaño de partícula	106
III.7. Bibliografía	109
IV. NANOCOMPOSITES LDH/PA6.6	113
IV.1. Introducción	115
IV.2. Preparación de los nanocomposites LDH/ nylon 6.6	117
IV.3. Caracterización de los nanocomposites A-LDH/ nylon 6.6	119
IV.3.1. Difracción de Rayos X	119
IV.3.2. Espectroscopia FT-IR	121
IV.3.3. Análisis térmicos	126
IV.3.4. Haz de lones focalizado(FIB) y microscopia electrónica de transmisión	129
IV.4. Caracterización de DS-LDH/ nylon 6.6 nanocomposites	134
IV.4.1. Difracción de Rayos X	134
IV.4.2. Espectroscopia FT-IR	136
IV.4.3. Análisis térmicos	139
IV.5. Bibliografía	145
V. NANOCOMPOSITES LDH/PET	147
V.1. Introducción	149
V.2. Preparación de los nanocomposites LDH/ PET	151
V.3. Caracterización de nanocomposites los DS-LDH/ PET	153

V.3.1. Difracción de Rayos X	153
V.3.2. Espectroscopia FT-IR	155
V.3.3. Análisis térmicos	158
V.3.4. Microscopia electrónica de transmisión	163
V.4. Caracterización de los nanocomposites Tf-LDH/ PET.	165
V.4.1. Difracción de Rayos X	165
V.4.2. Espectroscopia FT-IR	166
V.4.3. Análisis térmicos	168
V.5. Bibliografía	173
VI. NANOCOMPOSITES LDH/UP	175
VI.1. Introducción	177
VI.2. Preparación de los nanocomposites LDH/ UP	179
VI.3. Caracterización de los nanocomposites LDH/ UP	181
VI.3.1. Difracción de Rayos X	181
VI.3.2. Espectroscopia FT-IR	183
VI.3.3. Análisis térmicos	186
VI.4. Ensayos de tracción y análisis termomecánicos	189
VI.5. Ensayos de fuego	194
VI.6. Bibliografía	199
VII. CONCLUSIONES	201

I.-INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los “nanocomposites” han emergido como un nuevo tipo de materiales, atrayendo un gran interés en su investigación y desarrollo. El término “nanocomposite” describe un material con dos fases, donde una de ellas está dispersa en la segunda a nivel nanométrico.

Los nanocomposites basados en polímeros se obtienen por la dispersión de nanopartículas orgánicas o inorgánicas en un polímero termoplástico o termoestable. Estas nanopartículas pueden ser tridimensionales (por ejemplo, sílice coloidal), bidimensionales (láminas de arcillas) o monodimensionales (nanotubos). El gran interés de los nanomateriales reside en las propiedades únicas que exhiben (interfaciales, mecánicas, térmicas, electrónicas, eléctricas, magnéticas y ópticas), debido a su pequeño tamaño y a su alto grado de homogeneidad.¹⁻⁸

De todas las nanopartículas posibles para la obtención de nanocomposites, los sólidos laminares tipo arcilla son los que han experimentado un mayor desarrollo, debido a que incluso con la incorporación de una pequeña cantidad (menor del 5%) se consiguen notables mejoras en las propiedades del nanocomposite, sin modificar apenas la procesabilidad de este tipo de materiales.⁹

I.1. Antecedentes

Los nanocomposites poliméricos comenzaron su desarrollo a finales de los años 80, tanto en centros de investigación como en laboratorios universitarios. Sin embargo, no fue hasta principio de los años 1990 cuando la compañía Toyota Central Research Laboratories comercializó nanocomposites poliméricos, utilizando para ello arcillas como relleno inorgánico altamente disperso.^{4,10} Esta compañía desarrolló y patentó un sistema para la obtención de nanocomposites de poliamida (nylon) y montmorillonita simultáneo al proceso de polimerización; con tan solo un 4.2 % en peso de montmorillonita, se incrementaba la fuerza de tensión en más de un 50% respecto al polímero puro, además de mejorar otra serie de características, como el módulo de Young, la temperatura de distorsión y la velocidad de liberación de calor.

A partir de esta primera investigación han sido numerosos los artículos publicados concernientes a la obtención y aplicaciones de nuevos nanocomposites utilizando arcillas o hidróxidos doble laminares como relleno.¹¹⁻¹³ De hecho, se han obtenido nanocomposites con casi todos los polímeros con aplicaciones industriales, tales como el polipropileno (PP),¹⁴ polietileno (PE),¹⁵ poliestireno,⁶ poli (etilentereftalato) (PET),¹⁶ policarbonato,¹⁷ resina epoxy,¹⁸ etc.

Los nanocomposites constituyen un campo realmente novedoso, tanto en lo referente a los métodos de obtención, como al abanico de campos de aplicación que se está abriendo. De hecho, los últimos desarrollos prometen nuevas aplicaciones en campos tales como componentes ligeros reforzados mecánicamente, óptica no linear, nano-alambres poliméricos, sensores y otros sistemas denominados *inteligentes*.

I.2. Nanocomposites material laminar/ polímero.

Durante la última década ha crecido el interés, tanto a nivel industrial como académico, de los nanocomposites basados en materiales laminares y poliméricos. Este interés se debe principalmente a su potencial mejora en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas frente a los composites convencionales.¹⁹ Esta mejora de las propiedades está fuertemente asociada con las dimensiones y microestructura de la fase dispersa.²⁰ De este modo, los materiales laminares de interés para la obtención de nanocomposites poliméricos deberían tener láminas entre 0.7-0.25 nm de espesor.¹² En la Tabla I.1 se recoge una lista de los materiales laminares que pueden ser utilizados en la obtención de estos nanocomposites.²¹

Tabla I.1.- Nano-partículas laminares potenciales en la obtención de nanocomposites.²¹

Esmectitas	Montmorillonita, bentonita, nontronita, beidelita, hectorita, saponita, etc...
Arcillas sintéticas	por ejemplo, hectorita $MgO(SiO_2)_s(Al_2O_3)_a(AB)_b(H_2O)_x$ (donde AB es habitualmente NaF).
Silicatos laminares ácidos	kanemita, makatita, octosilicato, organo-silicatos laminares
Otras arcillas	micas, vermiculita, illita, atapulgita tubular
Hidróxidos Laminares	por ejemplo, brucita $Mg(OH)_2$ o gibsita $Al(OH)_3$
Hidróxidos dobles laminares (LDHs)	$[M^{2+(1-x)}M^{3+x}(OH)_2]^{Y+}(A^{n-})^{Y/n}mH_2O$ con estructura tipo hidrotalcita
Alumino-fosfatos laminares	por ejemplo, el mineral ALPO (berlinita), o el obtenido a partir de la síntesis hidrotermal de $H_3PO_4+Al(OH)_3$.
Fosfatos o fosfonatos de metales tetravalentes	por ejemplo, la forma α del $Zr(HPO_4)\cdot H_2O$, la forma γ de $ZrPO_4O_2P(OH)_2\cdot 2H_2O$, etc.
Haluros	$FeCl_3$, $FeOCl$, CdI_2 , $CdCl_2$
Sulfuros	TiS_2 , MoS_2 , MoS_3 , $Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$
Cianuros	$Ni(CN)_2$
Óxidos	V_6O_{13} , $HTiNbO_5$, Cr_3O_8 , $MoO_3(OH)_2$, V_2O_5 , etc.
Otros	Grafito, óxido de grafito, nitruro de boro (BN), etc.

En general, la estructura y las propiedades de un determinado nanocomposite dependen en gran medida del grado de dispersión de las láminas de la arcilla o sólido laminar en la matriz polimérica. Dependiendo de la interacción entre el material laminar y la matriz polimérica, se pueden distinguir dos tipos ideales de morfologías: intercalada y exfoliada.¹⁹ Sin embargo, en ocasiones, cuando el polímero y el sólido laminar son muy incompatibles, se genera otro tipo de

morfología típica de un composite *convencional*, en la cual el polímero rodea la estructura de la arcilla sin llegar a introducirse en ella.²²

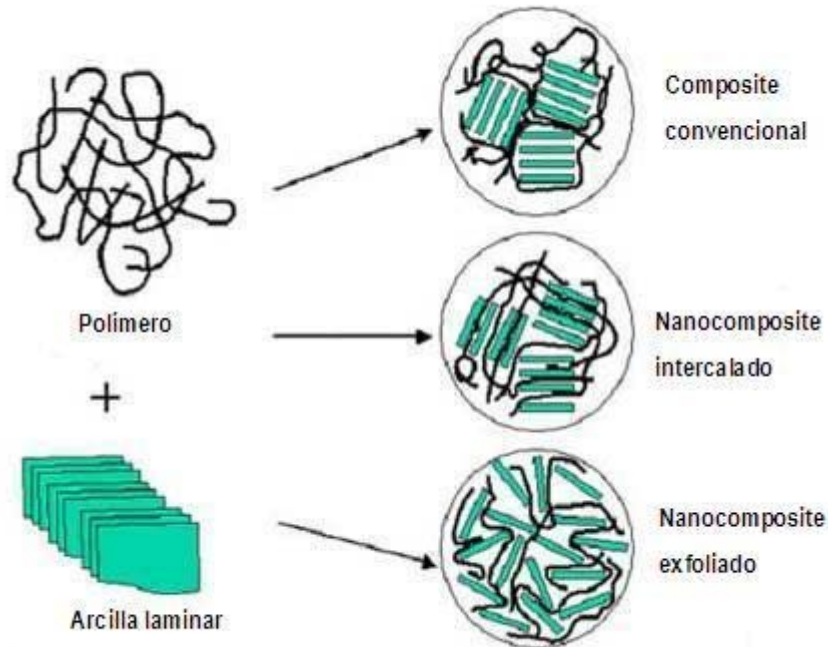


Figura I.1. Estructuras ideales de los nanocomposites derivados de materiales laminares.

La *estructura intercalada* se alcanza cuando el polímero penetra entre las láminas de la arcilla dando lugar a un estado altamente ordenado, mientras que cuando hablamos de *estructura exfoliada* nos referimos a una estructura en la que las láminas individuales de arcilla están dispersas en la matriz polimérica.²³ Esta última configuración es de particular interés, debido a que maximiza las interacciones polímero/arcilla, haciendo que toda la superficie de las láminas esté disponible para interactuar con el polímero. Esto debería provocar un cambio drástico en la propiedades físicas, térmicas y mecánicas del polímero.

De los materiales laminares adecuados para obtener este tipo de nanocomposites, la mayoría de estudios se han llevado a cabo con montmorillonita,²⁴⁻²⁶ un tipo de silicato laminar cuyas láminas tienen una baja densidad de carga, por lo que es relativamente fácil exfoliarlas en la matriz polimérica. Sin embargo, la composición variable, el contenido en Fe y otras impurezas de esta arcilla natural, hacen difícil controlar y reproducir las propiedades finales del nanocomposite obtenido.²⁷ Debido a esto y a otras propiedades que a continuación se

detallarán, en los últimos años la utilización de hidróxidos dobles laminares para la obtención de estos compuestos ha experimentado un gran crecimiento.^{13,21}

Este tipo de materiales laminares presenta ciertas ventajas respecto a las arcillas convencionales o silicatos laminares:²⁸

a- Los hidróxidos dobles laminares se pueden sintetizar en el laboratorio, presentando así una alta pureza y una estructura homogénea. Por otro lado, se puede obtener LDHs con una amplia variedad de composiciones diferentes.

b- Al contrario que las arcillas catiónicas (que normalmente son modificadas con aminas orgánicas) los LDHs se modifican con surfactantes aniónicos, siendo esta característica de gran importancia, ya que se pueden modificar con una gran variedad de compuestos orgánicos como ácidos grasos, sulfonatos, sulfatos, carboxilatos, fosfonatos, etc., pudiendo elegirse el más compatible con la matriz polimérica.²⁹⁻³²

c- En los nanocomposites arcilla-polímero la eficacia del refuerzo depende del grado de exfoliación, es decir, del número de láminas individuales o de pequeños apilamientos, en la matriz polimérica. Un nanocomposite con LDHs totalmente exfoliados debería contener un mayor número de láminas por cantidad de relleno añadido que un nanocomposite con la misma cantidad de silicato. Esto se debe al hecho de que las láminas de LDH están formadas únicamente por unidades octaédricas de hidróxidos metálicos, mientras que las arcillas convencionales además de dichas unidades también contienen unidades tetraédricas. Por lo tanto, los LDHs serán unos refuerzos más eficaces en la matriz polimérica a baja concentración.²⁸

d- Los LDHs son materiales reactivos que al descomponerse experimentan procesos endotérmicos liberando agua y dando lugar a óxidos metálicos. Esta propiedad hace que estos materiales sean más eficientes en la mejora de la estabilidad térmica y resistencia al fuego.³³

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente, en este trabajo se han utilizado LDHs modificados orgánicamente en la preparación de todos los nanocomposites. Para entender mejor el comportamiento de estos materiales en la obtención de los nanocomposites es

importante revisar la estructura, composición y propiedades de estos sólidos tipo hidrotalcita, así como los diferentes métodos de obtención y las aplicaciones de los mismos.

1.3. Hidróxidos Dobles Laminares

El término *hidróxidos dobles laminares* (LDHs del inglés *layered double hydroxides*) se utiliza para designar hidróxidos sintéticos o naturales con al menos dos tipos de cationes metálicos en las láminas principales y que en el dominio interlaminar contienen especies aniónicas. Esta gran familia de compuestos también se denomina *arcillas aniónicas*, por comparación con las arcillas catiónicas, las cuales en su región interlaminar contienen cationes. También son conocidos como *compuestos tipo hidrotalcita*, por ser éste el mineral más abundante en la naturaleza con esta estructura. Con menos frecuencia se denominan como compuestos tipo piroaurita, hidróxidos laminares de metales de transición, hidróxidos metálicos mixtos,... Estos materiales no son tan abundantes en la naturaleza como las correspondientes arcillas catiónicas, pero son muy fáciles de preparar y generalmente no son muy caros.

1.3.1 Estructura

Los hidróxidos dobles laminares pueden ser definidos por su espacio interlaminar, composición química y secuencia de apilamiento. La fórmula general que describe la composición química es: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son los metales divalente y trivalente, respectivamente, y A^{n-} es el anión interlaminar.^{13, 34}

La estructura, como se muestra en la Fig. 1.2, es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$: cada ión Mg^{2+} está rodeado por seis iones OH^- y los diferentes octaedros comparten aristas para formar láminas infinitas. Las láminas están apiladas unas encima de otras, unidas a través de puentes de hidrógeno. Si algunos iones Mg^{2+} son reemplazados isomórficamente por cationes de mayor carga, pero radio similar, las láminas tipo brucita quedarán cargadas positivamente. La electroneutralidad global del compuesto se obtiene con la distribución de aniones entre las láminas hidroxiladas, junto con moléculas de agua. La densidad de carga positiva de las láminas es proporcional a la relación $x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

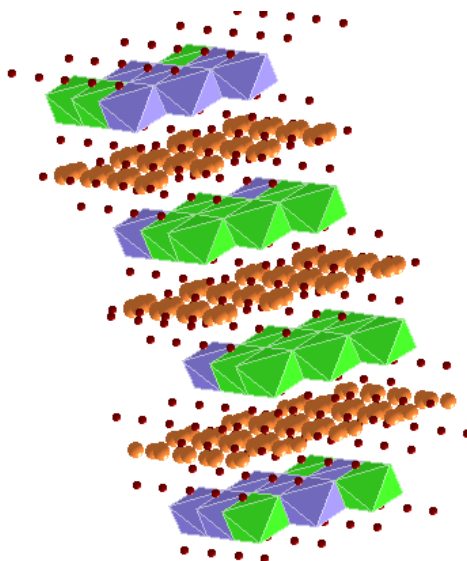


Figura I.2. Estructura de los compuestos tipo hidrotalcita

En los LDHs el entorno octaédrico de los cationes metálicos está lejos de ser un poliedro regular. El octaedro está fuertemente “achataado” a lo largo de la dirección de apilamiento, disminuyendo la simetría de O_h a D_{3d} . Cuanto mayor es el radio iónico del metal, más achataado está el octaedro, disminuyendo así el espesor de la lámina h y aumentando la distancia entre metales a (que es la misma que entre grupos OH en el mismo lado de la lámina). Para cationes metálicos mayores, tales como Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sc^{3+} o La^{3+} , el entorno octaédrico es inestable, y el octaedro se abre en el espacio interlaminar dando una coordinación 6+1 con una molécula de agua adicional, quedando el catión descentrado del plano medio de las láminas.

La zona interlaminar está ocupada por moléculas de agua y aniones. Diversas propiedades físicas y estructurales indican un fuerte desorden en esta región; estas propiedades han llevado a algunos autores a considerar que los dominios interlaminares presentan un estado cuasilíquido, en el cual el anión y el agua están localizados aleatoriamente, siendo libres de moverse rompiendo sus enlaces y formando otros nuevos. Los grupos hidroxilo de la lámina están unidos a los grupos CO_3^{2-} directamente o por medio del H_2O a través de puentes de hidrógeno: $OH-CO_3-HO$ ó $OH-H_2O-CO_3-HO$.³⁵ Los grupos CO_3^{2-} están situados en la interlámina y el H_2O está enlazada débilmente, pudiendo eliminarse sin destruir la estructura laminar.

1.3.2 Composición

La estructura de los LDHs permite modificar un gran número de variables, tales como la naturaleza y relación molar entre cationes, tipo de aniones de la interlámina, cantidad de agua interláminar, morfología y tamaño de los cristales.

Los cationes divalentes y trivalentes que aparecen en los LDHs son principalmente los del tercer y cuarto periodo del Sistema Periódico.

Cationes divalentes: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Cationes trivalentes: Al, Mn, Fe, Co, Cr, Ga.

También se han obtenido hidróxidos dobles laminares que contienen iones relativamente inestables, como V^{3+} ,³⁶ o iones de metales nobles, como Ru, Rh, Pd o Ir.³⁷

Si se examina el radio de los cationes que forman LDHs, se puede observar que la estructura tipo hidrotalcita se forma para un amplio intervalo de radios iónicos: entre 0.65–0.80 Å para cationes divalentes y entre 0.62–0.69 Å para cationes trivalentes (con excepción del Al, 0.50 Å).

Todos los metales divalentes desde el Mn^{2+} hasta el Zn^{2+} forman compuestos tipo hidrotalcita. En principio, debido a que el Cu^{2+} presenta distorsión Jahn-Teller, se precisa la presencia de otro catión divalente distinto para estabilizar por dilución este tipo de estructura sin la presencia de otras fases, como malaquita o gerardita.³⁸ Sin embargo, Velu y Swamy³⁹ han sido capaces de obtener compuestos tipo hidrotalcita de Cu y Al evitando la aparición de otras fases.⁴⁰ También es posible preparar compuestos tipo hidrotalcita con más de dos cationes diferentes^{41,42} o con asociación monovalente-trivalente [Li-Al] o divalente-tetravalente [Co-Ti].⁴³

Aunque los cálculos indican que los valores de x (fracción molar metálica de M^{3+}) puede variar entre 0.1-0.5, hay muchas evidencias basadas en la evolución de los parámetros de red que indican que sólo existen fases puras para un intervalo más estrecho, $0.2 \leq x \leq 0.33$. El límite superior se atribuye a la repulsión electrostática entre los cationes trivalentes vecinos en las láminas, que es inevitable si $x > 1/3$, y también a la repulsión entre las especies aniónicas interlaminares; además, para valores de x mayores de 0.33 precipita $Al(OH)_3$ como

consecuencia de la necesidad de evitar la presencia de octaedros de Al vecinos. El límite inferior podría corresponder a una distancia demasiado grande entre especies interlaminares, conduciendo al colapso de los dominios interlaminares y, del mismo modo, al disminuir el valor de x por debajo de 0.2 aparece el hidróxido del metal divalente.

En cuanto al tipo de aniones, en principio no hay limitación respecto a la naturaleza de los mismos; el único requerimiento es que no formen complejos con los cationes presentes. Sin embargo, puede haber problemas en la preparación de compuestos con aniones diferentes al carbonato, debido a la dificultad de eliminar completamente el CO_2 ,⁴⁴ y a la inestabilidad de algunos aniones en el intervalo de pH en el cual se lleva a cabo la síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita, como puede ocurrir con los heteropolianiones tipo Keggin.⁴⁵

Durante la formación de la estructura laminar o bien por intercambio aniónico posterior, se puede situar entre las láminas una gran variedad de especies aniónicas. Estos aniones pueden ser:

- Aniones inorgánicos comunes: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- ,...
- Aniones orgánicos:^{29, 31} carboxilatos, fosfonatos, alquil sulfatos, gliceratos, tintes orgánicos...
- Complejos aniónicos:⁴⁶ CoCl_4^{2-} , NiCl_4^{2-} , IrCl_6^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,...
- Polímeros aniónicos:^{47, 48} poli(vinilsulfonato), polianilina, poli(etilen glicol), poli(acrilato)...
- Iso- y heteropolioxometalatos (POMs):⁴⁶ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$,...
- Aniones bioquímicos:^{49, 50} aminoácidos, ADN con entre 500-1000 pares de bases, ATP, GMP, ...
- Ligandos macrocíclicos y sus complejos metálicos:⁵¹ derivados de porfirina y ftalocianinas,.....

El número, tamaño, orientación, y fuerza de los enlaces entre los aniones y los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita determinan el espesor de la interlámina y, por lo tanto, modifican el valor del parámetro reticular c' ; mientras que el valor de a no está afectado por la naturaleza del anión.

La utilización de los compuestos tipo hidrotalcita sin modificar orgánicamente para la obtención de nanocomposites es muy complicada, debido principalmente a su pequeño espaciado interlaminar y a su carácter hidrofílico, que hacen que sea prácticamente imposible la penetración de las cadenas de polímero entre las láminas. Por lo tanto, es necesario el pre-tratamiento de estos materiales laminares. Este pre-tratamiento consiste habitualmente en la intercalación de una molécula orgánica con una gran cadena carbonada de carácter hidrofóbico (carboxilatos, surfactantes, fosfonatos, etc). La elección de un anión orgánico u otro dependerá principalmente de la compatibilidad del mismo con la matriz polimérica.

Por último, el agua existente en la interlámina se sitúa en los sitios no ocupados por los aniones y su concentración depende de la temperatura, grado de humedad, naturaleza y concentración de los aniones presentes, condiciones de lavado y secado y, en menor medida, de la naturaleza de los cationes metálicos de las láminas.

Normalmente la cantidad de agua se determina por medidas termogravimétricas, pero también se puede calcular la cantidad máxima de agua en función del número de sitios ocupados en la interlámina suponiendo un empaquetamiento compacto de los iones hidroxilo y restando los sitios ocupados por los aniones.⁵² Cuando se habla del estado de hidratación de los compuestos tipo hidrotalcita se está considerando la hidratación intrínseca, es decir, las moléculas de agua localizadas en los dominios interlaminares, y no la extrínseca correspondiente a moléculas de agua extracristalinas.

1.3.3 Métodos de síntesis

Los hidróxidos dobles laminares pueden prepararse empleando diferentes métodos de síntesis, lo que no quiere decir que sea difícil preparar compuestos puros, sino que puede utilizarse un método u otro en función de la composición requerida.

1.3.3.1. Métodos de Precipitación

Los métodos de preparación basados en la precipitación, y más concretamente en la coprecipitación, son los más usados en la síntesis de hidrotalcitas. La estructura y propiedades fisicoquímicas de los productos preparados por precipitación dependen de varios factores, tales como el método de precipitación, la naturaleza de los reactivos, la concentración de reactivos, el

pH de precipitación, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, la presencia de impurezas y las condiciones de lavado y de secado.⁵³

Dentro de estos métodos podemos distinguir aquéllos que se realizan a pH variable, ya sea aumentando o disminuyendo el pH, y aquéllos que se realizan a pH constante, también llamados de coprecipitación.

Precipitación aumentando el pH. Una forma simple de preparar un hidróxido metálico mixto consiste en llevar a cabo una valoración potenciométrica de la disolución de las sales metálicas mixtas con una disolución básica de un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino.^{54, 55} En este método se produce una precipitación secuencial de los iones, por lo que no cabría esperar la precipitación de un compuesto tipo hidrotalcita puro. Este método puede utilizarse para determinar el pH para el que la cristalinidad es mayor y ser utilizado después en el método de coprecipitación.

Precipitación disminuyendo el pH. Consiste en la adición de una disolución metálica ácida a una disolución básica de un metal alcalino, MOH. La cristalinidad de los compuestos así preparados es bastante pobre y es necesario someterlos a tratamiento hidrotermal para mejorarla.⁵⁶

Precipitación a pH constante o coprecipitación

La coprecipitación es el método más usado para la obtención de varios tipos de arcillas sintéticas. Está basado en la adición lenta de una disolución de sales de cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene agua o una disolución del anión que se desea incorporar. Una segunda disolución (disolución alcalina) se añade al reactor para mantener el pH a un determinado valor que permita la precipitación simultánea de los hidróxidos a partir de las dos sales metálicas.

El mecanismo de la coprecipitación está basado en la condensación de hexa-aquo complejos en disolución con el fin de obtener láminas tipo brucita con ambos cationes distribuidos y aniones interlaminares solvatados. La observación de los precipitados y la caracterización por difracción de rayos X muestran que la formación de las láminas y del dominio

interlaminar tiene lugar rápidamente, sin que tenga lugar un proceso de deslaminación de las láminas tipo brucita.⁵⁷

1.3.3.2. Método de hidrólisis inducida

La hidrólisis inducida es un método en dos pasos.⁵⁸ El primer paso es la precipitación del hidróxido del metal trivalente en una disolución alcalina. El segundo paso es la disolución lenta de este precipitado en una disolución de la sal del catión divalente a pH constante, induciendo una liberación controlada del catión trivalente y la formación de la fase tipo hidrotalcita.

1.3.3.3. Método sal-óxido

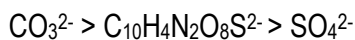
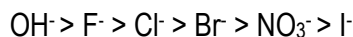
Este método consiste en preparar una suspensión acuosa del óxido del catión divalente, mantenerla en agitación y hacerla reaccionar con una disolución acuosa en exceso de la sal del catión trivalente, durante varios días a temperatura ambiente.⁵⁹ Este método fue inicialmente utilizado para preparar un hidróxido doble laminar Zn-Cr-Cl. Posteriormente este método ha sido desarrollado para preparar LDHs con diferentes combinaciones de catión divalente, catión trivalente y aniones. La naturaleza de los reactivos da el nombre a este método.

1.3.3.4. Método de intercambio aniónico

La estructura laminar de los compuestos tipo hidrotalcita permite el apilamiento de láminas positivas reteniendo especies aniónicas en su interior, siendo muy fácil la difusión de aniones. Como consecuencia, los compuestos con estructura tipo hidrotalcita constituyen uno de los principales intercambiadores de iones.⁶⁰ Esta propiedad ha sido frecuentemente usada para preparar nuevos compuestos tipo hidrotalcita.

Termodinámicamente, el intercambio en los LDHs depende principalmente de interacciones electrostáticas entre las láminas hidroxiladas cargadas positivamente y los aniones de la interlámina y, en menor medida, de la energía libre implicada en los cambios de hidratación. Otra característica importante es que las constantes de equilibrio aumentan cuando disminuye el radio iónico del anión. El intercambio está por tanto favorecido para aniones con alta densidad de carga.⁶¹

Miyata⁴⁴ ha propuesto la siguiente secuencia de selectividad para aniones monovalentes y divalentes:



Las selectividades de los iones divalentes resultan mayores que las de los monovalentes. De acuerdo con estos resultados, los hidróxidos dobles laminares que contienen nitrato y cloruro son los mejores precursores para las reacciones de intercambio.

Las reacciones de intercambio se llevan a cabo por agitación de una suspensión del LDH en presencia de un exceso de sal del anión que se desea introducir. Un factor muy importante es el pH de intercambio, ya que además de favorecer el intercambio, ha de ser tal que no afecte al material laminar de partida ni a la naturaleza del anión que va a ser intercalado. También se han llevado a cabo reacciones de intercambio iónico utilizando ultrasonidos.⁶²

1.3.3.5. Método de reconstrucción

La obtención de estos materiales utilizando este método está basada en el denominado *efecto memoria* de los materiales tipo hidrotalcita, que les permite, tras haber sido sometidos a calcinación, regenerar la estructura, cuando se les pone en un medio adecuado. Así, cuando el producto de calcinación a 530°C de la hidrotalcita se pone en disolución básica, se regenera completamente la estructura laminar;⁶³ incluso cuando el material se mantiene en contacto con la atmósfera por espacio de tiempo prolongado se obtienen compuestos con estructura tipo hidrotalcita^{64, 65} por intercalación de carbonatos o hidroxilos.

1.3.3.6. Método sol-gel

Este método fue desarrollado en los años 50, aunque se había utilizado por primera vez en síntesis a mediados del siglo XIX.

Para la obtención de sólidos por este método, el primer paso es la obtención del sol. La preparación del sol (suspensión coloidal de partículas de tamaño entre 1-100 nm de diámetro) puede llevarse a cabo por la simple dispersión de un sólido, óxido o hidróxido metálico insoluble,

en un disolvente apropiado, o por la adición de un alcóxido metálico precursor, que reaccione con el disolvente formándose una suspensión coloidal. El sol es luego envejecido para la formación del gel (sólido semirrígido en cuya matriz, coloidal o polimérica, está embebido el disolvente). El producto final se obtiene por calentamiento del gel.⁶⁶

Con este método se han preparado hidrotalcitas de Mg/Al y de Ni/Al, observando que se modifican las propiedades texturales y morfológicas tanto de los materiales tipo hidrotalcita como de los óxidos obtenidos por calcinación, en comparación con los sólidos obtenidos por el método de coprecipitación clásico.^{67, 68}

1.3.3.7. Tratamiento hidrotermal

En muchos casos, método de coprecipitación da lugar a hidróxidos dobles laminares no muy bien cristalizados; el tratamiento hidrotermal constituye un buen procedimiento para mejorar la cristalinidad del material amorfo o mal cristalizado.

El tratamiento hidrotermal hace referencia al tratamiento de los hidróxidos mixtos recién precipitados o a la mezcla de óxidos con agua (posiblemente en presencia de otros aniones) con el fin de conseguir:

- sintetizar el compuesto tipo hidrotalcita;
- transformar cristales pequeños de hidrotalcita en otros mayores y cristalinos (esencial para propósitos de caracterización);
- transformar precipitados amorfos en hidrotalcitas cristalinas.

Generalmente se han usado dos procedimientos para el tratamiento hidrotermal:

- temperaturas mayores de 100 °C, bajo presión en un autoclave, con lo que se consiguen acelerar las reacciones entre sólidos
- temperaturas menores de 100 °C; en este caso es mejor hablar de *tratamiento de envejecimiento*.

El tratamiento hidrotermal conduce a la formación de sólidos más cristalinos, lo que se pone de manifiesto en los difractogramas de rayos X, en los que aparecerán picos más agudos e intensos. Además, durante el tratamiento hidrotermal aumenta el tamaño de las partículas y tiene

lugar una sinterización de las mismas, disminuyendo así el área superficial específica de las muestras. Esta mejora en la cristalinidad de las partículas también se pone de manifiesto en los espectros de IR, en los que las bandas aumentan su intensidad y se hacen más agudas.⁶⁹

En los últimos años se ha desarrollado un nuevo método de tratamiento hidrotermal, en el que se utiliza la radiación microondas como fuente de energía; con este método se consigue una cristalinidad similar a la alcanzada con el tratamiento hidrotermal convencional y un tamaño de partícula menor, lo que hace que el área superficial sea más elevada, en un tiempo considerablemente menor, lo que supone un ahorro de tiempo y energía.

Debido a que en este trabajo se obtendrán compuestos tipo hidrotalcita envejecidos mediante el método microondas-hidrotermal y algunas reacciones de polimerización para la obtención de los nanocompuestos se han llevado a cabo utilizando este tipo de radiación, a continuación se tratan de una manera más detallada algunos aspectos de la radiación microondas.

1.3.4. Radiación microondas

Las microondas fueron usadas y controladas por primera vez durante la Segunda Guerra Mundial; desde entonces se ha producido un gran desarrollo de sus aplicaciones en los procesos de calentamiento. La utilidad de las microondas en el calentamiento se descubrió en 1946, y en 1952 Raytheon introdujo el primer horno microondas en el mercado.⁷⁰

Las microondas son radiaciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda están comprendidas entre 1 cm y 1 m (frecuencias de 300 MHz a 300 GHz) y, como los láseres, son altamente coherentes y polarizadas. Para las aplicaciones comerciales y en Química normalmente se utiliza una frecuencia de 2.45 GHz correspondiente a una longitud de onda de 12.2 cm y energía de $1.02 \cdot 10^{-5}$ eV.⁷¹

No todos los materiales se pueden calentar con la radiación de microondas; dependiendo de esto, los materiales pueden clasificarse en tres grupos: conductores, aislantes y absorbentes,⁷² pero hay que destacar que muy pocos materiales son absorbentes puros, aislantes o completamente conductores a las microondas.

En el tratamiento térmico convencional, la energía se transfiere al material a través de conducción, convección y radiación del calor de la superficie del material, mientras que la energía microondas se transfiere directamente a los materiales mediante interacción con el campo electromagnético. Es decir, en el primer proceso la energía se transfiere debido a gradientes térmicos, mientras que en el calentamiento por microondas tiene lugar la transformación de energía electromagnética en energía térmica y es más adecuado hablar de conversión de energía que de transferencia de calor.⁷³ La diferencia en la que esta forma de energía se transmite puede tener muchas ventajas potenciales para procesar materiales. Ya que las microondas pueden penetrar en los materiales y transferirles energía, el calor se puede generar a lo largo del volumen del material. A este tipo de calefacción se le denomina *calefacción volumétrica*; la transferencia de energía no depende de la difusión del calor desde la superficie y es posible alcanzar un calentamiento rápido y uniforme de materiales densos. Con calefacción microondas, a diferencia de la convencional, se asegura un calentamiento rápido y uniforme del material.

Cuando el campo eléctrico de las microondas interacciona con un material, éste puede responder de distintas formas. En un líquido o sólido las moléculas o iones no tienen libertad total de rotación y, por lo tanto, el calentamiento no es el resultado de la absorción de microondas por las moléculas, experimentando transiciones rotacionales como ocurriría en un compuesto gaseoso. En un conductor, los electrones se mueven libremente en el material como respuesta al campo eléctrico, creándose así una corriente eléctrica. A menos que el material sea superconductor, la resistencia al movimiento de electrones provoca que la energía se transfiera a los alrededores como calor, constituyendo el *calentamiento de Joule* o *calentamiento de conducción*. Sin embargo, las microondas serán reflejadas en gran parte por los conductores metálicos y, por lo tanto, tales materiales no se calientan con microondas. En los aislantes los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica o las distorsiones de dipolos permanentes o inducidos pueden dar lugar a calentamiento; este tipo de calentamiento se denomina *calentamiento dieléctrico*.⁷⁴ En materiales iónicos donde los iones se pueden mover en presencia del campo aplicado puede tener lugar un *calentamiento de Joule* debido a la corriente iónica.

La dinámica de la reorientación de los dipolos con el campo eléctrico oscilante aplicado es significativa para la calefacción con microondas. Los dipolos eléctricos en los sólidos no cambian su alineación instantáneamente, sino con un tiempo característico de retardo, τ . Si el

campo oscilante cambia su dirección lentamente y, por lo tanto, el tiempo entre cambios es mucho mayor que τ , entonces los dipolos pueden seguir los cambios. Sólo una pequeña cantidad de energía se transfiere a los alrededores como calor cada vez que los dipolos se alinean, pero esto es sólo un pequeño efecto de calentamiento. Si el campo eléctrico de la radiación oscila rápidamente, entonces la reorientación dipolar es incapaz de responder a la frecuencia del campo alterno de las microondas con la velocidad suficiente. La frecuencia de la radiación microondas es tal que el campo eléctrico cambia de signo a una velocidad que es del mismo orden de magnitud que τ , dando lugar a un consumo máximo de energía y un calentamiento óptimo. En estas condiciones se produce un desfase en la reorientación de los dipolos y el campo eléctrico, que da lugar a una pérdida dieléctrica.

Las ventajas que ofrece la energía microondas frente a un calentamiento convencional son, principalmente:⁷⁵

- Mayor velocidad de calentamiento
- Falta de contacto directo entre la fuente de energía y el material
- Calentamiento selectivo y controlado
- Equipos de menor tamaño y ahorro de energía

Debido a estas ventajas, este tipo de radiación encuentra numerosas aplicaciones en el campo de la Química. Las microondas se han utilizado como fuente de radiación en técnicas de caracterización de compuestos, como la espectroscopia microondas y la espectroscopia de resonancia de spin electrónico. También encuentran aplicaciones en varios campos de la Química Analítica, como son digestión,⁷⁶ secado de muestras, limpieza de muestras, etc. En Química Orgánica⁷⁷ para llevar a cabo reacciones de síntesis debido al aumento de la velocidad de reacción y al calentamiento selectivo. En el campo de la ingeniería medioambiental⁷⁵ para el tratamiento de basuras, reciclado de gomas, etc...

En Química del Estado Sólido ha sido utilizada en la unión de materiales cerámicos,⁷⁸ en síntesis de compuestos en ausencia del disolvente sustituyendo a la calefacción convencional en el método cerámico,⁶⁶ en la obtención de arcillas pilareadas⁷⁹ sustituyendo a la calcinación convencional y en compuestos tipo hidrotalcita.^{80,81} También cabe destacar la importancia en catálisis, tanto en la activación de catalizadores, como aumentando la velocidad de las reacciones catalizadas.⁸²

1.3.5. Aplicaciones

Las arcillas aniónicas sintéticas, como tales o, especialmente, después de su descomposición térmica, presentan muchas aplicaciones industriales y probablemente muchas más se descubrirán y desarrollarán en el futuro en áreas totalmente inesperadas. Además, la transformación de estructuras bi a tridimensionales, por procesos de pilareado o intercalación, abre nuevos caminos para la preparación de materiales con propiedades no comunes.

Los compuestos tipo hidrotalcita encuentran aplicaciones como intercambiadores de aniones y adsorbentes,^{44,57,83} relacionadas con la accesibilidad de distintos aniones a la región interlamilar, que depende de la naturaleza del anión presente. Sus ventajas frente a las resinas tradicionales son una mayor capacidad de intercambio y una mayor resistencia frente al calentamiento.

Las posibilidades de eliminación de contaminantes a través de un proceso de adsorción son muy amplias. Debido a la dificultad de intercambiar aniones CO_3^{2-} , los compuestos tipo hidrotalcita empleados en estas aplicaciones contienen otros aniones más fácilmente intercambiables, como Cl^- . El pH también es otro factor a tener en cuenta, ya que en algunas ocasiones el intercambio requiere un intervalo de pH al cual la estructura tipo hidrotalcita no es estable. El llamado "efecto memoria" hace que estos compuestos sean especialmente interesantes debido a su reciclabilidad. Así, la hidrotalcita intercalada con la especie contaminante se calcina a 500 o 600 °C, liberándose la especie contaminante. Posteriormente, el tratamiento del óxido formado con una suspensión de agua permite la recuperación de la estructura laminar tipo hidrotalcita, y con ello sus propiedades como adsorbente.⁸⁴ Debido a estas propiedades se ha conseguido eliminar arseniato, cromato, selenito o vanadato en aguas residuales,^{82, 85} contaminantes orgánicos, como los fenoles,^{86, 87} etc.

Una de las aplicaciones más prometedoras de los hidróxidos dobles laminares se encuentra en el campo de la Catálisis Heterogénea, ya sea como catalizadores, precursores o como soporte de catalizadores, debido a las características específicas de los óxidos obtenidos mediante descomposición térmica controlada:

- Área superficial específica alta (100-300 m²/g).

- Interdispersión homogénea y térmicamente estable de los elementos, que por reducción pueden formar cristalitas metálicos pequeños y estables.
- Efectos sinérgicos entre los elementos, lo que favorece, por ejemplo, propiedades básicas o hidrogenantes inusuales.
- “Efecto memoria”, con reconstrucción de la estructura bajo condiciones suaves.

Se han publicado diversas revisiones que recogen el empleo de estos compuestos como catalizadores en distintas reacciones.⁸⁸⁻⁹⁰ En general, cabe destacar la importancia que tienen en procesos como reacciones de polimerización de olefinas, condensación aldólica de aldehidos y cetonas, reformado de hidrocarburos, síntesis de metanol, síntesis Fischer-Tropsch, reacciones de oxidación, etc.^{52, 91, 92}

También son una alternativa interesante en reacciones de hidrogenación, mediante la utilización de metales de transición en forma de óxidos mixtos. Entre los procesos catalizados se encuentran la hidrogenación del acetileno,⁹³ de nitrilos,⁹⁴ nitrocompuestos,⁹⁵ y de grupos carbonilo.⁹⁶

Otras de las principales aplicaciones de los hidróxidos dobles laminares son como *soporte de catalizadores*. Se han utilizado arcillas aniónicas con diferente composición, calcinadas entre 150-500 °C y parcial o completamente cloradas, como soporte para catalizadores Ziegler-Natta empleados en la polimerización de olefinas.⁹⁷ Los compuestos tipo hidrotalcita calcinados también se han utilizado como soporte de metales nobles, tales como Pd o Pt, para la conversión de n-hexano en hidrocarburos aromáticos.^{98,99} En otros casos los catalizadores soportados se han preparado por impregnación directa de compuestos tipo hidrotalcita, seguida de una reducción posterior.¹⁰⁰

Los *hidróxidos dobles laminares pilareados* (sólidos en cuyo espacio interlaminar hay iones de gran tamaño de modo que su espaciado interlaminar aumenta considerablemente, lo que permite el acceso de otras moléculas a dicho entorno) se han empleado en la obtención de catalizadores selectivos de forma, en la estabilización de catalizadores homogéneos o biomiméticos para aumentar la vida del catalizador y permitir una fácil recuperación y reciclado del mismo, y en la preparación de catalizadores soportados con concentraciones de la fase activa, estabilidad y actividad mayores que los obtenidos con los soportes convencionales.¹⁰⁰

Estos compuestos sólo presentan aplicaciones a bajas temperaturas y en las aplicaciones que se han propuesto a temperaturas mayores existen dudas considerando su estabilidad térmica.

Este tipo de compuestos también encuentran numerosas aplicaciones en *Medicina*: se han utilizado como antiácidos (Almax),¹⁰¹ contra la anemia,¹⁰² como soportes de fármacos,¹⁰³ etc.

Los compuestos tipo hidrotalcita también presentan otras aplicaciones en diversos sectores de la actividad humana. Una de las aplicaciones de mayor repercusión industrial es su uso como componente en los materiales de PVC, lo que hace que se mantenga la fuerza y blancura del PVC durante más tiempo.^{104,105}

Otra aplicación muy interesante es su uso como retardante de la combustión¹⁰⁶ y aislante de cables con cierta resistencia al calentamiento.¹⁰⁷

Los distintos cationes o aniones presentes en su estructura proporcionan la capacidad de absorber radiación Infrarroja o Ultravioleta, característica que ha sido aprovechada para la fabricación de películas protectoras usadas en agricultura,¹⁰⁸ en la preparación de protectores solares,¹⁰⁹ bolsas para alimentos,¹¹⁰ etc.

Debido a su capacidad de liberar de forma controlada los aniones interlaminares mediante procesos de intercambio, se han utilizado en fertilizantes para la liberación controlada de nitratos,¹¹¹ en la obtención de tintes utilizados en procesos de teñido lento,¹¹²...

Dadas sus propiedades potenciométricas y colorimétricas, los hidróxidos dobles laminares encuentran aplicaciones en la preparación de sensores de detección y otras tecnologías.¹¹³ Por último, la anisotropía de sus propiedades estructurales los hace interesantes como precursores en la obtención de láminas transparentes utilizadas en la obtención de capas y membranas.¹¹⁴

1.4 Síntesis de nanocomposites LDH/polímero

La síntesis de nanocomposites LDH/polímero se ha llevado a cabo por numerosos métodos; sin embargo, tres de ellos son los más habituales y mejor desarrollados.¹¹⁵ Estos tres métodos son: polimerización *in situ*, procesado en estado fundido, y procesado a través de disolventes.

1.4.1 Polimerización *in situ*

Éste fue el primer método utilizado en la obtención de un nanocompuesto arcilla/polímero de poliamida 6 (PA6).³ Desde entonces ha sido el método habitualmente utilizado en la obtención de estos materiales. El procedimiento se describe esquemáticamente en la Fig. 1.3.

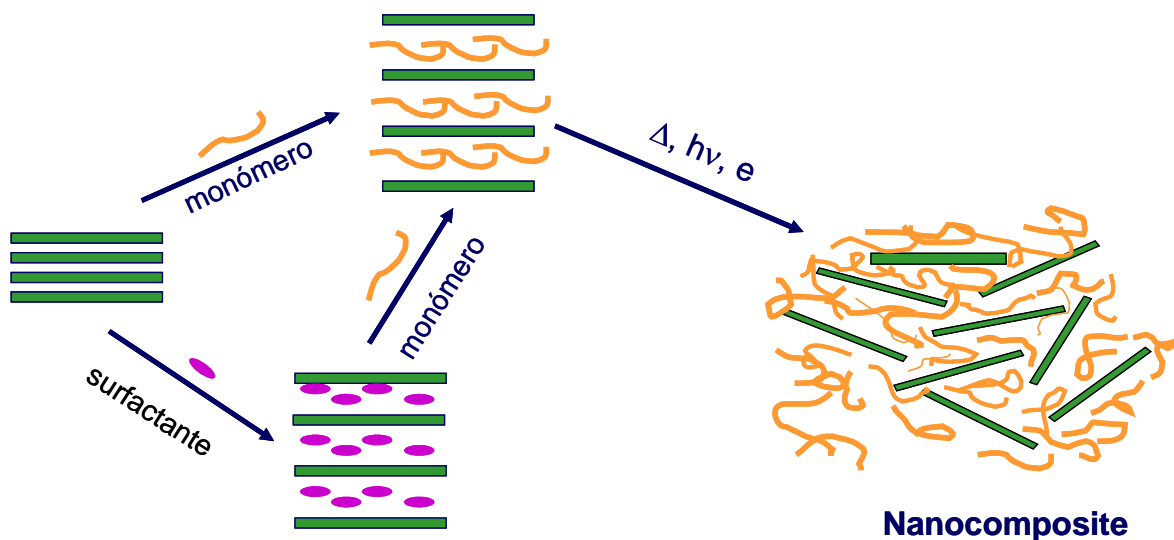


Figura 1.3. Esquema del método de polimerización *in situ*

Consiste en la inserción entre las láminas del compuesto tipo hidrotalcita del monómero o de un compuesto orgánico compatible con la matriz polimérica. La modificación del compuesto laminar con un compuesto orgánico se realiza fundamentalmente con dos fines: el primero para aumentar el espaciado interlaminar del compuesto tipo hidrotalcita y el segundo para mejorar la compatibilidad química del sólido inorgánico, fundamentalmente hidrofílico, con la matriz polimérica de carácter hidrofóbico.

Después, se prepara una suspensión estable de nanocargas en una disolución del monómero (utilizando ultrasonidos principalmente), que es un medio no viscoso, para

posteriormente realizar la polimerización. La gran ventaja de este método es que permite el crecimiento de las cadenas del polímero cuando las nanocargas están ya en ese medio, por lo que a primera vista es una forma excelente de alcanzar una buena dispersión.¹¹⁶

Debido a las ventajas que presenta este método, se ha utilizado ampliamente para la obtención de numerosos nanocomposites. Así, por ejemplo, Chen y col.¹¹⁷ han utilizado este método para obtener nanocomposites de poli(metil metacrilato) (PMMA) y un LDH de Mg, Al modificado orgánicamente con dodecil sulfato; obteniendo materiales con una estabilidad térmica 45 °C superior a la de PMMA puro, y en los que además se mantienen las propiedades ópticas del polímero puro. Lee e Im¹¹⁸ han preparado nanocomposites utilizando poli(etilentereftalato) (PET) como matriz polimérica y varios porcentajes de LDH modificados con dimetil 5-sulfoisofalato (0, 0.5, 1 y 2%), obteniendo materiales con mejores propiedades térmicas y mecánicas, tales como módulo de tensión y resistencia a la tracción.

También mediante este procedimiento se han preparado nanocomposites de poli(imida),¹¹⁹ poliestireno,¹²⁰ poliacrilato,¹²¹ polietileno lineal de baja densidad (LLDPE),¹²² etc.

1.4.2 Intercalación en estado fundido (*melt compounding*)

En este método se produce la intercalación del polímero entre las láminas de arcilla durante el proceso de fundido.¹²³ En la Fig. 1.4. se presenta de modo esquemático el procedimiento. Consiste en el mezclado del polímero molido con el LDH a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión del polímero.

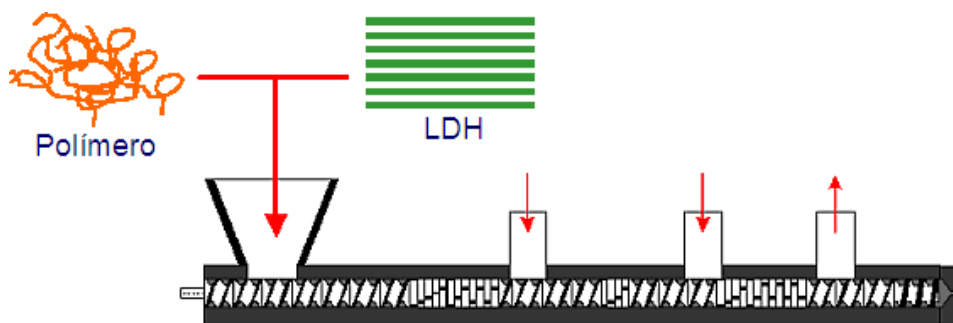


Figura 1.4. Esquema de un procesado en estado fundido; las flechas indican la entrada de gases inertes o compatibilizantes (no siempre necesarios) y la salida del material obtenido.

Este método no es tan eficaz en la intercalación y posterior exfoliación como en el proceso anterior¹¹⁵ y frecuentemente se obtienen nanocompuestos parcialmente intercalados y parcialmente exfoliados.

Por otra parte, como ventaja de este método es que para la preparación de los nanocomposites se pueden utilizar las técnicas de procesamiento habituales en el procesamiento de polímeros, tales como extrusión, inyección,..., suponiendo un gran ahorro a la industria.

Debido a esta ventaja, multitud de nanocomposites LDH/polímero han sido preparados por este método. Por ejemplo, Zammarano y col.¹²⁴ han preparado nanocompuestos de PA6 utilizando hidrotalcitas de Mg y Al modificadas con dodecilbenzen sulfonato, mezclando un 95% de PA6 y un 5% del compuesto tipo hidrotalcita en una mini-extrusora a una temperatura entre 230 y 260 °C. Lee y col.¹²⁵ también han utilizado este método para preparar nanocomposites con 0, 1 y 2% de LDH modificado y PET. Obtienen en todos los casos nanocomposites exfoliados que presentan mejores propiedades térmicas y mecánicas.

También se ha utilizado este método para preparar nanocomposites de polietileno (PE),^{126,127} polipropileno (PP),¹²⁸ poli (ϵ -caprolactona),¹²⁹ polietileno de alta densidad (HDPE),¹³⁰ etc.

1.4.3. Intercalación a través de disolventes (solvent casting)

Este método utiliza disolventes para expandir y dispersar el compuesto tipo hidrotalcita. Como se muestra en la Fig 1.5, el sólido laminar se añade a una disolución del polímero, se dispersa durante un determinado tiempo y después el nanocomposite se reprecipita en un disolvente de distinta polaridad.

Este método es bastante eficaz para la obtención de nanocomposites de polímeros solubles en agua, debido al bajo coste del agua y al bajo riesgo que puede producir en la salud y seguridad de las personas. Sin embargo, cuando el polímero requiere de otro disolvente para poder ser disuelto, este proceso resulta demasiado costoso, y de difícil eliminación de residuos. Además, el manejo de estos disolventes supone un riesgo para la salud y la seguridad.

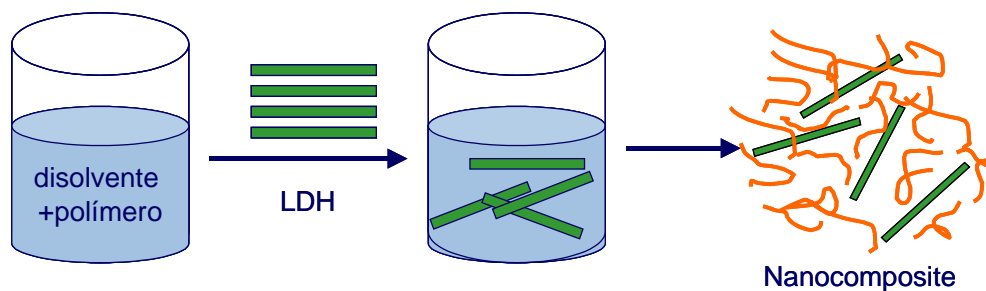


Figura I.5. Esquema de un procesado a través de disolvente

A pesar de la desventaja de que en la mayoría de los casos es necesario utilizar disolventes orgánicos, actualmente muchos son los nanocomposites obtenidos por este método, debido principalmente a su sencillez.

Qiu y col.¹³¹ han preparado nanocomposites de poliestireno (PS) e hidrotalcita de Zn y Al intercaladas con dodecil sulfato; para ello se dispersa el LDH en xileno durante 24 h, luego se añade el poliestireno y se mantiene en suspensión y calentamiento durante 3 h; por último, se reprecipitan en etanol. Los resultados muestran que se obtiene nanocomposites completamente exfoliados con bajos contenidos de LDH, y que la estabilidad térmica de los mismos aumenta considerablemente. Du y col.¹³² también han utilizado este método para obtener nanocomposites bien exfoliados de poli (propileno carbonato) (PPC) y compuestos tipo hidrotalcita de Mg y Al. En este caso la estabilidad térmica de los nanocomposites sólo mejora ligeramente cuando el contenido de LDH es muy pequeño (1%), ya que el LDH no solamente actúa de barrera para mejorar la estabilidad térmica, sino que en este caso cataliza la degradación del PPC.

Otros polímeros procesados con este método son, por ejemplo, etileno propileno dieno terpolímero (EDPM),¹³³ etileno vinil acetato (EVA-28),¹³⁴ poliestireno,¹³⁵ etc.

Además de estos tres métodos, continuamente se están desarrollando nuevas técnicas para la obtención de estos prometedores materiales, como son: el *método sol-gel*¹³⁶ y la *covulcanización*.¹³⁷

I.5 Propiedades de los Nanocomposites.

Los nanocomposites LDH/polímero presentan una gran mejora en sus propiedades frente a los composites tradicionales y polímeros puros. Además, esta mejora se obtiene sin aumentar de forma apreciable la densidad del polímero, ni disminuir sus propiedades ópticas y de reciclado. Esto es debido a que únicamente es necesario un contenido muy bajo de LDH (< 10%) para aumentar de forma considerable sus propiedades mecánicas (junto con su estabilidad térmica y resistencia al fuego). También se reduce su permeabilidad frente a gases y líquidos, y cuando se trata de polímeros conductores o biodegradables mejoran sus propiedades conductoras o biodegradabilidad respectivamente.^{24, 138}

1.5.1. Propiedades Mecánicas

La mejora de las propiedades mecánicas en los nanocomposites puede atribuirse a la alta rigidez y relación de aspecto (relación entre su anchura y su longitud), junto con la buena afinidad entre el polímero y el LDH modificado orgánicamente. Por ejemplo, una buena interacción puede reducir la tensión producida por las distorsiones existentes en los composites convencionales, dando lugar así a una débil fuerza de fatiga.

Du y col.¹³² han observado que la adición de un LDH modificado con dodecil sulfato mejora la fuerza de tensión de PPC, poli(propileno carbonato), independientemente del tipo de estructura obtenida (exfoliada, exfoliada/intercalada o composite convencional). Sin embargo, el nanocomposite exfoliado es el que presenta una mayor fuerza de tensión, presentando un valor 72% y 30% más alto que el del polímero puro y el composite convencional, respectivamente. El módulo de Young también presenta un comportamiento similar. Estos autores atribuyen este aumento de las propiedades mecánicas a la fuerte interacción entre el PPC y las láminas de LDH modificado orgánicamente. Hsueh y Chen¹³⁹ han observado el mismo comportamiento para nanocomposites de LDHs modificados con amino laurato y resina epoxy; el módulo y fuerza de tensión aumentan con el contenido de LDH. Esta mejora también se ha atribuido a la adhesión entre las dos fases. Por lo tanto, la compatibilidad entre las fases y, en menor medida, la exfoliación del LDH son factores determinantes en la mejora de las propiedades térmicas de estos materiales.

1.5.2. Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de los nanocomposites se considera, generalmente, a partir de la pérdida de peso que tiene lugar cuando estos materiales se someten a calentamiento, y se debe a la eliminación de los productos volátiles formados. La mejora en la estabilidad térmica se atribuye a las láminas del compuesto tipo hidrotalcita, las cuales impiden la difusión de los compuestos volátiles y favorecen la formación de carbón tras la descomposición térmica.

Mediante el estudio de la estabilidad térmica de nanocomposites formados por polietileno de baja densidad conteniendo diferentes cantidades de LDHs de MgAl o ZnAl entre otros, Qiu y col concluyeron que en ambos casos la incorporación de una cierta cantidad de LDH mejora dichas propiedades térmicas en relación con las observadas para el polímero puro. Los autores atribuyen esta mejora al efecto barrera que ejercen las láminas de LDH, dificultando de este modo la difusión de oxígeno y otros compuestos volátiles a través del nanocompuesto. Dicha mejora está muy relacionada con la naturaleza de LDH y con la cantidad de carga incorporada en el polímero, observándose los mejores resultados en el caso de LLDPE con un 10% en peso de LDHs MgAl.³³

Finalmente, otra propiedad que también se consigue mejorar en los nanocomposites es la “resistencia al fuego”. Esta resistencia al fuego se atribuye al aumento de residuo carbonoso, favorecido por las láminas de LDH y a los procesos endotérmicos que tienen lugar al descomponerse la estructura del LDH, liberando vapor de agua y CO₂. Debido a la estructura multilaminar de los compuestos tipo hidrotalcita, éstos actúan como excelentes aislantes y como barrera al transporte de masa. La formación de carbón y la estructura del LDH impiden el escape de los compuestos volátiles formados en el interior de la matriz polimérica. Zammarano y col.¹⁴⁰ han estudiado la influencia de diferentes LDHs modificados orgánicamente sobre las propiedades de resistencia al fuego de resina epoxy. Llegan a la conclusión de que el uso de surfactantes como aniones interlaminares en los compuestos tipo hidrotalcita mejora la compatibilidad entre el material orgánico y el inorgánico; además, el uso de precursores de ácidos (p. ej. aniones sulfonato) como aniones interlaminares cataliza las reacciones de carbonización, aumenta la formación del residuo carbonoso y disminuye la velocidad de liberación de volátiles. También observan una disminución del pico de velocidad de liberación de calor (PHHR, del inglés *peak of heat release rate*), parámetro utilizado normalmente para evaluar la resistencia al fuego.

1.5.3. Propiedades barrera

Los nanocomposites poseen excelentes propiedades barrera frente a gases (oxígeno, nitrógeno, CO₂, etc.), agua e hidrocarburos. Diversos estudios demuestran que la reducción de la permeabilidad está fuertemente relacionada con la relación de aspecto de las láminas tipo hidrotalcita. Una alta relación de aspecto mejora drásticamente las propiedades barrera frente a gases. El mejor efecto barrera se conseguiría cuando el LDH esté totalmente exfoliado. De este

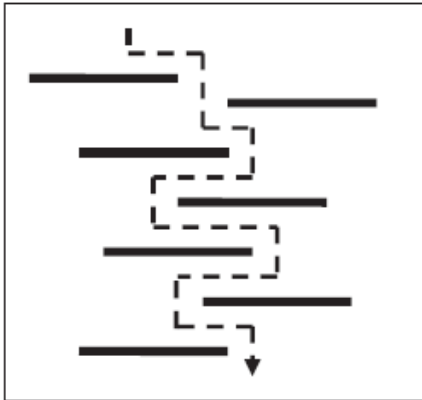


Figura I.6. Esquema de la difusión de gases a través de un nanocomposite LDH/polímero.

modo, Sorrentino y col.¹⁴¹ han observado un aumento de las propiedades de nanocomposites de Mg, Al-LDH y poli(ϵ -caprolactona) con bajos contenidos de LDH disperso (2.8%); sin embargo, este efecto barrera disminuye al aumentar el contenido de LDH. Este último comportamiento se atribuye a una baja dispersión y exfoliación del relleno laminar en la matriz polimérica.

El aumento en las propiedades barrera puede explicarse mediante el esquema que se presenta en la Fig. I.6. Cuando se obtiene una película delgada de un nanocomposite las láminas de LDH se orientan de forma paralela a la superficie de la película. Como resultado, las moléculas de gas tienen que moverse alrededor de las láminas de LDH totalmente impermeables. Es interesante destacar que el aumento de las propiedades barrera no proviene de la interacción química, por lo que es independiente del tipo de gas o líquido.

1.5.4. Conductividad Eléctrica

Los compuestos tipo hidrotalcita poseen propiedades eléctricas atribuidas a su conductividad iónica. Aunque las láminas de LDH pueden ser consideradas como aislantes, los aniones hidratados y su movilidad proporcionan una considerable conductividad iónica al sistema. Sin embargo, la intercalación de especies neutras (polímero) podría cambiar la hidratación de los aniones interlaminares, modificando significativamente la movilidad, conductividad eléctrica y otros parámetros eléctricos.

Recientemente, Liao y Ye¹⁴² han sintetizado nanocomposites poli(etilen óxido)/LDH (PEO/LDH), por la adición a un oligo(etilen óxido) de un LDH modificado orgánicamente que actúa como agente nucleante para los electrolitos de PEO. Estos autores observan que se forman nanocomposites exfoliados debido a la compatibilidad de la superficie modificada del LDH y la matriz polimérica, y que las nanoláminas dispersas del compuesto tipo hidrotalcita inhiben el crecimiento de cristales de PEO; en consecuencia, aumenta el número de uniones intercristalinas en el seno del nanocomposite PEO/LDH. La conductividad iónica del electrolito aumenta tres veces respecto al PEO puro a temperatura ambiente. Estos nuevos sistemas electrolíticos con alta conductividad encuentran aplicaciones en la preparación de láminas utilizadas en baterías recargables polímero-litio.

1.5.5. Biodegradabilidad

Otra propiedad interesante es el aumento de la biodegradabilidad en nanocomposites basados en LDHs modificados orgánicamente y polímeros biodegradables. Esta mejora de la biodegradabilidad puede atribuirse a que el LDH puede actuar como catalizador en el mecanismo de degradación.

Varias publicaciones recogen la influencia de los compuestos tipo hidrotalcita en la fotodegradación de polímeros como el poli(propileno),¹⁴³ y EPDM (etilen propilen dieno);¹⁴⁴ en ambos casos observan que la presencia de hidrotalcita aumenta la velocidad de fotodegradación y reduce el tiempo de inducción a la oxidación (OIT).

1.5.6. Otras propiedades

Los nanocomposites muestran una mejora significativa de casi todas las propiedades de los polímeros. Por ejemplo, sus propiedades ópticas (transparencia) son similares a las del polímero puro, debido a que las láminas de LDH tienen un espesor de unos pocos nanómetros. Así, las láminas tienen un tamaño inferior a la longitud de onda de la luz visible, y no impiden el paso de la luz. Además, la resistencia al rayado aumenta con la incorporación de láminas de LDH.

Teniendo en cuenta todas las propiedades comentadas en los párrafos anteriores, los nanocomposites representan una prometedora alternativa a los materiales compuestos convencionales, debido a la buena dispersión de láminas nanométricas y a su marcada mejora

en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas y otras serie de propiedades físicas y químicas. Como consecuencia, ha aumentado el interés y la investigación en este tipo de materiales, encontrando aplicaciones en diversos campos tales como: las industrias del automóvil y empaquetado, en el sector agrícola,¹⁴⁵ en la obtención de electromateriales,¹⁴² sensores,¹⁴⁶ en la industria textil, como estabilizadores de tintes y pigmentos,¹⁴⁷ ..., en el campo de la Medicina para la liberación controlada de fármacos, inmovilización de enzimas, como *contenedores moleculares* que eviten la racemización,¹⁴⁸ etc.

I.6. Objetivos

La recopilación bibliográfica efectuada y que se ha resumido en los párrafos anteriores pone de manifiesto el interés que presentan los hidróxidos dobles laminares y su aplicación para la obtención de nanocomposites no sólo desde el punto de vista académico, como materiales novedosos, sino también aplicado a diversos campos. El número de publicaciones científicas referidas a los compuestos tipo hidrotalcita y nanocomposites aumenta progresivamente y son tema de discusión en numerosas reuniones científicas.

En el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca se viene trabajando con LDHs desde hace más de veinte años, en colaboración con investigadores de otras universidades (Córdoba, Sevilla, Zaragoza, Jaume I, Aveiro, Bolonia, Bucarest y Cambridge). Este trabajo ha dado lugar a 16 Tesis de Licenciatura o Trabajos de Grado, 7 Tesis Doctorales, incluyendo ésta, así como más de una centena de publicaciones en revistas de difusión internacional, y otras tantas comunicaciones a congresos y reuniones científicas. Sin embargo, la aplicación de estos materiales en la obtención de nanocomposites es un área que no había sido previamente desarrollado en nuestro grupo de trabajo.

Dentro de esta línea de investigación se inscribe la presente Tesis Doctoral. El extraordinario interés que suscitan en la actualidad los nanocomposites poliméricos se basa en unas propiedades mejoradas con respecto a los polímeros puros y a sus microcompuestos homólogos. Su desarrollo es uno de los objetivos prioritarios de este trabajo. Para ello se debe poder llegar a establecer las correspondientes y necesarias relaciones entre su estructura, los métodos y condiciones de su preparación y procesado, sus propiedades y su comportamiento en las diferentes aplicaciones, lo cual constituye la base de toda investigación en Ciencia de Materiales.

Por otro lado, en los últimos años se ha venido trabajando en la aplicación de la radiación microondas como fuente alternativa de calor en el tratamiento hidrotermal de los compuestos tipo hidrotalcita, la cual permite reducir considerablemente el tiempo de cristalización, y además permite preparar sólidos con unas características fisicoquímicas similares a las de las muestras tratadas por tratamiento hidrotermal convencional. En este trabajo se ha aplicado el método microondas-hidrotermal a hidróxidos dobles laminares

modificados orgánicamente con el objeto de obtener compuestos con cristalinidad mejorada y tamaño homogéneo.

Por otro lado, la radiación microondas también se ha aplicado en alguna reacción de polimerización, con el fin de acelerar la reacción, así como para aumentar la selectividad y evitar reacciones laterales.

I.7. Bibliografía

- [1] LeBaron, P.C. Wang, Z., Pinnavaia, T.J., *Appl. Clay Sci.* **15** (1999) 11.
- [2] Giannelis, E.P., *Adv. Mater.* **8** (1996) 29.
- [3] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fujushima, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1179.
- [4] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fujushima, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *J. Mater. Res.* **8** (1993) 11852.
- [5] Lan T., Pinnavaia, T.J., *Chem. Mater.* **6** (1994) 2216.
- [6] Fu, X., Qutubuddin, S., *Mater. Lett.* **42** (2000) 12.
- [7] Kelly, P., Akelah, A., Qutubuddin, S., Moet, A., *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 2274.
- [8] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., *J. Polym. Sci. A* **35** (1997) 2289.
- [9] Annabi-Bergaya, F., *Microporous Mesoporous Mater.* **107** (2008) 141.
- [10] Kojima Y., Usuki, A., Kawasumi, M. Okdada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *J. Polym Sci. A*, **31** (1993) 983.
- [11] Pinnavaia, T.J., Beall, G.W. (Eds.), *Polymer Clay Nanocomposites*, Wiley Series en Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (2001).
- [12] Utracki, L.A., *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, vol.1 & 2. RAPRA: Shawbury (2004).
- [13] Wypych, F., Satyanarayana, K.G. (Eds), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier (2004).
- [14] Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada A., *Macromol.* **30** (1997) 6333.
- [15] Bergman, J.S., *Chem. Comm.* **21** (1999) 2179.
- [16] Zang, G., Shichi, T., Takagi, K., *Mater. Lett.* **57** (2003) 1858.
- [17] Huang, X., Lewis, S., Brittain, W.J., Vaia, R.A., *Macromol.* **33** (2000) 2000.
- [18] Brown, J.M., Curliss, D., Vaia, R.A., *Chem. Mater.* **12** (2000) 3376.
- [19] Nguyen, Q.T., Baird, D.G., *Adv. Polym. Technol.* **25** (2006) 270.
- [20] Novak, B.M., *Adv. Mater.* **5** (1993) 422.
- [21] Utracki, L.A., Sepehr, M., Boccarelli, E., *Polym. Adv. Technol.* **18** (2007) 1.
- [22] Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.W., *Composites Sci. Technol.* **65** (2005) 491.
- [23] Kornmann, X., *Synthesis and Characterization of Thermoset-clay Nanocomposites*, Introduction- Publicación Interna, Lulea Tekniska Universite (1999).
- [24] Zeng, Q.H., Wang, D.Z., Yu, A.B., Lu, G.Q., *Nanotechnol.* **13** (2002) 549.

- [25] Gu, S.Y., Ren, J., Dong, B., *J. Polym. Sci. B* 45 (2007) 3189.
- [26] Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., Hu, G.H., Pessan, L.A., *J. Polym. Sci. B* 45 (2007) 3084.
- [27] Wang, G.-A., Wang, C.-C., Chen, C.Y., *Polymer* 46 (2005) 506.
- [28] Costa, F.R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L., Heinrich, G., *Appl. Clay Sci.* 38 (2008) 153.
- [29] Carlino, S., *Solid State Ionics* 98 (1997) 73.
- [30] Meyn, M., Beneke, K., Lagaly, G., *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201.
- [31] Prevot, V., Forano, C., Besse, J.P., *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 3.
- [32] You, Y., Zhao, H., Vance, G.F., *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 907.
- [33] Qiu, L., Chen, W., Qu, B., *Polymer* 47 (2006) 922.
- [34] Rives, V., *Layered Double Hydroxide: Present and Future*. Nova Science Publishers, Inc., New York (2001)
- [35] Allmann, R., 1970, *Chimia* 24 (1970) 99.
- [36] Rives, V., Labajos, F.M., Ulbarri, M.A., Malet, P., *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5000.
- [37] Basile, F., Fornasari, G., Gazzano, M., Vaccari, A., *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 185.
- [38] Busetto, C., Del Piero, G., Manara, G., Trifiró, F., Vaccari, A., *J. Catal.* 85 (1985) 260.
- [39] Velu, S., Swamy, C.S., *Appl. Catal. A* 145 (1996) 141.
- [40] Trujillano R., Holgado, M.J., Pigazo, F., Rives, V., *Physica B-Condensed Matter* 373 (2006) 267.
- [41] Herrero, M., Benito, P., Labajos, F.M., Rives, V., *Catal. Today* 128 (2007) 129.
- [42] Kannan, S., Dubey, A., Knozinger, H., *J. Catal.* 231 (2005) 381.
- [43] Rives, V., Labajos, F.M., Trujillano, R., Romeo, E., Monzón, A., *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 363.
- [44] Miyata, S., *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305.
- [45] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin (1983).
- [46] Rives, V., Ulbarri, M.A., *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61.
- [47] Challier, T., Slade, R.T.C., *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 367.
- [48] Oriachi, C.O., Farr, I.V., Lerner, M.M., *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 103.
- [49] Choy, J.H., Kwak, S.Y., Jeong, Y.J., Park, J.S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 4042.
- [50] Aisawa, S., Sasaki, S., Takahashi, S., Hirahara, H., Nakayama, H., Narita, E., *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 920.
- [51] Xiong, Z.G., Xu, Y.M., *Chem. Mater.* 19 (2007) 1452.
- [52] Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., *Catal. Today* 11 (1991) 173.

- [53] Courty, CH., Marilly, PH., en *A Scientific Approach to the Preparation of Bulk Mixed Oxide Catalysts*, Elsevier, Amsterdam (1983) 485.
- [54] Hernández-Moreno, M.J., Ulbarri, M.A., Rendon, J.L., Serna, C.J., *Phys. Chem. Miner.* 12 (1985) 1234.
- [55] Yamaoka, T., Abe, M., Tsuji, M., *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 1183.
- [56] Serna, C.J., Rendon, J.L., Iglesias, J.E., *Clays Clay Miner.* 10 (1982) 180.
- [57] Reichle, W. T., *Solid State Ionics* 22 (1986) 135.
- [58] Allman, R., Jepsen, J.P., *N. Jhb. Miner. Mh.* 12 (1969) 544.
- [59] Parise, J.B., Hyde, B.G., *Acta Cryst.* C42 (1986) 1277.
- [60] Clearfield, A., *Chem. Rev.* 88 (1988) 125.
- [61] Bravo-Suarez, J.J., Paez-Mozo, E.A., Oyama, S.T., *Quimica Nova* 27 (2004) 574.
- [62] Kooli, F., Jones, W., Rives, V., Ulibarri, M.A., *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 27.
- [63] Chibwe, K., Jones, W., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1989) 926.
- [64] Rocha, J., Del Arco, M., Rives, V., Ulibarri, M.A., *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2999.
- [65] Pérez- Ramírez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1767.
- [66] Smart, L., Moore, E., *Solid State Chemistry. An Introduction.* 2ª Ed. Chapman & Hall, Londres (1995) Cap.3, p. 120.
- [67] Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., Tichit, D., *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 229.
- [68] Jitianu, M., Zaharescu, M., Balasoiu, M., Jitianu, A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 217.
- [69] Hickey, L., Kloprogge, J.T., Frost, R.L., *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4347.
- [70] Oespchuck, J.M., *IEEE Trans. Microwave Theory Techniques* 32 (1984) 1200.
- [71] Jacob, J., Chia, L.H.L., Boey, F.Y.C., *J. Mater. Sci.* 6 (1995) 5321.
- [72] Church, R.H., *USBOM Report of Investigations* (1993) 9194.
- [73] Thostenson, E.T., Chou, T.-W., *Composites A* 30 (1999) 1055.
- [74] Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramarishanan, P.A., *Chem. Mater.* 11 (1999) 882.
- [75] Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J., *Resources Conservation Recycling* 34 (2002) 75.
- [76] Chen, C.M., Chen, M., Leu, F.C., Hsu, S.Y., Wang, S.C., Shi, S.C., Chen, C.F., *Diamond Related Mater.* 13 (2004) 1182.
- [77] Wathey, B., Tierney, J., Lidström, P., y Westman, J., *Drug Discovery Today* 7 (2002) 373.
- [78] D'Arrigo, M.C., Siligardi, C., Leonely, C., So, J.Y., y Kim, H.S., *J. Porous Mater.* 9 (2002) 99.
- [79] Fetter, G., Hernández, V., Rodríguez, V., Valenzuela, M.A., Lara, V.H., Bosch, P., *Mater. Lett.* 57 (2003) 1220.

- [80] Benito, P., Labajos, F.M., Rives, V., *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **43** (2004) 56.
- [81] Kannan, S., Jasra, R.V., *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2311.
- [82] Zhang, X., Hayward, D.O., Mingos, M.P., *Catal. Lett.* **88** (2003) 33.
- [83] Das, N.N., Konar, J., Mohanta, M.K., Srivastava, S.C., *J. Colloid Interface Sci.* **270** (2004) 1.
- [84] Ulibarri, M.A., Pavlovic, I., Hermosin, M. C., Cornejo, J., *Appl. Clay Sci.* **10** (1995) 131.
- [85] Carriazo, D., Del Arco, M., Martín, C., Rives, V., *Appl. Clay Sci.* **37** (2007) 231.
- [86] Hermosin, M.C., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A., Cornejo, J., *J. Environ. Sci. Health A* **28** (1993) 1875.
- [87] Klumpp, E., Conteras-Ortega, C., Klahre, P., Tino, F.J., Yapar, S., Portillo, C., Stegen, S., Queirolo, F., Schwuger, M.J., *Coll. Surf. A* **230** (2003) 111.
- [88] Tichit, D., Coq, B., *Cattech* **7** (2003) 206.
- [89] Centi, G., Perathoner, S., *Micropor. Mesopor. Mater.* **170** (2008) 3.
- [90] Albertazi, S., Basile, F., Vaccari, A., en *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Wypych, F., Satyanarayana (Eds). Elsevier (2004).
- [91] Winter, F., Wolters, M., Van Dillen, A.J. De Jong, K.P., *Appl. Catal. A* **307** (2006) 231.
- [92] Velu, S., Suzuki, K., Okazaki, M., Kapoor, M.P., Osaki, T., Ohashi, F., *J. Catal.* **194** (2000) 373.
- [93] Monzón, A., Romeo, E., Royo, C., Trujillano, R., Labajos, F.M., Rives, V., *Appl. Catal. A* **185** (1999) 53.
- [94] Medina, F., Dutrarte, R., Tichit, B., Coq, B., Salagre P., Suerias, J.E., *J. Molec. Catal. A* **119** (1997) 201.
- [95] Auer, S., Grunwaldt, J-D., Köppel, R. A., Baiker, A., *J. Molec. Catal. A* **139** (1999) 305.
- [96] Castignoli, G.L., Guercio, A., Vaccari, A., Lancia, R., *J. Porous Mater.* **2** (1995) 79.
- [97] Müller-Tamm, H., Frielingsdorf, H., Schweier, G., Reuter, L., *German Pat. 2 163* (1971) 851 a BASF AG.
- [98] Gandao, Z., Coq, B., De Ménorval, L. C., Tichit, D., *Appl. Catal. A* **147** (1996) 395.
- [99] Palomares, A.E., Prato, J.G., Marquez, F., Corma, A., *Appl. Catal. B*, **41** (2003) 3.
- [100] Pinnavaia, T. J., Rameswaran, M., Dimoptakis, E. D., Giannelis, E. P., Rightor, E. G., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **87** (1989) 227
- [101] Miyata, S., *Eur. Patent* **40634** (1981).
- [102] Costantino, U., Nocchetti, M., en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York (2001) Cap. 12, p. 383.
- [103] Del Arco, M., Cebadera, E., Gutiérrez, S., Martín, C., Montero, M.J., Rives, V., Rocha, J., Sevilla, M.A., *J. Pharm. Sci.* **93** (2004) 1649.

- [104] Wang, X., Zhang, Q., *Polym. Int.* 53 (2004) 698.
- [105] Kaluskova, R., Novota, M., Vymazal, Z., *Polym. Degrad. Stab.* 85 (2004) 903.
- [106] Beina, M., *CEA-PLS Newsletter* 3 (1992) 10.
- [107] Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazzaro, M., Zammarano, M., *Polym. Degrad. Stab.* 74 (2001) 457.
- [108] Zhao, Y., Li, F., Zhang, R., Evans, D.G., Duan, X., *Chem. Mater.* 14 (2002) 4286.
- [109] He, Q., Yin, S., Sato, T., *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 395.
- [110] Watanabe, T., Aoki, S., Ohta, S., Shirono, K., Tanaka, A., *PCT Int. Appl.* WO 9730115 A1, (1997) 18pp.
- [111] Komarneni, S., Newalkar, B.L., Li, D., Tarun, G., Lopano, C.L., Heaney, P.J., Post, J.E., *J. Porous Mater.* 10 (2003) 243.
- [112] Hussein, M.Z., Yahaya, A.H., Ping, L.M., *Dyes Pigments* 63 (2004) 135.
- [113] Guth, U., Brosda, S., Schomburg, J., *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 229.
- [114] Gardner, E., Kristen, M.H., Pinnavaia, J., *Adv. Mater.* 13 (2001) 1263.
- [115] Gao, F., *Mater. Today* 11 (2004) 50.
- [116] Haggenueller, R., Du, F.M., Fischer, J.E., Winey, K.I., *Polymer* 47 (2006) 2381.
- [117] Chen, W., Li, F., Qu, B., *Solid State Comm.* 130 (2004) 259.
- [118] Lee, W.D., Im, S.S., *J. Polym. Sci. B* 45 (2007) 28.
- [119] Hsueh, H.-B., Chen, C.-Y., *Polymer* 44 (2003) 1151.
- [120] Ding, P., Qu, B.J., *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 3758.
- [121] Rey, S., Merida-Robles, J., Han, K.S., Guerlou-Demourgues, L., Delmas, C., Duguet, E., *Polym. Int.* 48 (1999) 277.
- [122] Chen, W., Qu, B.J., *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1705.
- [123] Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P., *Chem. Mater.* 5 (1993) 1694.
- [124] Zammarano, M., Bellayer, S., Gilman, J.W., Franceschi, M., Beyer, F.L., Harris, R.H., Meriani, S., *Polymer* 47 (2006) 652.
- [125] Lee, W.D., Im, S.S., Lim, H.M., Kim, K.J., *Polymer* 47 (2006) 1364.
- [126] Constantino, U., Gallipoli, A., Rocchetti, M., Camino, G., Belluchi, F., Frache, A., *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 586.
- [127] Costantino, U., Montanari, F., Nocchetti, M., Canepa, F., Frache, A., *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1079.
- [128] Ding, P., Qu, B., *Polym. Eng. Sci.* 46 (2006) 1153.
- [129] Pucciariello, R., Tammaro, L., Villani, V., Vittoria, V., *J. Polym. Sci. B* 45 (2007) 945.
- [130] Ding, P., Qu, B., *J. Polym. Sci. B* 44 (2006) 3165.

- [131] Qiu, L., Chen, W., Qu, B., *Polym. Degrad. Stab.* **87** (2005) 433.
- [132] Du, L., Qu, B., Meng, Y., Zhu, Q., *Comp. Sci. Technol.* **66** (2006) 913.
- [133] Archara, H., Srivastava, S.K., Bhowmick, A.K., *Comp. Sci. Technol.* **63** (2007) 2807.
- [134] Kuita, T., Archara, H., Srivastava, S.K., Bhowmick, A.K., *J. Polym. Sci.* **140** (2007) 1845.
- [135] He, F.A., Zhang, L.M., Yang, F., Chen, L.S., Wu, Q., *J. Polym. Res.* **13** (2006) 483.
- [136] Letaief, S., Martín-Luengo, M.A., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 401.
- [137] Choi, D., Kader, M.A., Cho, B.H., Huh, Y., Nah, C., *J. Appl. Polym. Sci.* **98** (2005) 1688.
- [138] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.M., Paul, D.R., *J. Nanosci. Nanotech.* **5** (2005) 1547.
- [139] Hsueh, H.-B., Chen, C.-Y., *Polymer* **44** (2003) 5275.
- [140] Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J.W., Meriani, S., *Polymer* **46** (2005) 9341.
- [141] Sorrentino, A., Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Costantino, U., Marmottini, F., Padella, F., *Polymer* **46** (2005) 1601.
- [142] Liao, C.S., Ye, W.B., *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4993.
- [143] Bocchini, S., Morlat Therias, S., Gardette, J.L., Camino, G., *AIZ Workshop "Innovative Applications of Layered Materials: From Catalysis to Nanotechnology"* (2006) 93.
- [144] Kumar, B., Rana, S., Singh, R.P., *Polym. Lett.* **1** (2007) 748.
- [145] Izumi, Y., Sato, S., Urabe, K., *Chem. Lett.* (1983) 1694
- [146] Shan, D., Cosnier, S., Mousty, C., *Anal. Chem.* **75** (2003) 3872.
- [147] Bauer, J., Behrens, P., Speckbacher, M., Langhals, H., *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 241.
- [148] Evans, D.G., Duan, X., *Chem. Comm.* (2006) 485.

II.-MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1. Materiales

Los reactivos utilizados para la obtención de los compuestos laminares objeto de estudio en el presente trabajo fueron:

- Hidróxido Sódico NaOH en lentejas, suministrado por Panreac (purísimo, ref. 141687).
- Nitrato de Aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ suministrado por Panreac (purísimo, ref. 141099).
- Nitrato de Magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suministrado por Panreac (para análisis, ref. 141099).
- Ácido adípico $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ suministrado por Panreac (PRS, ref. 142342).
- Dodecilsulfato sódico $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$ suministrado por Panreac (RFE, USP-NF, BP, Ph. Eur. Ref. 142363).
- Ácido tereftálico $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CO}_2\text{H)}_2$ suministrado por Fluka (purísimo, ref. 86420).
- Sal sódica del ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)CH}_2\text{NaSO}_3$ suministrado por Aldrich (98%, ref. 186082)

Para la síntesis de los diferentes polímeros los reactivos utilizados fueron:

- Ácido adípico $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ suministrado por Panreac (PRS, ref. 142342).
- Hexametilendiamina $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ suministrado por Panreac (99% PS, ref. 161277).
- Dimetiltereftalato $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CO}_2\text{CH}_3)_2$ suministrado por Aldrich (≥ 99 , ref. 185124).
- Etilenglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ suministrado por Panreac (PR, ref. 141316).

- Resina de poliéster insaturado, Quires® 275 suministrada por CPB, Portugal. Esta resina contiene aproximadamente el 34% en peso de estireno.

Los gases utilizados para las medidas de superficie específica y porosidad, análisis térmico y reducción a temperatura programada han sido: Nitrógeno N-35 (99.95%), Helio N-48 (99.998%), aire sintético N-50 (99.9990%), Oxígeno B-50 (99.997%) y H₂/Ar al 5%. Todos fueron suministrados por L'Air Liquide España, S.A., en envases metálicos de acero y utilizados sin purificación posterior.

II.2. Métodos Experimentales

II.2.1. Análisis químico elemental

Dadas las distintas proporciones en que se combinan los cationes divalentes y trivalentes en los compuestos tipo hidrotalcita, dependiendo del método de preparación de los mismos, se realizó su análisis químico elemental a fin de determinar la relación M²⁺/M³⁺, para luego, con ayuda de otras técnicas, poder deducir las fórmulas de estos compuestos.

El análisis químico elemental se realizó en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca, mediante Absorción Atómica en un aparato MARK 2 ELL-240 tras previa disgregación de las muestras en ácido nítrico.

Para determinar la cantidad de anión orgánico y la presencia de otros aniones en el espacio interlaminar de los sólidos laminares, como por ejemplo carbonatos o nitratos, se llevó a cabo el análisis de C, H, N y S. Este análisis se realizó en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid, mediante un Analizador Elemental LECO CHNS-932.

II.2.2. Difracción de rayos X (PXRD)

La difracción de Rayos X es una técnica muy empleada en el estudio de compuestos laminares. En el presente trabajo se utilizó tanto para caracterizar las distintas muestras laminares preparadas, como para identificar los polímeros obtenidos, ya que en la mayoría de los

casos son polímeros semicristalinos que dan lugar a difracciones características. La técnica seguida fue la de polvo desorientado.

Se utilizó un difractómetro SIEMENS D-500 provisto de un sistema DIFRACT-AT y microprocesador DACO-MP, anticátodo de Cu y filtro de grafito, para seleccionar la radiación $K\alpha$ del cobre a la que corresponde una longitud de onda de 1.54 Å.

Las condiciones de registro fueron las siguientes: intensidad de corriente 30 mA, tensión 40 kV y potencia 1200 W. Se exploró la zona entre 5° y 70° con una velocidad de barrido de 2 °/min y un tiempo de recogida de datos de 1.5 s/paso. Con objeto de evitar posibles problemas por falta de homogeneidad de la muestra, se utilizaron rendijas de 1°. Con las facilidades que permite el programa del ordenador que controla el difractómetro, se eliminó la difracción debida a la línea $K\alpha_2$ del cobre.

Para la identificación de los componentes de las muestras a partir de sus máximos de difracción se utilizó fundamentalmente el fichero del Joint Committee on Powder Diffraction Standards,¹ así como los datos encontrados en la bibliografía relativa a estos compuestos.

II.2.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los materiales, tanto los precursores laminares, como los polímeros y sus respectivos nanocomposites, fueron estudiados por espectroscopia infrarroja mediante transformada de Fourier (FT-IR). En nuestro caso se ha utilizado un espectrómetro infrarrojo con Transformada de Fourier PERKIN-ELMER FT1730 en el intervalo comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} . Se trata de un espectrómetro monohaz provisto de una fuente de radiación láser He-Ne (632.8 nm). Las muestras se dispusieron en pastillas de KBr (Merck) y los espectros registrados son el promedio de 50 barridos, con una resolución nominal de 4 cm^{-1} . Los espectros fueron guardados en soporte magnético y posteriormente sus gráficas plasmadas en papel con el programa Origin 6.0.

Previamente al registro del espectro se registró un fondo de la atmósfera. El instrumento automáticamente divide la transmitancia en el espectro de la muestra para cada longitud de onda en el intervalo registrado, por la transmitancia a esa misma longitud de onda, en el espectro de dicho fondo. El espectro cociente así registrado es el que se almacena en la memoria del ordenador y que puede trasvasarse a cualquier otro soporte magnético.

Debido a que las condiciones de la atmósfera circundante no son exactamente iguales durante el registro del fondo (la propia respiración del operario modifica la composición de dicha atmósfera en el entorno más inmediato de la cámara de muestra durante la colocación de ésta), la cancelación de la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del CO₂ atmosférico (próxima a 2400-2300 cm⁻¹) no es perfecta, y en algunas ocasiones se registran pequeñas *absorciones* o *emisiones* de energía en esta posición del espectro.

II.2.4. Análisis térmico diferencial (DTA)

Las variaciones energéticas que tienen lugar en un compuesto cuando se somete a calentamiento controlado es la base del análisis térmico diferencial (DTA). Los procesos de evaporación y cualquier reacción que se produzca durante el calentamiento (deshidrataciones, combustiones, reacciones redox, etc.), según sean exotérmicas o endotérmicas, darán lugar a cesiones o absorciones de calor, respectivamente, detectables con la instrumentación adecuada.

El DTA consiste en registrar los cambios energéticos (absorciones o cesiones de calor) que tienen lugar cuando la muestra se somete a un calentamiento progresivo, mediante la medida de la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia que no experimenta ningún cambio en el intervalo de temperatura considerado (alúmina calcinada a 1250 °C, generalmente).

En nuestro estudio se ha empleado un aparato PERKIN-ELMER DTA-7 con un horno vertical, termopares y registro automático, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, conectado a un ordenador PC que ejecuta el programa Pyris. Con objeto de identificar posibles procesos de oxidación, los diagramas se registraron manteniendo las muestras en atmósfera dinámica (30 ml/min) de oxígeno o nitrógeno.

II.2.5. Análisis Termogravimétrico (TG)

La base de este método es la variación de masa que tiene lugar cuando la muestra se somete a un calentamiento controlado. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de masa que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y las condiciones de calentamiento.

En este trabajo esta técnica se utilizó para determinar el contenido de agua y aniones en las muestras laminares y para observar la descomposición de los nanocomposites poliméricos, registrando la pérdida de masa de la muestra al someterla a un calentamiento progresivo en un programa lineal.

Se utilizó una termobalanza PERKIN-ELMER TGA-7 con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, conectada a un ordenador PC que ejecuta el programa Pyris.

La combinación de ambos métodos térmicos (DTA y TG) sobre la misma muestra es muy útil, confirmando en el mismo intervalo de temperaturas variaciones significativas por cambios de convexidad, inflexión y picos de las curvas.

II.2.6. Área Superficial y Porosidad

Los estudios de área superficial específica y porosidad de los distintos compuestos laminares se realizaron a partir de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196 °C, siguiendo los métodos de B.E.T.,² de Cranston e Inkley,³ el método empírico de la recta θ y la ecuación de Halsey⁵ para la determinación del espesor de la capa adsorbida.

Los registros de las isothermas de adsorción/desorción de N₂ se llevaron a cabo en un analizador MICROMERITICS GEMINI, que permite el registro de la isoterma completa de adsorción/desorción. El equipo, suministrado por la casa MICROMERITICS, está gobernado por un ordenador PC que ejecuta el programa STAR DRVR. Entre las distintas posibilidades de registro de isothermas que permite el programa, el protocolo seguido para este trabajo fue fijar las presiones relativas de equilibrio, fijando en 5 min el tiempo de estabilidad del valor de la presión relativa para considerar que se ha alcanzado el equilibrio. Se registraron 25 puntos para el proceso de adsorción y 20 para el de desorción. Previamente al registro de la isoterma, la muestra (entre 0.1 y 0.2 g) se sometió a limpieza superficial, para lo que se mantuvo en un horno MICROMERITICS FLOWPREP 060 a 150°C durante 2 horas, haciendo pasar una corriente de N₂. Posteriormente la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de nitrógeno. La muestra fría se degasificó, en el equipo de registro de la isoterma, a una presión de 10⁻³ mm de Hg durante 5 minutos.

La isoterma se construyó representando gráficamente los valores de volúmenes adsorbidos (V_i) referidos a un gramo de muestra, frente a las presiones relativas de equilibrio p/p_0 .

A partir de estas isotermas, el área superficial específica se determinó mediante la aplicación de la ecuación B.E.T.:²

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} p/p_0$$

donde:

p/p_0 = presión relativa de equilibrio

V = volumen de gas adsorbido a la presión p

p_0 = presión de saturación del gas

V_m = volumen de gas que forma la monocapa

C = constante BET, relacionada con los valores de adsorción en la primera y siguientes capas de gas adsorbido.

A partir de la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C se realizaron asimismo los cálculos de distribución de tamaño de poros. El método de cálculo utilizado para conocer dicha distribución de poros fue análogo al descrito por Cranston e Inkley³, a partir de la ecuación de Kelvin, que en las condiciones experimentales utilizadas queda reducida a:

$$r_k = 0.411 \log^{-1}(p_0/p) \quad (r_k = \text{radio de Kelvin en nm})$$

Para la determinación del espesor de la capa adsorbida se aplicó la ecuación de Halsey⁵ en la forma:

$$t = 0.354 [5/\ln(p_0/p)]^{1/3} \quad (t \text{ en nm})$$

Asimismo, se ha aplicado el método empírico de la "recta t ", descrito por Lippens y de Boer,⁴ para establecer la posible existencia de microporos en las muestras estudiadas. La representación de la cantidad de gas adsorbido frente al espesor de la capa adsorbida permite detectar la presencia de microporos ($d \leq 1.6 \text{ nm}$) cuando la ordenada en el origen resulta distinta

de cero, correspondiendo su valor a la cantidad de gas en ellos retenida. A partir de la pendiente de la recta se calculó asimismo el área externa de cada muestra, S_t , mediante la expresión

$$S_t = 15.6 \cdot (V_a/t)$$

cuando V_a se expresa en $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ y t en Å . La superficie equivalente a la adsorción en los microporos se determina a partir de esta misma representación gráfica mediante la aplicación de la ecuación:

$$S_m = 4.35 \cdot (\text{ordenada en el origen})$$

En algunas ocasiones, la representación t no conduce a un solo tramo recto, sino a dos o más. En tal caso, el primer tramo, correspondiente a valores bajos de t , representa una capa adsorbida en mesoporos y el llenado completo de los poros de radio menor. Por lo tanto, a partir de la pendiente del segundo tramo recto se obtiene la superficie correspondiente a los poros anchos.

Los cálculos necesarios para la determinación de estos parámetros se han realizado con la ayuda de un programa de cálculo, SAPO 4.5, desarrollado para un ordenador Macintosh.⁶

11.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las fotografías de *microscopía electrónica de transmisión* se obtuvieron en el Servicio General de Microscopía Electrónica de la Universidad de Salamanca, con un microscopio ZEISS-902. Las muestras se prepararon dispersándolas en acetona mediante ultrasonidos y depositando una gota de esta suspensión sobre una rejilla de cobre previamente impregnada con una película de carbono amorfo por arco voltaico.

11.2.8. Haz de Iones Focalizado (FIB)

El FIB consiste en hacer incidir un haz de iones de Ga de muy pequeño diámetro (alrededor de 7nm) sobre la muestra, lo que permite realizar bombardeos, con idea de marcar, cortar, agujerear, o efectuar depósitos localizados de capas de diferentes materiales. En este

trabajo el haz de iones focalizado se ha utilizado para obtener imágenes y seccionar parte de la muestra para poder luego visualizarla mediante microscopia TEM.

Cuando el haz de iones incide sobre la muestra pueden producirse diferentes efectos, como la implantación de iones procedentes del haz, la emisión de iones o átomos neutros de la muestra, y/o la emisión de electrones secundarios o retrodispersados, Fig. II.1. A partir de estos últimos, y mediante el uso de un detector, es posible obtener una imagen de la muestra, pero de peor calidad y menor resolución que la microscopia de transmisión.

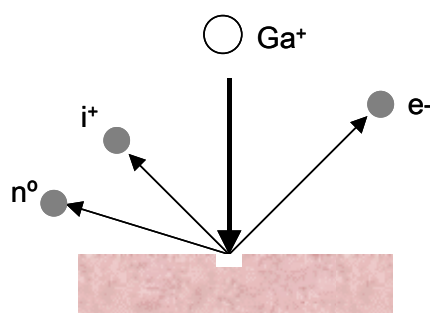


Figura II.1. Esquema de los procesos que tienen lugar en el FIB debido a la interacción del haz de iones con la muestra.

En nuestro caso las medidas fueron realizadas en el *Interface Analysis Centre* de la Universidad de Bristol, utilizando un aparato FIB201 fabricado por FEI. El instrumento es capaz de producir iones de Ga de radio entre 7 (a 1 pA de corriente de haz) y 300 nm (a 12 nA) a 30 keV de energía.

II.2.9. Distribución de tamaño de partícula

Con el fin de completar la caracterización de los compuestos tipo hidrotalcita obtenidos y optimizar resultados se determinó la distribución de tamaño de partículas de las muestras sintetizadas.

Se utilizó un analizador de tamaño de partículas MALVERN, Mastersizer 2000, que permite medidas de partículas con diámetro entre 0.02 y 2000 μm . La distribución de tamaño de partículas se obtiene mediante difracción láser: el sistema utiliza dos fuentes de láser, una de luz roja (láser He-Ne, 630 nm) para partículas más grandes y otra de luz azul (fuente en estado sólido, 470 nm) para las partículas más pequeñas.

Antes de medir el tamaño de partículas, las muestras deben ser dispersadas, con ayuda o no de ultrasonidos. Por eso el aparato tiene dos accesorios de dispersión: el Hydro 2000G cuando el dispersante es agua y el Hydro 2000SM cuando se necesita un dispersante diferente al agua o la cantidad de muestra es pequeña. El equipo está conectado a un ordenador PC que ejecuta el programa Mastersizer, suministrado también por la casa Malvern.

II.2.10. Ensayos Mecánicos

Para determinar las propiedades mecánicas de los nanocomposites obtenidos con Poliéster insaturado se llevaron a cabo los ensayos de tracción de acuerdo con la norma ISO 178.⁷ El ensayo de tracción de un material consiste en someter una probeta normalizada de dicho material a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. Los ensayos se realizaron en una máquina INSTRON®, a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) utilizando probetas con una relación longitud/espesor de 16 y una velocidad de tracción de 2 mm.min⁻¹. Todos los ensayos fueron repetidos 5 veces con el fin de reducir el error experimental.

II.2.11. Análisis Termomecánico dinámico (DTMA)

El análisis termomecánico dinámico determina el módulo de elasticidad (o módulo de almacenamiento G'), el módulo de viscosidad (o módulo de pérdida G''), y el coeficiente de amortiguamiento ($\tan \Delta$) en función de la temperatura, la frecuencia o el tiempo. El análisis DTMA identifica las regiones de transición de los polímeros, tales como la transición vítrea (T_g), y se puede utilizar para el control de calidad o desarrollo de productos.

Los análisis DTMA fueron realizados en un aparato PL-MkII (Polymer Laboratories, UK). Se utilizó una frecuencia de 1Hz entre 25 y 150 °C a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min. Se realizaron tres ensayos de cada muestra con el fin de reducir el error experimental.

II.2.12. Ensayos de fuego

El calorímetro cónico ha sido ampliamente utilizado en la evaluación del proceso de inflamación de los polímeros. La técnica es particularmente útil para medir la tasa de liberación de calor (HRR), el calor total liberado (THR), la temperatura de ignición (TTI), la emisión de

humos (SEA - área específica de extinción) y el promedio de CO y CO₂ liberados, que representan los parámetros más importantes para determinar el comportamiento frente al fuego

Los ensayos de fuego se realizaron en un calorímetro cónico de FIRE TESTING TECHNOLOGY LTD y aplicando un flujo de calor de 50kW/m². La tasa de liberación de calor, la pérdida de masa y el área específica de extinción se obtuvieron utilizando software en línea.

II.3.Tratamiento térmico de los LDHs

Con el fin de mejorar la cristalinidad y homogeneidad de los materiales tipo hidrotalcita (características requeridas para la obtención de nanocomposites), la suspensión obtenida durante la etapa de preparación fue sometida a tratamiento microondas-hidrotermal.

Para el tratamiento microondas-hidrotermal se utilizó un microondas MILESTONE ETHOS PLUS, que controla la temperatura, ajustando dinámicamente la potencia para mantener una curva de temperatura previamente definida. Tiene dos magnetrones de 800 W que proporcionan una potencia de 1600 W, pero la potencia máxima emitida es de 1000 W para aumentar la vida del magnetrón y asegurar la emisión de potencia constante en el tiempo. Se trata de un horno multimodo en el que la uniformidad del campo se consigue con un difusor de microondas con forma de pirámide situado en la “cámara de premezcla”. El horno microondas tiene un rotor segmentado de media presión en el que se pueden colocar hasta 10 vasos. Los vasos de teflón TFM, que contienen la suspensión que se va a someter a envejecimiento, se introducen en una carcasa de plástico HTC, luego en el segmento de polipropileno, y se cierran con ayuda de una llave dinamométrica que asegura que los vasos permanecerán cerrados a su presión máxima operativa (35 bar). En el vaso de referencia se introduce la sonda de temperatura, que está recubierta por un material cerámico que permite que se ponga en contacto con la muestra sin que se dañe.

En la Fig. II.2 se recoge, a modo de ejemplo, el programa de calentamiento de una de las muestras estudiadas; en todos los procesos de envejecimiento con microondas el programa de calentamiento es el mismo, sólo se varió el tiempo y la temperatura de calentamiento de la muestra.

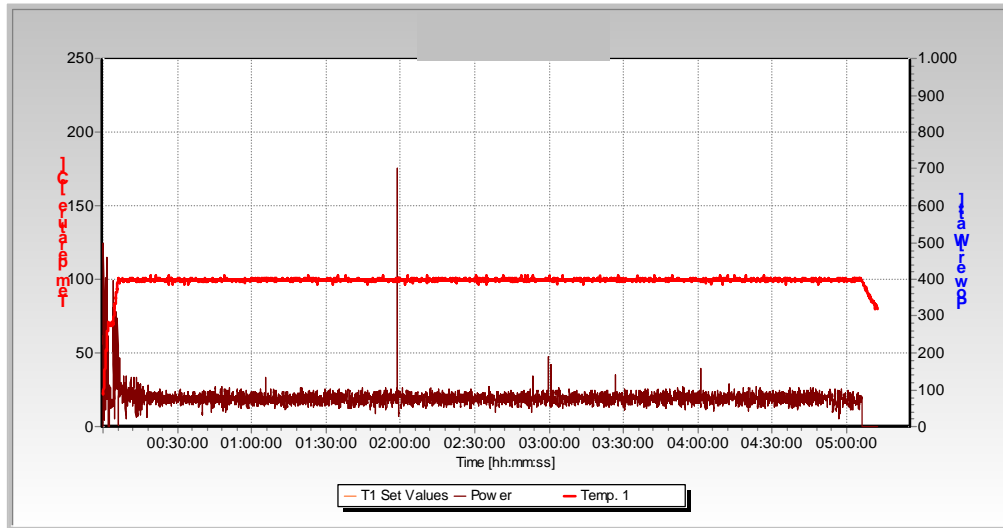


Figura II.2. Perfil de temperaturas y de potencia aplicados en una de las muestras estudiadas

Para llevar a cabo el tratamiento comentado anteriormente se utiliza un Software EASYWAVE, en el que el operador dibuja la curva de temperatura–tiempo deseada, y comienza el funcionamiento. El EASYWAVE replica la curva, comparando continuamente el perfil definido con la temperatura real medida por la sonda de temperatura. Se aplica únicamente una cantidad de potencia mínima necesaria para mantener la curva dentro de los límites definidos. EASYWAVE incorpora algoritmos para comparar de manera muy precisa todos los datos del sensor de temperatura y ajustar dinámicamente la potencia. Cualquier mínima desviación de la curva se reconoce inmediatamente y se ajusta la potencia de acuerdo a ella. Como se muestra en la Figura II.2, todos los datos de control y los procedimientos son almacenados permanentemente y el operador recibe un informe completo.

II.4. Bibliografía

- [1] JCPDS: JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, 1977, *International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A.*
- [2] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [3] Cranston, R. W., Inkley, F.A., *Adv. Catal.* 9 (1957) 143.
- [4] Lippens, B. C., De Boer, J.H., *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- [5] Halsey, G. D., *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931.
- [6] Rives, V., *Adsorption Sci. Technol.* 8 (1991) 95.
- [7] ISO 178: www.iso.org. (2008). Última consulta 1-Abril-2008.

III.- PRECURSORES LDHs

III.1. Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs) son normalmente compuestos muy hidrofílicos.¹ Este carácter hidrofílico hace que estos materiales sean adecuados para la obtención de nanocompuestos basados en polímeros solubles o fácilmente dispersables en agua, como por ejemplo polivinilalcohol, óxidos de polietileno, látex, polivinilpirrolidina,... Sin embargo, estos compuestos tipo hidrotalcita son básicamente incompatibles con polímeros hidrófobos.^{1,2} Para adaptar estos materiales al sistema polimérico nanocompuesto, de carácter hidrófobo, es necesario modificarlos orgánicamente, resultando compuestos tipo hidrotalcita más compatibles con el polímero y en los que, además, se consigue aumentar su espaciado interlaminares considerablemente, de modo que la intercalación del polímero entre las láminas es más fácil, y por consiguiente también la deslaminación del material inorgánico.²

La intercalación de compuestos orgánicos se viene estudiando desde hace muchos años.³ Habitualmente, los aniones orgánicos intercalados en la interlámina de los LDHs poseen grupos aniónicos ($-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^-$) que pueden formar enlaces de hidrógeno fuertes con las láminas hidroxiladas. De este modo, el esqueleto hidrocarbonado hidrófobo está lejos de la superficie de las láminas que es hidrofílica, obteniéndose así la conformación de mínima energía. Las moléculas α , ω – dianiónicas tienen un efecto pilareante, uniendo dos láminas adyacentes separadas por un espacio basal proporcional al tamaño del esqueleto hidrocarbonado. En este caso se obtienen organoarcillas con una única lámina de aniones en su región interlaminares. Para moléculas monoaniónicas se obtienen bicapas o reordenamientos de láminas trenzadas que dan lugar a un aumento en la distancia interlaminares, normalmente mayor de 15 Å.^{4,5} En cualquier caso, en este tipo de sistemas, el empaquetamiento de los aniones en el espacio interlaminares depende de la relación entre la carga y el tamaño de los aniones y el área libre por unidad de carga de las láminas.³

Se han utilizado generalmente cinco métodos para la preparación⁵ de hidróxidos dobles laminares modificados orgánicamente: (i) intercambio aniónico, (ii) síntesis directa mediante coprecipitación; (iii) reconstrucción de LDHs calcinados, (iv) reacción térmica, e (v) intercambio en glicerol. El problema común de todos los métodos es la contaminación de los materiales con carbonato, ya que el carbonato se incorpora muy fácilmente a la interlámina desde el CO_2

atmosférico. Por lo tanto, es necesario utilizar agua desionizada y descarbonatada y evitar el contacto de la muestra con la atmósfera. ⁶

(i) Método de intercambio aniónico.- Este método es el más utilizado para la obtención de organo-LDHs. Generalmente, la reacción de intercambio aniónico se lleva a cabo por la dispersión del LDH precursor en una disolución acuosa que contiene un exceso del anión orgánico que se quiere incorporar. El anión orgánico a incorporar debe ser estable al pH de intercambio, y si la relación M^{2+}/M^{3+} del LDH precursor debe ser mantenida durante el intercambio, las láminas de hidroxilo también deberían ser estables.⁷

Se han incorporado una gran cantidad de aniones orgánicos al espacio interlaminar de compuestos tipo hidrotalcita utilizando este método. Entre otros se incluyen porfirinas funcionalizadas con grupos sulfonato o carbonato,⁸⁻¹⁰ malonato,¹¹ difosfonatos aromáticos,¹² etc.

(ii) Síntesis directa o coprecipitación.- Este método ha sido desarrollado durante numerosos años para la obtención de compuestos tipo hidrotalcita conteniendo aniones inorgánicos simples.⁷ Para la obtención de LDH modificados orgánicamente se sigue un procedimiento similar: una disolución acuosa que contiene sales de los cationes divalente y trivalente se añade lentamente a una disolución acuosa que contiene el anión orgánico. Normalmente este proceso se hace a pH constante por adición de NaOH. El anión que se quiere introducir tiene que tener gran afinidad con las láminas de hidroxilos; si no, pueden incorporarse los aniones de las sales metálicas, contaminando así el LDH. Por esta razón, se utilizan como sales metálicas cloruros o nitratos, debido a la baja afinidad de estos aniones por las láminas de hidroxilos.¹³

En algunos casos, con este método no se obtienen fases bien cristalizadas, y es necesario un tratamiento hidrotermal posterior, bien convencional o bajo radiación microondas, para mejorar la cristalinidad de estos materiales.

(iii) Reconstrucción de LDH calcinados.- El *efecto memoria* de los LDHs proporciona una ruta sintética efectiva para la inserción de aniones tanto orgánicos como inorgánicos en el espacio interlaminar de este tipo de compuestos. Una ventaja de este método es que se evita la competencia de otros aniones; sin embargo, puede existir contaminación por el CO_2

atmosférico. La facilidad y grado de reconstrucción dependen de las propiedades de los cationes laminares, así como de la temperatura de calcinación previa.¹⁴

La reconstrucción de un LDH a partir de un óxido mixto metálico se cree que ocurre a través de una reacción topotáctica (el entramado cristalino del compuesto original queda inalterado). Para mejorar la cristalinidad del producto rehidratado, Carlino y col.¹⁵ recomiendan calcinar el LDH precursor con una rampa de calentamiento lenta ($\sim 1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Así se previene la eliminación rápida del dióxido de carbono y del agua, que tiene lugar cuando se somete a calentamiento directo, rompiendo la estructura laminar del compuesto inicial.

Con este método se ha preparado una gran variedad de LDHs modificados orgánicamente, como por ejemplo compuestos tipo hidrotalcita con naftalencarboxilato¹⁶ o aniones de cobalto ftalocianinetetrasulfonatos.¹⁷

(iv) Reacción térmica.- Es un método relativamente nuevo para la obtención de compuestos tipo hidrotalcita modificados orgánicamente. Los primeros en utilizar este método fueron Carlino y Hudson,¹⁸ haciendo reaccionar ácido sebácico con un LDH $\text{MgAl}(\text{CO}_3)$. En este procedimiento se mezcla el ácido sebácico con $\text{MgAl}(\text{CO}_3)$, después se calienta a una temperatura 20-30 $^\circ\text{C}$ superior a la temperatura de fusión del ácido sebácico.

Este procedimiento ha sido también utilizado para la incorporación de aniones fenilfosfonato y caprato en un LDH Mg, Al .^{15,19} Con este método, además del organo-LDH, se obtiene otra fase de compuesto tipo hidrotalcita sin reaccionar, es decir, con carbonato en el espacio interlaminar. Aunque hasta el momento no se ha obtenido ningún compuesto organo-LDH puro por este método, esta ruta sintética es una alternativa muy interesante a los métodos convencionales.

(v) Intercambio en glicerol.- Consiste en la intercalación de un ácido orgánico entre las láminas del compuesto laminar mediante intercambio aniónico realizado en glicerol o algún otro glicol. El intercambio en glicerol puede llevarse a cabo de dos modos diferentes. Primero, el compuesto tipo hidrotalcita se calienta en glicerol, con el fin de expandir la región interlaminar del compuesto laminar; luego, el compuesto laminar tipo hidrotalcita expandido se pone en contacto con una disolución del ácido carboxílico requerido para que tenga lugar el intercambio. En el segundo método el hidróxido doble laminar o el óxido derivado de él por

calcinación se pone en contacto y en agitación en una disolución del ácido carboxílico o de su sal en glicerina. Este método fue utilizado por Pinnavaia²⁰, quien intercaló ácidos nonanoico y adípico en un LDH de Mg, Al tipo manaseita.

oooOOooo

En este trabajo se han preparado diferentes LDHs modificados orgánicamente, los cuales serán utilizados posteriormente para la obtención de los nanocompuestos. Todos ellos se han preparado mediante el método de coprecipitación, seguido de un posterior tratamiento hidrotermal o de envejecimiento. La elección de los diferentes aniones incorporados entre las láminas se justifica por:

1.- La compatibilidad de estos compuestos orgánicos con los polímeros que se utilizarán posteriormente.

2.- Los diferentes métodos de preparación con los que se obtendrán los nanocomposites.

3.- El interés en determinar si el anión presente en el espacio interlaminar tiene influencia sobre la modificación posterior de las propiedades de los materiales finales. En trabajos anteriores sobre nanocompuestos basados en montmorillonita se ha observado que la montmorillonita modificada orgánicamente puede dañar considerablemente la eficacia del refuerzo de las láminas, la estabilidad térmica y la durabilidad del producto final.²¹

El posterior tratamiento hidrotermal al que se someterán los diferentes sólidos será el tratamiento microondas-hidrotermal ya optimizado previamente.²² La elección de este método se debe fundamentalmente a las ventajas que presenta este procedimiento (rapidez, ahorro energético, calentamiento selectivo y controlado,...)²³ y a las propiedades que previamente se han obtenido para materiales similares a los aquí estudiados, como son un mayor orden tanto laminar como interlaminar, y homogeneidad en el tamaño de los sólidos obtenidos.^{22,24}

III.2. Procedimiento de síntesis

Como se ha comentado anteriormente, las muestras han sido preparadas por el método de coprecipitación.⁷ Una disolución acuosa de las sales de los cationes (en relación molar $Mg^{2+}/Al^{3+}=2/1$) se añadió a una disolución acuosa del anión orgánico requerido (adipato, dodecilsulfato, tereftalato o 2-metil-2-propen-1-sulfonato). La relación molar [(anión orgánico)/cación trivalente] fue 2/1, es decir, doble que la estequiométrica. El pH se mantuvo constante a un valor previamente fijado y diferente en cada caso, por adición de NaOH 1M empleando para ello un pH-burette 240 de Crison.

Una vez finalizada la adición, se tomaron diferentes alícuotas de la suspensión obtenida y se sometieron a tratamiento microondas-hidrotermal con el fin de obtener sólidos altamente ordenados. Con el objetivo de eliminar el NO_3^- , Na^+ y el exceso de anión orgánico, los sólidos se separaron por centrifugación y se lavaron repetidamente con agua desionizada y descarbonatada, con el fin de evitar la contaminación por CO_2 en este proceso. Posteriormente se secaron los precipitados a vacío durante dos días a temperatura ambiente.

Los sólidos obtenidos se han nombrado en función del tiempo del tratamiento al cual han sido sometidos, MAX0 para la muestra no envejecida y MAX t para las muestras tratadas en microondas a 125 °C, donde t es el tiempo de irradiación en minutos ($t=10, 30, 60, 180, 300$) y X es A, DSO, TF, SMPS, dependiendo de si el anión intercalado es adipato, dodecilsulfato, tereftalato o 2-metil-2-propen-1-sulfonato, respectivamente.

III.3 Sistema LDH-Adipato

III.3.1. Análisis químico elemental

La Tabla III.1 recoge la relación molar Mg/Al y la fórmula química de todas las muestras del sistema MAA. A partir del contenido porcentual de Mg y Al, se calculó la relación molar entre los cationes laminares, así como los valores de fracción atómica de los mismos (valor dado en la fórmula de los compuestos). Del mismo modo, a partir del contenido porcentual de Al y C se ha calculado la relación molar entre ellos y se ha determinado la cantidad de adipato presente en el sólido.

La cantidad de agua en cada sólido se ha calculado mediante análisis cuantitativo de la pérdida de peso total registrada en el diagrama de análisis termogravimétrico (mostrados más adelante).⁷

Tabla III.1. Relación molar Mg/Al y fórmula química de todos los sólidos del sistema MgAl-Adipato.

Muestra	Mg/Al	Fórmula
MAA0	1.94	$\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0.152} \cdot 0.41\text{H}_2\text{O}$
MAA10	2.03	$\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0.153} \cdot 0.44\text{H}_2\text{O}$
MAA30	2.12	$\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0.156} \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$
MAA60	1.94	$\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0.157} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$
MAA180	2.03	$\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0.158} \cdot 0.07\text{H}_2\text{O}$
MAA300	2.12	$\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0.160} \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$

Evaluando los datos experimentales, se comprueba que todos los materiales sintetizados presentan una relación atómica similar a la de la disolución de partida, con valores comprendidos entre 1.95 y 2.13. Se puede concluir que la precipitación tiene lugar de modo casi cuantitativo.

En cuanto a la cantidad de anión presente en los sólidos, se observa que la cantidad presente es bastante cercana al valor requerido para compensar el exceso de carga. Sin embargo, cabe destacar que la cantidad de adipato aumenta ligeramente con el tiempo de tratamiento bajo radiación microondas. La pequeña variación observada en la composición química puede ser atribuida a la presencia de aniones adipato adsorbidos en la superficie de los

sólidos, aunque, en principio, no puede ser descartada la presencia de una pequeña proporción de carbonato en la interlámina junto con los aniones orgánicos.

III.3.2-Difracción de Rayos X

Debido a que los sólidos obtenidos cristalizan en forma de pequeños cristalitas dispersos, se emplea para su caracterización estructural el método de difracción de rayos X de polvo microcristalino, PXRD. Esta técnica es esencial en el análisis de estos sólidos, ya que la identificación de la estructura cristalina de cualquier material se puede realizar en base al análisis de las posiciones e intensidades de los picos observados en el difractograma. Por lo tanto, el empleo de esta técnica va a permitir, además, determinar la presencia de otras fases cristalinas.

En la Figura III.1 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de los sólidos intercalados con adipato obtenidos mediante el método microondas hidrotérmal a diferentes tiempos.

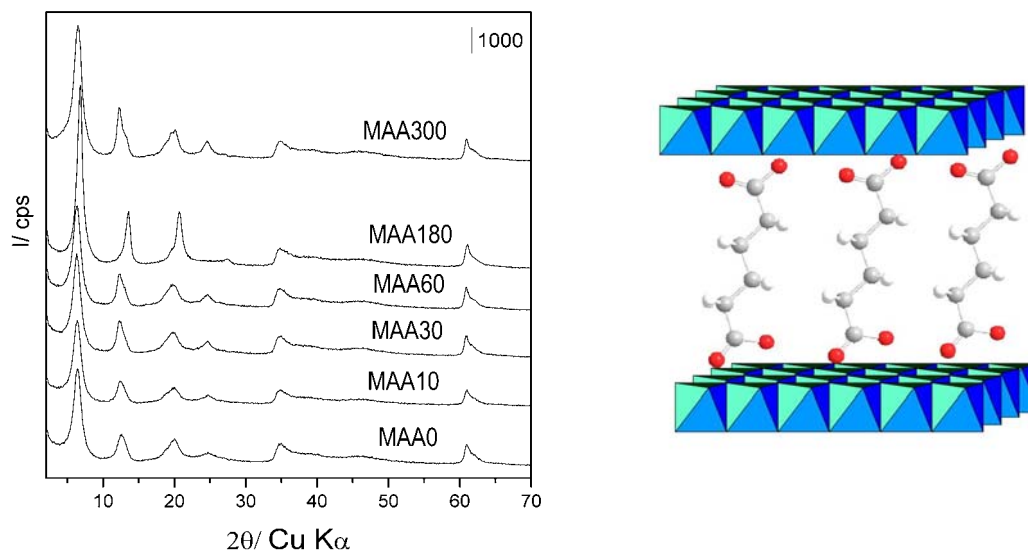


Figura III.1. Difractogramas de los sólidos intercalados con adipato, sometidos a diferentes tiempos de radiación microondas.

Los difractogramas indican que la única fase cristalina detectada se corresponde con un único hidróxido doble laminar tipo hidrotalcita. Además, el espaciado al que aparecen las reflexiones basales, aproximadamente 14 Å para la primera de ellas en todas las muestras, pone de manifiesto que el único anión interlaminar es el adipato, que se encuentra en disposición perpendicular a las láminas tipo brucita.

El aumento en el grado de cristalinidad no es tan acusado como en estudios previos de compuestos tipo hidrotalcita con carbonato intercalado,^{25,26} siendo necesario un tiempo de irradiación de 180 min para obtener un aumento apreciable de la cristalinidad, mientras que si se prolonga el tratamiento a tiempos más largos, 300 min, se observa una disminución en el orden cristalino del sólido.

A partir del difractograma se pueden determinar los parámetros que describen la celda unidad del material. Uno de los parámetros estructurales clave de las hidrotalcitas es la distancia basal, c_0 , que es igual a la suma del espesor de una lámina tipo brucita y del de una interlámina. Para determinar el valor de este parámetro se emplean los espaciados de las reflexiones basales, que están relacionados con c_0 en la forma $c_0 = nd(00l)$ (n y $l = n^\circ$ enteros). La relación entre n y l depende del número de láminas tipo brucita por celda unidad, m . Para un politipo de una sola lámina ($l = n = 1$), el valor experimental de c_0 es el parámetro de celda unidad c , y su valor es igual al espaciado de la primera reflexión a valores bajos de 2θ . Para un politipo de m láminas, el periodo de la celda unidad es $c = mc_0$ y es la relación entre c_0 y el espaciado basal de la primera reflexión de índices $(00m)$, aunque el espaciado es igual a c_0 .²⁷ De todo lo explicado se deduce la necesidad de conocer el politipo de las muestras objeto de estudio.

Estudios de difracción de rayos X han mostrado que la hidrotalcita obtenida en condiciones de síntesis como las aquí utilizadas presenta politipo 3R,^{28,29} por lo que el parámetro reticular es $c = 3c_0$ y la expresión para determinar el parámetro c es:³⁰

$$c = 3d_{(003)}$$

Cuando los picos no son lo suficientemente agudos pueden cometerse imprecisiones en la determinación de la posición del máximo. En estos casos se utiliza un valor promedio de $d(00l)$, en el que se consideran las posiciones de los máximos originados por difracciones de varios planos basales en la dirección c .^{31,32}

$$c = 3c'$$

donde $c' = (1/n) \sum (nd_{(003.n)})$.

En los cálculos que se van a realizar en este trabajo se ha empleado la expresión:

$$c'=(1/2)[d_{(003)}+2d_{(006)}]$$

Por otro lado, el valor del parámetro reticular a , que es igual a la distancia promedio catión-catión dentro de una lámina, puede calcularse a partir de la posición del máximo correspondiente a la difracción por el plano (110), ya que es independiente del apilamiento de las capas, según la expresión:³⁰

$$a=2d_{(110)}$$

Para corroborar el aumento de la cristalinidad con el tratamiento de envejecimiento se ha procedido a la evaluación del tamaño de cristalito, empleando la ecuación de Scherrer,³³ útil para cristalitos con forma hexagonal, que es la forma que tienen las partículas de los sólidos estudiados en este trabajo:

$$D=k\lambda/\beta\cos\theta$$

donde:

D: tamaño promedio del cristalito,

k: constante próxima a 1 (0.94) que depende fundamentalmente de la naturaleza y forma del cristal,

λ : longitud de onda de los rayos X (1.54 Å),

β : ensanchamiento de la línea espectral, que es igual a $(B^2-b^2)^{1/2}$, donde B es la anchura a mitad de la altura del pico y b es una constante instrumental equivalente al ensanchamiento producido bajo condiciones geométricas similares por un cristalito de tamaño superior a 1000 Å. En los cálculos realizados no se ha considerado el valor de b , por lo que los valores de tamaño promedio serán los mínimos,

θ : ángulo de difracción.

Para determinar el tamaño de partícula es necesaria una dimensión representativa del conjunto. Para llevar a cabo estas medidas se utilizan principalmente los planos (003).

El parámetro reticular c depende principalmente del espesor de la interlámina y debido a que los picos no son lo suficientemente agudos, fue calculado a partir de un valor promedio entre la posición del primer y segundo pico basal, $c=3/2[d_{(003)}+2d_{(006)}]$. Los valores calculados se

recogen en la Tabla III.2. Se puede observar que el valor de c es casi constante para las diferentes muestras. Se observa un ligero aumento en las muestras tratadas en microondas durante tiempos cortos, lo cual podría ser atribuido a la presencia de una mayor cantidad de agua interlaminar, para luego volver a disminuir progresivamente en las muestras tratadas durante 60 y 180 minutos, en las que se observan picos más estrechos y simétricos como consecuencia de un mayor orden, consecuencia a su vez de una disminución de las repulsiones en el espacio interlaminar.

Tabla III.2. Parámetros de celda (c y a) y tamaño de cristalito (D), en Å

Parámetro	MAA0	MAA10	MAA30	MAA60	MAA180	MAA300
c	41.93	42.16	42.55	42.40	39.04	41.97
a	3.04	3.04	3.04	3.04	3.03	3.04
D	80	70	70	70	100	70

El valor de a no depende de los aniones ubicados en la interlámina, sino de los cationes situados en las láminas, es decir, de su radio iónico. Estos valores también se recogen en la Tabla III.2, observándose, como era de esperar, un valor casi constante en todos los sólidos.

En cuanto al tamaño medio de cristalito de las muestras, cuyos valores están también recogidos en la Tabla III.2, se observa cómo el tamaño de cristalito va aumentando con el tiempo de radiación microondas, alcanzándose el mayor tamaño para un tratamiento de 180 min. Estos valores de tamaño de cristalito son bastante diferentes a los obtenidos previamente para compuestos tipo hidrotalcita con carbonato en el espaciado interlaminar.^{25,26,34}

III.3.3- Espectroscopia FT-IR

El empleo de la espectroscopia vibracional (FT-IR) proporciona información útil sobre la muestra, ya que el espectro vibracional es muy sensible a la estructura microscópica y a los enlaces dentro del cristal, es decir, depende de las fuerzas interatómicas en el cristal. Esta técnica se ha utilizado para identificar la naturaleza y simetría de los aniones interlaminares y la posible presencia de otras fases no cristalinas distintas a la hidrotalcita existentes como impurezas.

El espectro infrarrojo también puede ser utilizado para mostrar el efecto del tratamiento hidrotermal. Hickey y col.³⁵ han observado un aumento significativo en la intensidad de todas las

bandas de las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal y que las bandas por debajo de 1000 cm^{-1} llegan a estar mejor definidas. Por tanto, el tratamiento hidrotermal da lugar a un aumento en la intensidad y una disminución en la anchura de las bandas, característico de un aumento en el grado de cristalinidad.

En la Fig.III.2 se recogen los espectros FTIR de la muestra sin tratar con radiación microondas y de la sometida a tratamiento microondas hidrotermal durante 180 min.

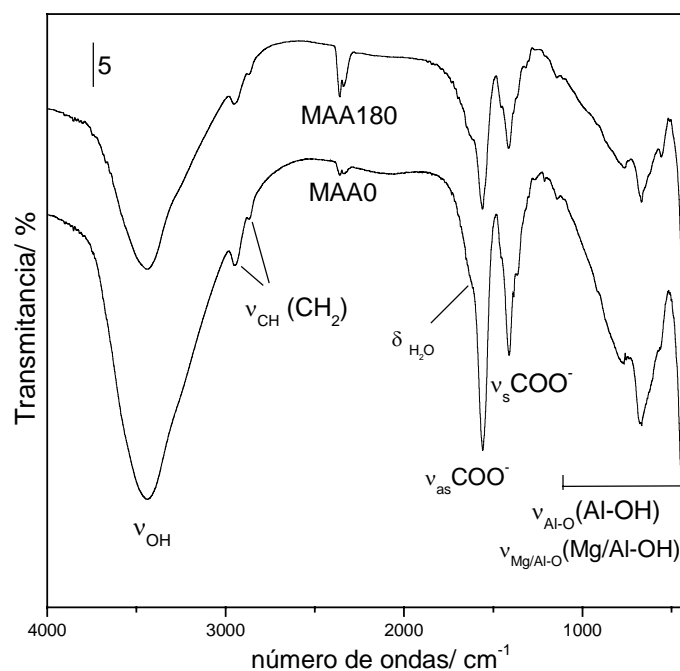


Figura III.2. Espectros FTIR de los sólidos intercalados con adipato sin tratar con microondas (MAA0) y tratado durante 180min (MAA180)

La presencia de adipato como único anión interlamilar queda confirmada mediante espectroscopia FTIR. En todos los espectros se registra una banda ancha en torno a 3500 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de tensión de los grupos hidroxilos. Alrededor de $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ aparecen dos bandas atribuidas a los modos de tensión $\nu(\text{C-H})$ de los grupos CH_2 .³⁶ También se registra un pequeño hombro a aproximadamente 1630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación del agua molecular. Alrededor de 1560 y 1414 cm^{-1} se detectan dos bandas intensas debidas a los modos de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, de grupos carboxilato,⁴ confirmando la presencia de adipato en las muestras preparadas. En ninguno de los espectros se registra la banda a 1365 cm^{-1} característica del anión carbonato, por lo que se puede asegurar la falta de contaminación por este anión en la interlámina. Por último,

en la zona del espectro por debajo de 1000 cm^{-1} se registran las bandas originadas por las tensiones M-O y M-O-M.

En la Tabla III.3 se recogen y asignan los picos más característicos que se registran en los espectros FT-IR de cada una de las muestras con adipato.

Tabla III.3. Posiciones de las bandas más características en Infrarrojo (cm^{-1}) de las muestras sintetizadas.

Asignación	MAA0	MAA10	MAA30	MAA60	MAA180	MAA300
$\nu_{\text{O-H}}$	3436	3440	3442	3442	3440	3440
$\nu_{\text{CH}}(\text{CH}_2)$	2950	2946	2948	2948	2954	2954
	2864	2864	2864	2870	2856	2864
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1558	1558	1560	1560	1560	1560
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1410	1412	1414	1412	1414	1414
$\nu_{\text{Al-O}}(\text{Al-OH})$	768	764	772	772	764	758
$\nu_{\text{Al/Mg-O}}(\text{Al/Mg-OH})$	668	670	672	672	670	670

Con el fin de obtener más información sobre la interacción de las moléculas de adipato con las láminas de brucita, se ha calculado la diferencia en el número de ondas entre los modos vibracionales, ν_{as} y ν_{s} , del grupo COO^- . Todos los sólidos presentan un valor de $\Delta\nu$ bastante similar, variando entre 150 cm^{-1} para la muestra MAA0 y 148 cm^{-1} para la muestra tratada con radiación microondas durante 180 min, MAA180. Estos valores son considerablemente superiores al valor calculado (122 cm^{-1}) para el adipato sódico, indicando que los iones carboxilato están coordinados al metal por uno de los átomos de oxígeno. En nuestro caso, no se observa el desdoblamiento de la banda correspondiente a la vibración ν_{as} previamente recogido por Wypych y col.,³⁷ lo que indicaba dos tipos diferentes de grupos carboxilato, lo que puede ser debido a que la banda correspondiente a la vibración antisimétrica es demasiado ancha y dentro de ella estén incluidas las dos bandas registradas por Wypych y col.

III.3.4- Análisis térmicos

La estabilidad térmica de las muestras se estudió mediante análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TG), ambos en atmósfera de oxígeno. Las muestras objeto de estudio no contienen cationes susceptibles de ser oxidados; sin embargo, el anión presente en el espacio interláminar, adipato, es una molécula orgánica que dará lugar a un pico muy exotérmico por combustión si el análisis se realiza en atmósfera de oxígeno. Como

consecuencia, todas las muestras se estudiaron en atmósfera oxidante con el fin de poder seguir la descomposición del anión interlaminar.

En la Fig. III.3 se presentan las curvas DTA y TG de las muestras sin tratar (MAA0) y tratada con radiación microondas durante 180 min (MAA180).

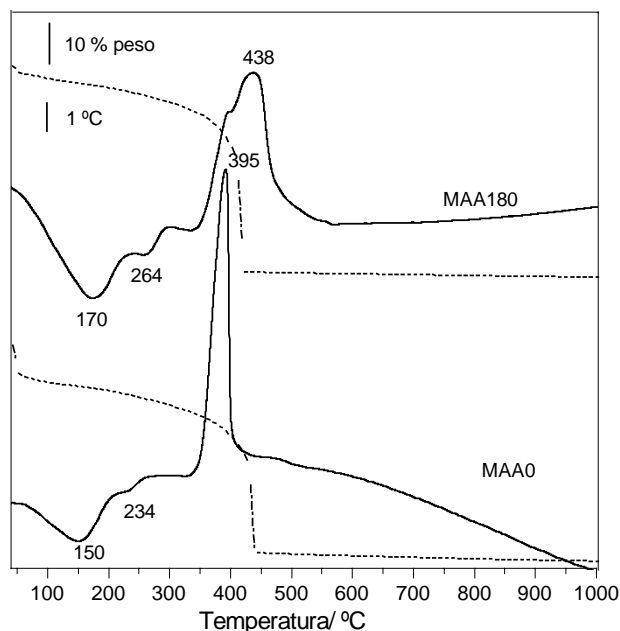


Figura III.3. Diagramas DTA (línea continua) y TG (línea de puntos) de las muestras sin tratar (MAA0) y tratada en microondas durante 180 min.

Los diagramas de análisis térmico diferencial registrados son característicos de compuestos tipo hidrotalcita con aniones orgánicos en su espacio interlaminar. Se observa un primer pico endotérmico, aproximadamente a 150 °C, atribuido a la eliminación del agua fisisorbida e interlaminar. A unos 240 °C se observa un pequeño hombro de carácter endotérmico debido a la pérdida de los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita. Junto con estos dos picos, alrededor de 400 °C se registra un pico exotérmico, muy intenso, que se atribuye a la eliminación de la materia orgánica que se encuentra en el espacio interlaminar, en este caso el adipato.³⁸ Se puede observar que este último pico está inclinado hacia la derecha, lo que significa que durante la eliminación de la materia orgánica el sólido se calienta más de lo requerido por el programa de calentamiento.

Las curvas de análisis termogravimétrico, muy similares para todas las muestras preparadas, muestran una pérdida de peso continua hasta aproximadamente 450 °C; esta

pérdida de peso en todos los casos es aproximadamente del 45 % sobre el peso inicial de la muestra. Dentro de esta pérdida continua de peso están incluidos los procesos registrados en el DTA.

En los diagramas DTA y TG se puede observar que el proceso de envejecimiento no sólo conduce a un aumento del grado cristalino de los sólidos preparados, como se ha observado por PXRD, sino que la estabilidad térmica de los compuestos se ve también modificada. De este modo, un progresivo aumento del tiempo de irradiación da lugar a compuestos con mayor estabilidad térmica, al desplazarse hacia mayores temperaturas los efectos asociados a los procesos de descomposición.

III.3.5- Área superficial y porosidad

Mediante esta técnica se ha realizado el estudio textural de las muestras. Estudios previos han demostrado que el método de síntesis utilizado influye directamente en la textura de este tipo de materiales.³⁹ Se han encontrado diferentes valores de área superficial específica (SSA) para varias hidrotalcitas sintéticas dependiendo del envejecimiento y del tratamiento hidrotermal, por lo que serían de esperar distintos resultados para las muestras preparadas en este trabajo.⁷ Sin embargo, todas las muestras presentan unos valores de superficie específica, S_{BET} , bajos, comprendidos entre 7 y 1 m^2g^{-1} , que son poco fiables, debido a que caen dentro del intervalo de error experimental. Estos valores tan bajos son atribuidos a la posible presencia de moléculas de adipato adsorbidas en la superficie externa de los sólidos, reduciendo así el área disponible para la adsorción de N_2 .

Las isothermas registradas son todas de tipo II, según la clasificación de la IUPAC,⁴⁰ características de materiales no porosos o macroporosos y corresponden a una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones. En la Fig. III.4 se incluyen las isothermas de todas las muestras preparadas para el sistema MAA.

En todas las isothermas se observa histéresis H3; este tipo de histéresis es característico de la adsorción en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija. En estos casos, la condensación no ocurre según la ecuación de Kelvin, el menisco se forma más tarde, solamente a presiones relativas altas y, consecuentemente, durante un amplio intervalo de presiones la isoterma es tipo II (pero no reversible), aunque algunas veces se

aproxima asintóticamente al eje p/p_0 . Tras la condensación, el estado del adsorbato cambia y la curva de desorción sigue un camino distinto al de la curva de condensación hasta que el condensado llega a ser inestable a la presión crítica p/p_0 . Considerando estos argumentos, las isotermas de esta clase se denominan actualmente tipo IIb. Se observa también un cambio en la forma de los bucles de histéresis al aumentar el tiempo de radiación microondas; para la muestra MAA0 las ramas de adsorción y de desorción son prácticamente paralelas; sin embargo, para la muestra envejecida durante 300 min, MAA300, el bucle de histéresis es mucho más ancho y asimétrico.

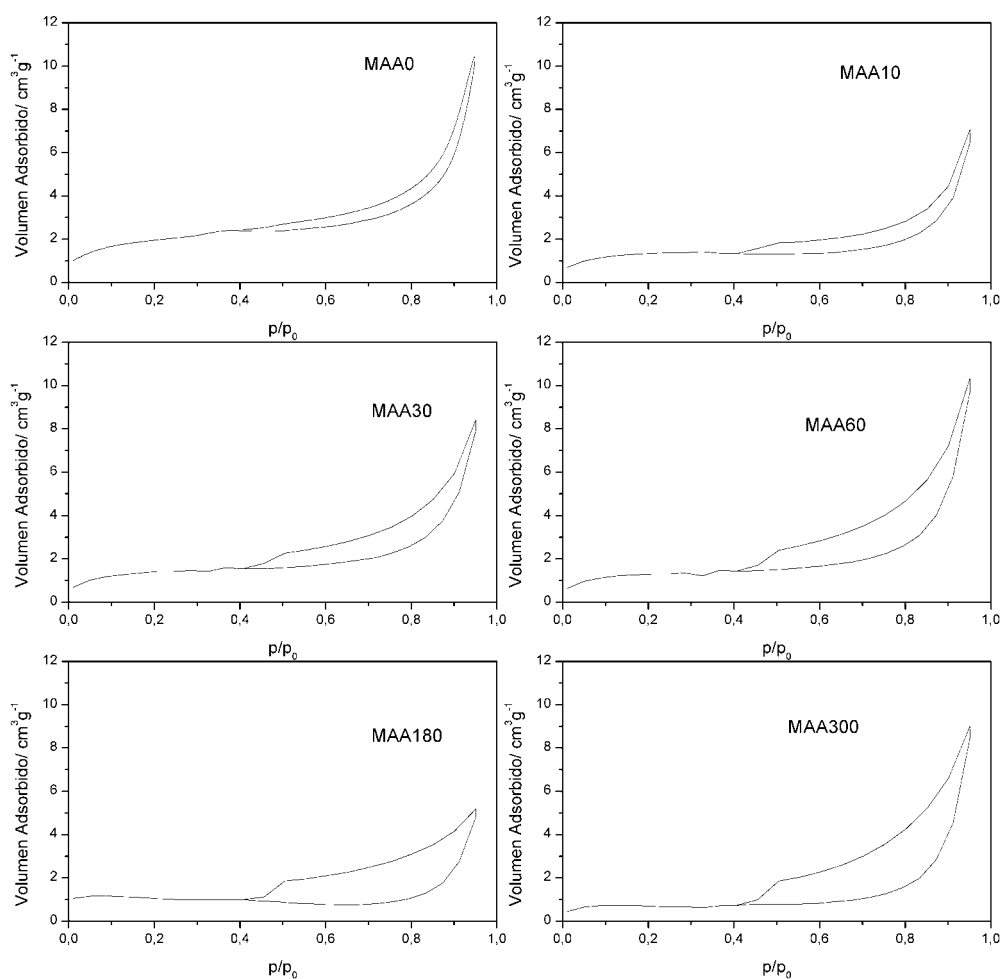


Figura III.4. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ sobre las diferentes muestras del sistema LDH-adipato

La forma de los bucles de histéresis se puede relacionar con la distribución de tamaño de los poros, de modo que una histéresis pequeña sería debida a una distribución de tamaño de poro homogénea. Al contrario de lo que cabría esperar tras la introducción de una molécula grande en el espacio interlamilar, como es en este caso el anión adipato, la ausencia de

microporos queda puesta de manifiesto al comprobar que la recta t^{41} pasa aproximadamente por el origen. Este comportamiento es característico de compuestos tipo hidrotalcita, en los que rara vez se obtienen muestras microporosas. La distribución de tamaño de poro, calculada a partir de la rama de desorción por el método BJH,⁴² también pone de manifiesto una modificación en el tamaño de poro con el tratamiento microondas-hidrotermal, de modo que al ir aumentando el tiempo de tratamiento microondas la distribución de tamaño de poro se hace más homogénea, pasando a tener una mayor contribución los poros de mayor tamaño.

III.3.6- Microscopía Electrónica de Transmisión

Para tratar de explicar las diferencias encontradas al someter las muestras a tratamiento bajo radiación microondas, se han obtenido microfotografías de transmisión electrónica de varias muestras representativas. La microscopía electrónica de transmisión proporciona información acerca de la forma de las partículas sintetizadas y de cómo están agregadas. En el caso de compuestos tipo hidrotalcita intercalados con aniones orgánicos, al contrario de lo que sucede en estos materiales conteniendo aniones inorgánicos, los sólidos originados presentan variaciones en la forma y en el tamaño, dando lugar a partículas con forma de barras o cintas.⁴³

El crecimiento de los cristales tipo hidrotalcita puede ser explicado en términos de interacciones intermoleculares. Así, en el caso de hidróxidos dobles laminares con aniones orgánicos influyen factores como la hidrofobicidad, concentración micelar crítica (CMC), y densidad de carga. En la Fig. III.5 se incluyen las fotos de transmisión para las muestras MAA0 y MAA180.

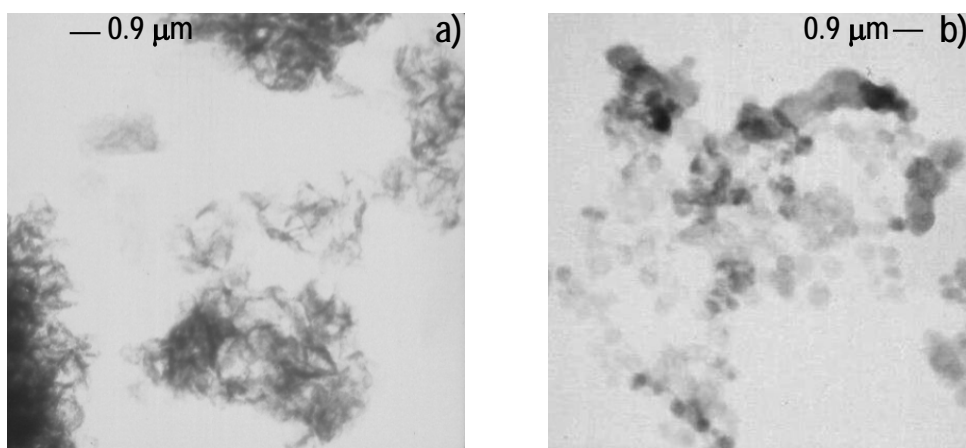


Figura III.5. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión de las muestras a) MAA0 y b) MAA180.

Se puede observar que el sólido no tratado bajo radiación microondas es un agregado de varias partículas con forma de cintas o barras curvadas; este tipo de morfología se puede deber a que la concentración de anión excede la CMC.⁴⁴

Sin embargo, cuando la muestra se trata durante 180 min se observa una morfología de láminas hexagonales, característica de este tipo de compuestos tipo hidrotalcita.^{45,46} Este comportamiento puede explicarse por un aumento del recubrimiento de la superficie de las partículas tipo hidrotalcita con los aniones adipato, debido a una redisolución de las micelas, y por lo tanto un reordenamiento de las moléculas de adipato al ser sometidas a la radiación microondas.

En consecuencia, el diámetro, espesor, forma y aglomeración de las partículas de hidrotalcita con aniones orgánicos depende principalmente del tratamiento de envejecimiento a que se sometió la muestra durante la síntesis, como se puede deducir de las microfotografías. Se observa cómo las muestras envejecidas en microondas presentan un tamaño y una forma más homogénea que las muestras no sometidas a ningún tipo de tratamiento.

III.3.7- Distribución de tamaño de partícula

Con el fin de completar la caracterización y determinar las condiciones óptimas para obtener partículas más homogéneas y de menor tamaño, se midió la distribución de tamaño de partícula de las muestras sintetizadas. Esta medida se realiza mediante difracción láser basada en la teoría de Mie, que supone que las partículas son esféricas y que la suspensión en la cual se encuentra la muestra es diluida; dicha teoría es la más rigurosa para determinar completamente la distribución de tamaño de partícula.⁴⁷ Para interpretar y comprender los resultados obtenidos hay que tener en cuenta dos conceptos fundamentales: los resultados están basados en volumen, y el resultado está expresado en términos de esferas equivalentes (es decir, para cualquier forma de partícula se considera en el cálculo de su tamaño una esfera de igual volumen que la partícula).

Por último, otras consideraciones a tener en cuenta son: tener la seguridad de que la muestra que se toma es representativa del total de la muestra, la elección del dispersante adecuado (observar que no hay problemas como que la muestra flote o se disuelva

parcialmente), el uso de aditivos (cuando la muestra presenta problemas de flotación), y el uso de los ultrasonidos para ayudar a la dispersión.

En nuestro caso, se midió la distribución de tamaño para una fracción de muestra que había sido mantenida en suspensión y para la muestra que se secó; en este último caso se recogieron los datos antes y después de la aplicación de ultrasonidos, Fig. III.6.

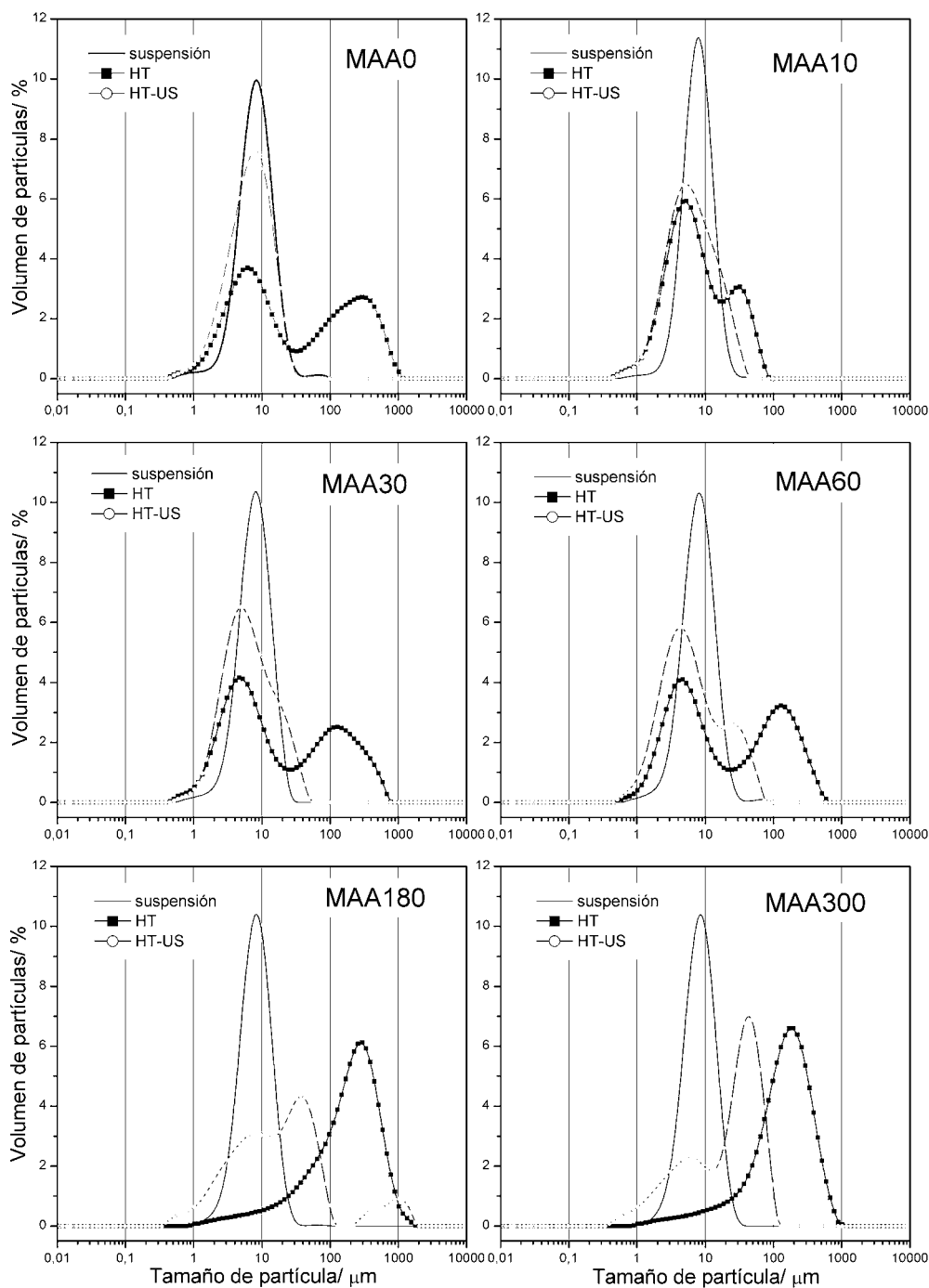


Figura III.6. Distribución de tamaño de partícula para todas las muestras del sistema LDH-adipato

La aplicación de ultrasonidos se llevó a cabo durante 5 minutos. Se puede observar que la aplicación de ultra-sonidos provoca un desplazamiento de la curva de distribución hacia valores menores de tamaño de partícula, disminuyendo poco a poco el volumen de partículas correspondiente a valores altos de tamaño y aumentando el correspondiente a valores menores.

Las muestras que fueron mantenidas en suspensión (tanto la original como las tratadas en microondas) presentan una distribución homogénea de tamaño, muy estrecha y constante (máximo a $\approx 8 \mu\text{m}$) para todas las muestras, con un solo máximo.

La muestra seca no sometida a microondas presenta una distribución bimodal, con máximos a ≈ 6 y $200 \mu\text{m}$, lo que indica que el secado produce una agregación importante de las partículas primarias. Sin embargo, un tratamiento en microondas de sólo 10 min (muestra MAA10) desplaza a menores valores de diámetro la segunda componente, al tiempo que su anchura disminuye. Al prolongar el tiempo de tratamiento la segunda componente se registra a un valor de diámetro ligeramente mayor (y aumentando ligeramente a medida que el tratamiento de microondas se prolonga), pero lo más relevante es la progresiva disminución de la primera componente, de modo que la curva para la muestra MAA300 es casi simétrica.

Cuando las muestras secas se someten a ultrasonidos se observa el paso de una distribución monomodal (prácticamente coincidente con la muestra en suspensión para el sólido MAA0) al desarrollo de un segundo componente a $\approx 25 \mu\text{m}$ cuya intensidad crece a medida que el tratamiento en microondas se prolonga, sin llegar a desaparecer la componente de menor diámetro. Estos resultados sugieren que el tratamiento microondas hidrotérmico durante tiempos cortos facilita la desagregación de las partículas; con el aumento del tiempo de radiación tiene lugar el crecimiento de las partículas individuales a través de un proceso de *ripening de Ostwald*.⁴⁸

En la Tabla III.4 se presenta el valor del diámetro medio de la distribución de tamaño de partícula, $D [4,3]$, y del span (número relacionado con el ancho de la distribución) de cada una de las muestras sintetizadas, en suspensión, sin aplicación y tras la aplicación de ultra-sonidos.

Como puede observarse, el valor medio de la distribución de tamaño de partícula de las muestras secas disminuye al dispersar la muestra con ayuda de ultrasonidos, siendo similar al

de las muestras en suspensión, salvo para las muestras tratadas durante 180 y 300 min con radiación microondas.

Tabla III.4. Tamaño medio de la distribución de tamaño de partícula (μm) sin y con aplicación de ultra-sonidos para todas las muestras sintetizadas.

MUESTRA	Tamaño medio de partículas (μm)					
	Suspensión		Seca Sin ultra-sonidos		Seca Con ultra-sonidos	
	D[4,3]	span	D[4,3]	span	D[4,3]	span
MAA0	11	1	142	20	9	2
MAA10	10	1	15	5	10	2
MAA30	10	1	87	20	10	3
MAA60	10	1	79	14	13	5
MAA180	10	1	293	3	105	5
MAA300	10	1	214	2	35	2

El valor del *span* se calcula a partir de la fórmula $D(0.1)-D(0.9)/D(0.5)$, donde $D(0.1)$ es el percentil 10 (es decir, el tamaño en micras por debajo del cual queda el 10% de la distribución), $D(0.9)$ es el percentil 90 (tamaño en micras por debajo del cual queda el 90% de la distribución) y $D(0.5)$ es el percentil 50, más comúnmente conocido como *mediana* (tamaño por debajo del cual queda el 50% de la distribución, y por tanto también por encima). Se observa que las muestras medidas en suspensión presentan un valor similar de este parámetro (1) y muy pequeño indicando una gran homogeneidad de tamaño en todos los sólidos. Sin embargo, al medir las muestras secas se observa un gran aumento de este parámetro, lo que indica la formación de agregados al secarse la muestra. Cabe destacar que los mayores valores de *span* los presentan las muestras sin tratamiento y la tratada durante 30 min; así mismo, los valores más pequeños de este parámetro los presentan las muestras sometidas durante 300, 180 y 10 min a calentamiento con microondas. Sin embargo, al aplicar ultrasonidos la anchura de la curva de distribución disminuye considerablemente en la mayoría de los casos, excepto en las muestras tratadas durante largos tiempos, MAA60 y MAA180.

III.4 Sistema LDH-Dodecilsulfato

III.4.1-Análisis químico elemental

En la Tabla III.5 se recoge la relación molar Mg/Al, C/S y la fórmula química de cada una de las muestras del sistema MADSO.

Tabla III.5. Relación molar Mg/Al, C/S y fórmula química de todos los sólidos del sistema MgAl-Dodecilsulfato.

Muestra	Mg/Al	C/S	Fórmula
MADSO0	1.85	13.0	$Mg_{0.65}Al_{0.35}(OH)_2(C_{12}H_{25}O_4S)_{0.11}(CO_3)_{0.12} \cdot 0.48H_2O$
MADSO10	2.03	13.3	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_{12}H_{25}O_4S)_{0.09}(CO_3)_{0.12} \cdot 0.50H_2O$
MADSO30	2.22	13.2	$Mg_{0.69}Al_{0.31}(OH)_2(C_{12}H_{25}O_4S)_{0.09}(CO_3)_{0.11} \cdot 0.44H_2O$
MADSO60	2.03	13.3	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_{12}H_{25}O_4S)_{0.09}(CO_3)_{0.12} \cdot 0.48H_2O$
MADSO180	2.03	13.3	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_{12}H_{25}O_4S)_{0.09}(CO_3)_{0.12} \cdot 0.48H_2O$
MADSO300	2.03	13.3	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_{12}H_{25}O_4S)_{0.09}(CO_3)_{0.12} \cdot 0.48H_2O$

A partir del contenido porcentual de Mg y Al se calculó la fracción atómica de los cationes laminares. El valor obtenido es muy similar al esperado, indicando que la precipitación ha tenido lugar casi de modo cuantitativo.

En cuanto a la relación C/S, calculada a partir del análisis CNHS, el valor obtenido se desvía ligeramente del valor esperado, 12. Estos resultados indican la presencia de carbonato junto con el dodecilsulfato en el espacio interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita. También a partir de estos análisis se descarta la presencia de nitratos en estos compuestos, ya que no ha sido detectado nitrógeno mediante análisis químico.

III.4.2. Difracción de Rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras intercaladas con dodecilsulfato (MADSO) tratadas durante diferentes tiempos con radiación microondas se incluyen en la Fig.III.7.

Los difractogramas son característicos de compuestos tipo hidrotalcita con un anión orgánico en el espacio interlaminar; presentan a bajos ángulos de 2θ los tres picos correspondientes a las reflexiones (00 l) junto con una banda ancha habitualmente asociada a

material amorfo, lo que indica que la única fase cristalina detectada corresponde a un único hidróxido doble laminar tipo hidrotalcita intercalado con dodecilsulfato y no se detectan fases cristalinas con carbonato intercalado. Por otro lado, el espaciado al que aparecen las reflexiones basales (aproximadamente 30 Å, $2\theta=2.9^\circ$, para la primera de ellas), aunque el valor registrado no coincide con ninguno previamente recogido, indica la formación de una bicapa de moléculas orgánicas independientemente de que la muestra haya sido o no sometida a tratamiento microondas hidrotermal. En este tipo de sistemas con moléculas orgánicas largas, el espaciado interlaminar depende del ángulo de inclinación de los aniones interlaminares o bien de la cantidad de agua existente en la interlámina.^{49,50}

En este caso es muy probable que el ángulo de inclinación de las moléculas de dodecilsulfato sea ligeramente inferior al que obtienen Clearfield y col.⁴⁹, ya estos autores han medido un espaciado basal entre 35 y 36 Å.

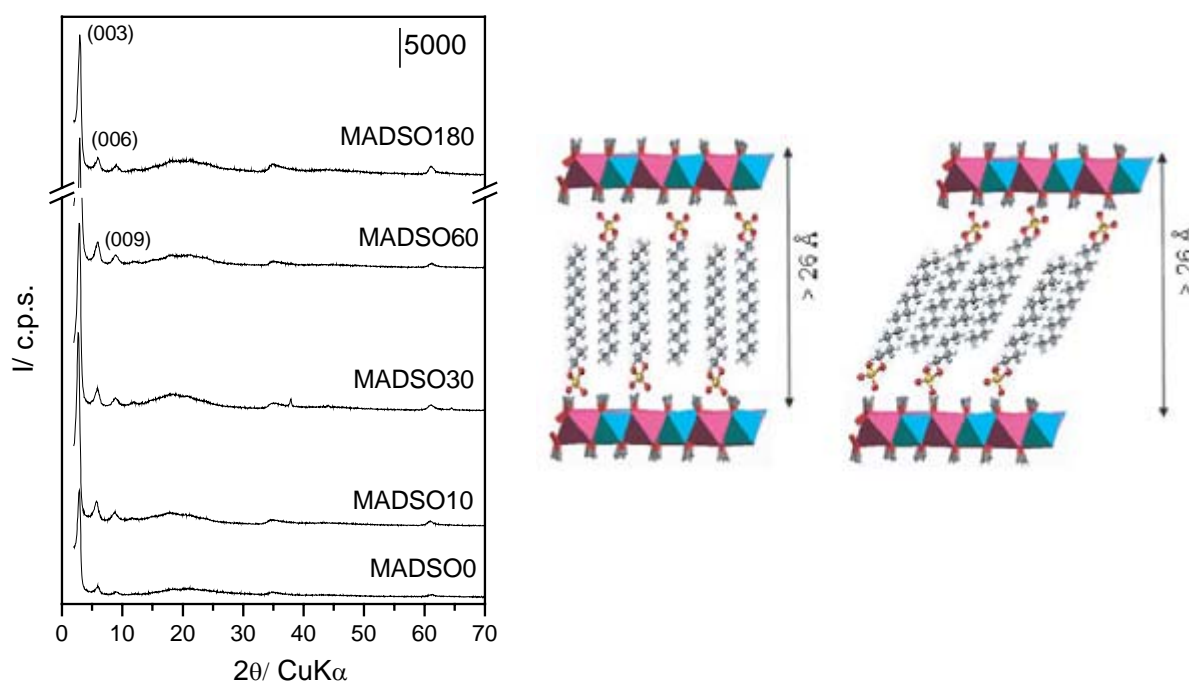


Figura III.7. Difractogramas de los sólidos intercalados con dodecilsulfato, sometidos a diferentes tiempos de tratamiento de radiación microondas y posibles orientaciones del dodecilsulfato en los sólidos obtenidos

En cuanto a la influencia sobre los sólidos obtenidos del tratamiento microondas hidrotermal, se observan materiales con una estructura más ordenada y cristalina a tiempos cortos (60 minutos como máximo). La prolongación del tiempo de aplicación de esta radiación, hasta 180 y 300 min, provoca una disminución muy acusada en la cristalinidad de las muestras,

lo que puede deberse a una destrucción parcial de la estructura tipo hidrotalcita por largos tiempos de tratamiento.

Para obtener más datos sobre el ordenamiento y cristalinidad de las diferentes muestras se han calculado los parámetros de celda. Los resultados se recogen en la Tabla III.6. En cuanto al valor de c , parámetro relacionado con las fuerzas coulombicas que se establecen entre las láminas y el anión interlaminar, se observa cómo al tratar la muestra con radiación microondas durante 10 minutos, aumenta para luego volver a disminuir progresivamente y, finalmente, obtener valores del mismo orden que el inicial. Este aumento a tiempos cortos podría ser atribuido, a pesar del aumento de cristalinidad, a una mayor cantidad de agua en el espacio interlaminar consecuencia del mayor orden, aunque en nuestro caso, Tabla III.5, el contenido en agua es prácticamente constante en todas las muestras. A mayores tiempos de tratamiento, c disminuye ligeramente.

El valor de a , como cabía esperar, es prácticamente constante y similar a los valores encontrados para el sistema LDH-Adipato, ya que este parámetro depende exclusivamente de los cationes ubicados en las láminas, siendo en todos los casos Mg y Al.

Tabla III.6. Parámetros de celda (c y a) y tamaño de cristalito (D), en Å

Parámetro	MADSO0	MADSO10	MADSO30	MADSO60	MADSO180	MADSO300
c	89.68	93.89	91.18	89.50	88.62	89.62
a	3.03	3.04	3.03	3.03	3.02	3.03
D	190	210	165	165	180	200

El tamaño de cristalito calculado es mayor que en las muestras del sistema que contiene adipato, en concordancia con el mayor grado de cristalinidad observado en este sistema. Por otro lado, hay que señalar que, al contrario de lo observado en otros sistemas, las muestras sometidas a tratamiento microondas hidrotermal presentan un tamaño de cristalito similar, incluso en algunos casos inferior, al de la muestra sin tratar.

III.4.3. Espectroscopia FT-IR

En la Fig. III.8 se recogen los espectros FTIR de los LDH con dodecil sulfato en el espacio interlaminar sin tratar con radiación microondas (MADSO0) y tratado durante 180 min (MADSO180).

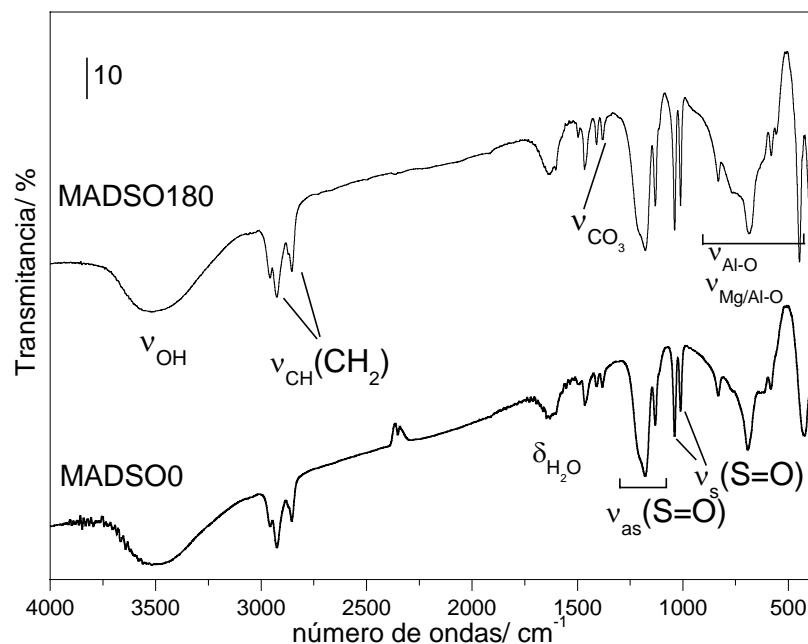


Figura III.8. Espectros FTIR de los sólidos intercalados con dodecilsulfato, sin tratar con microondas (MADSO0) y tratado durante 180 min (MADSO180).

Como cabe esperar, se registran las bandas características de la estructura tipo hidrotalcita, una banda intensa y ancha centrada a aproximadamente 3500 cm^{-1} debida a la vibración de tensión de los grupos OH de las láminas hidroxiladas y de las moléculas de agua y una banda a $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$ debida a la deformación angular de las moléculas de agua del espacio interlamilar. Junto con estas bandas aparecen otras atribuidas al dodecilsulfato: las bandas a 2925 y 2854 cm^{-1} correspondientes a la vibración antisimétrica y simétrica, respectivamente, de grupos CH_2 . También se registran las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo sulfato, 1178 (vibración antisimétrica) y 1038 cm^{-1} (vibración simétrica). Por último, en la región de bajos número de ondas (por debajo de 1000 cm^{-1}) se recogen las bandas correspondientes a las vibraciones Metal-O y Metal-OH. En este caso se observa, como cabía esperar a partir de los datos obtenidos mediante análisis químico de CNSH, una banda a 1384 cm^{-1} , confirmando que los sólidos están parcialmente contaminados con carbonato.

En la Tabla III.7 están recogidos los valores de las posiciones de los picos del espectro FTIR para todas las muestras del sistema MADSO.

Tabla III.7. Posiciones (cm^{-1}) de las bandas más características en Infrarrojo de las muestras del sistema MADSO.

Asignación	MADSO0	MADSO10	MADSO30	MADSO60	MADSO180	MADSO300
ν O-H	3506	3506	3506	3512	3522	3514
ν (CH_3)	2958	2958	2958	2958	2958	2958
ν_{as} (CH_2)	2924	2926	2926	2926	2926	2924
ν_{s} (CH_2)	2854	2854	2854	2854	2854	2854
δ H_2O	1630	1638	1632	1632	1638	1634
δ C-H	1468	1468	1466	1466	1466	1466
ν_{as} S=O	1178	1178	1178	1178	1178	1178
ν_{s} S=O	1038	1038	1038	1038	1038	1038
$\nu_{\text{Al-O}}$ (Al-OH)	832	832	832	832	832	832
$\nu_{\text{Al/Mg-O}}$ (Al/Mg-OH)	692	690	690	688	690	686

En este caso, aunque mediante PXRD se observa un considerable aumento de la cristalinidad al tratar las muestras durante 30 o 60 min con radiación microondas, en los espectros FTIR no se observa ningún cambio en cuanto a la intensidad y resolución de las bandas. Estos resultados están de acuerdo con los recogidos previamente por Hussein y col.⁵¹ para muestras de Zn,Al con dodecilsulfato en la interlámina y tratadas con microondas.

III.4.4. Análisis térmicos

La estabilidad térmica de las muestras se estudió mediante análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TG), ambos registrados en atmósfera de oxígeno. Las muestras objeto de estudio, al igual que en sistema anterior, no contienen cationes susceptibles de ser oxidados; sin embargo, el anión presente en el espacio interlaminar, dodecilsulfato, es una molécula orgánica que dará lugar a uno o varios picos exotérmicos si el análisis se realiza en atmósfera de oxígeno. Como consecuencia, todas las muestras se estudiaron en atmósfera oxidante con el fin de poder seguir la descomposición del anión interlaminar.

En la Figura III.9 se presentan las curvas DTA y TG de la muestra sin envejecer (MADSO0) y la sometida a radiación microondas durante 180 min (MADSO180).

Las curvas de DTA de las muestras con dodecilsulfato en el espacio interlamilar son totalmente diferentes a las estudiadas previamente para el sistema Mg,Al- Adipato. En este sistema, se observa un pico muy ancho desde temperatura ambiente hasta unos 200 °C aproximadamente, el cual ha sido asignado a la pérdida de agua fisisorbida e interlamilar. Después se registran varios picos exotérmicos entre 200 y 650 °C atribuidos a la combustión de las cadenas orgánicas del surfactante interlamilar. Este comportamiento, bastante poco habitual, ha sido previamente encontrado por Trujillano y col.^{52,53} para muestras de NiAl y CuAlFe con surfactantes similares al DSO en el espacio interlamilar. El colapso de la estructura laminar debe estar enmascarado por los picos exotérmicos de la descomposición del surfactante.

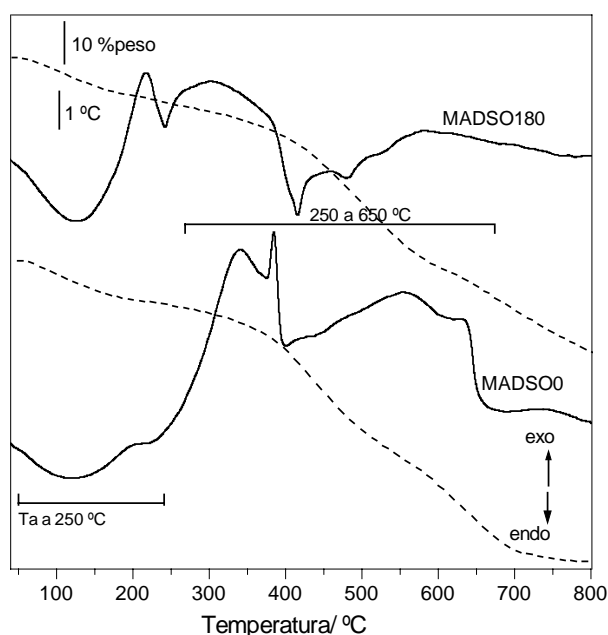


Figura III.9. Diagramas DTA (línea continua) y TG (línea discontinua) de las muestras sin tratar (MADSO0) y tratada en microondas durante 180 min (MADSO180).

Las curvas termogravimétricas de las muestras del sistema MADSO presentan 4 pasos de descomposición. El primero, asociado a la pérdida de agua, tiene lugar desde temperatura ambiente hasta unos 200 °C y representa una pérdida de masa entre el 5 y 10 %. La segunda descomposición corresponde a una pérdida del 5% y es atribuida a un primer paso de deshidroxilación; el segundo paso de deshidroxilación ocurre junto con la descomposición de las cadenas de surfactante en el intervalo de temperaturas entre 250 y 550 °C, y está asociado con una pérdida de masa de más del 20 %. Por último, alrededor de 750 °C se observa una última descomposición con pérdida del 10 % en peso. Este proceso está relacionado con la

descomposición de sales (sulfatos) residuales originadas por la previa descomposición del dodecilsulfato.^{54,55}

III.4.5. Área superficial y porosidad

En la Fig. III.10 se representan las isothermas de adsorción/desorción a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre las muestras MADSO0, MADSO10 y MADSO30. Todas las muestras presentan unos valores de superficie específica, S_{BET} , bajos, comprendidos entre 7 y $1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ que son poco fiables debido a que caen dentro de los límites de error experimental. Estos valores tan bajos de área superficial pueden ser explicados por la agregación en el espacio interlaminar de las cadenas de surfactante. Una vez intercaladas las cadenas de surfactante, se forman fácilmente estructuras compactas debido a interacciones hidrofóbicas entre sus largas cadenas alquílicas situadas en un espacio tan limitado, disminuyendo así la accesibilidad de las moléculas de nitrógeno al espacio interlaminar. Las muestras tratadas durante más tiempo presentan una adsorción extremadamente baja, tanto que el aparato utilizado no es capaz de determinarla, debido probablemente a que al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmal la estructura interlaminar es aún más compacta.⁵⁶

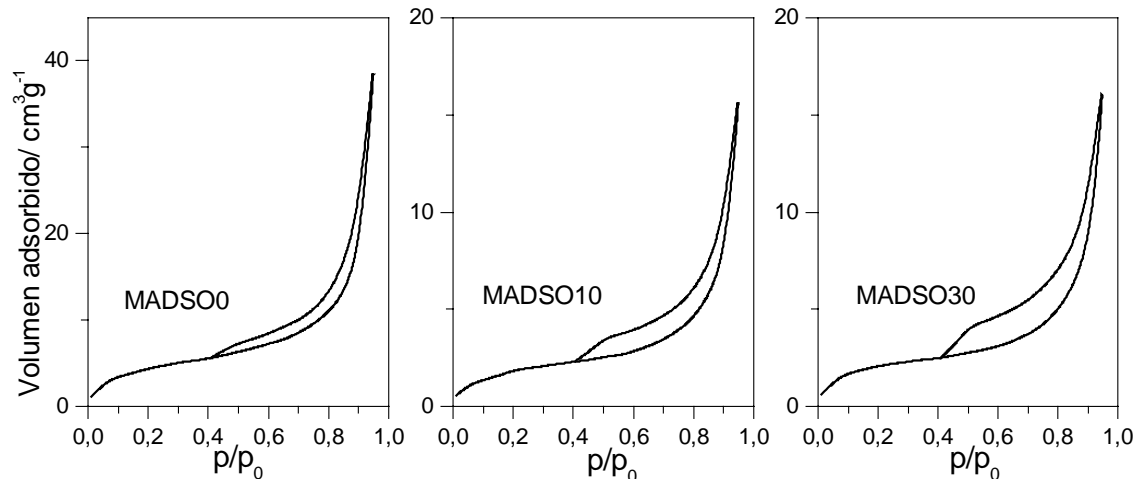


Figura III.10. Isothermas de adsorción/desorción de la muestra sin tratar (MADSO0) y de las tratadas en microondas durante 10 (MADSO10) y 30 (MADSO30) min.

Las isothermas representadas son de tipo IIb, características de materiales no porosos o macroporosos,²⁵ similares a las de los compuestos del sistema MAA. Al representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa, el proceso que predomina a bajas presiones es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas. A presiones relativas altas tiene lugar la adsorción en multicapa, y el espesor de la capa de adsorbato aumenta progresivamente

hasta que se alcanza la presión de condensación y se produce un fuerte aumento en el volumen adsorbido.

Las isothermas presentan histéresis tipo H3.²⁶ Los bucles presentan formas similares en todos los compuestos, y solamente se observa una menor separación, pero muy leve, entre las ramas de adsorción y desorción en los compuestos sometidos a tratamiento microondas-hidrotermal durante tiempos breves.

III.4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Fig. III.11 se recogen las microfotografías de transmisión para las muestras MADSO0, MADSO30 y MADSO180. Se puede observar que cuando no se ha sometido a radiación microondas, la muestra es un agregado de partículas sin ninguna forma definida. Al tratar la muestra durante tiempos cortos (30 min) se observan partículas pequeñas hexagonales que coexisten junto con agregados de las mismas partículas. Sin embargo, al tratar la muestra durante 180 min únicamente se observan agregados de partículas hexagonales.

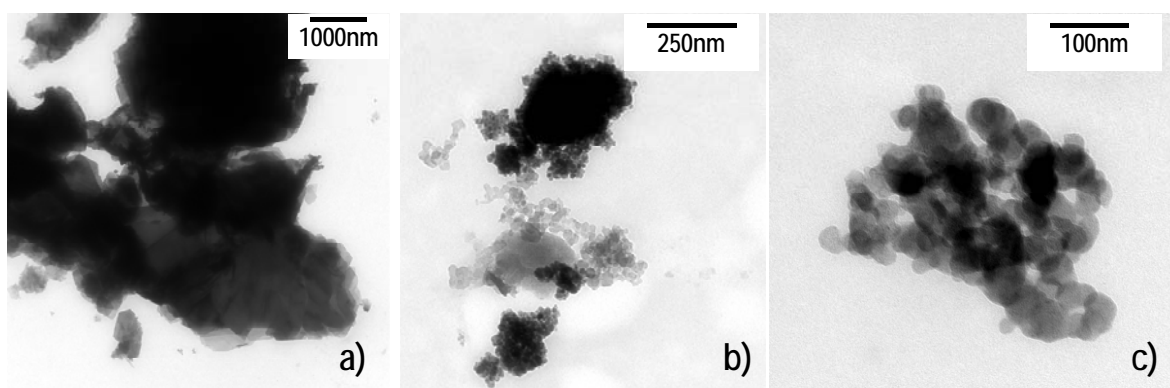


Figura III.11. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión de las muestras a) MADSO0, b) MADSO30 y c) MADSO180

III.4.7. Distribución de tamaño de partícula

Con el fin de completar la optimización de tamaño y homogeneidad de las muestras sintetizadas, al igual que en el sistema anterior, se llevó a cabo la medida de distribución de tamaño de partícula de las diferentes muestras del sistema MADSO. En la Fig. III.12 se recogen las curvas de distribución de tamaño de partícula para todas las muestras del sistema, en suspensión y secas, sin y con tratamiento de ultrasonidos.

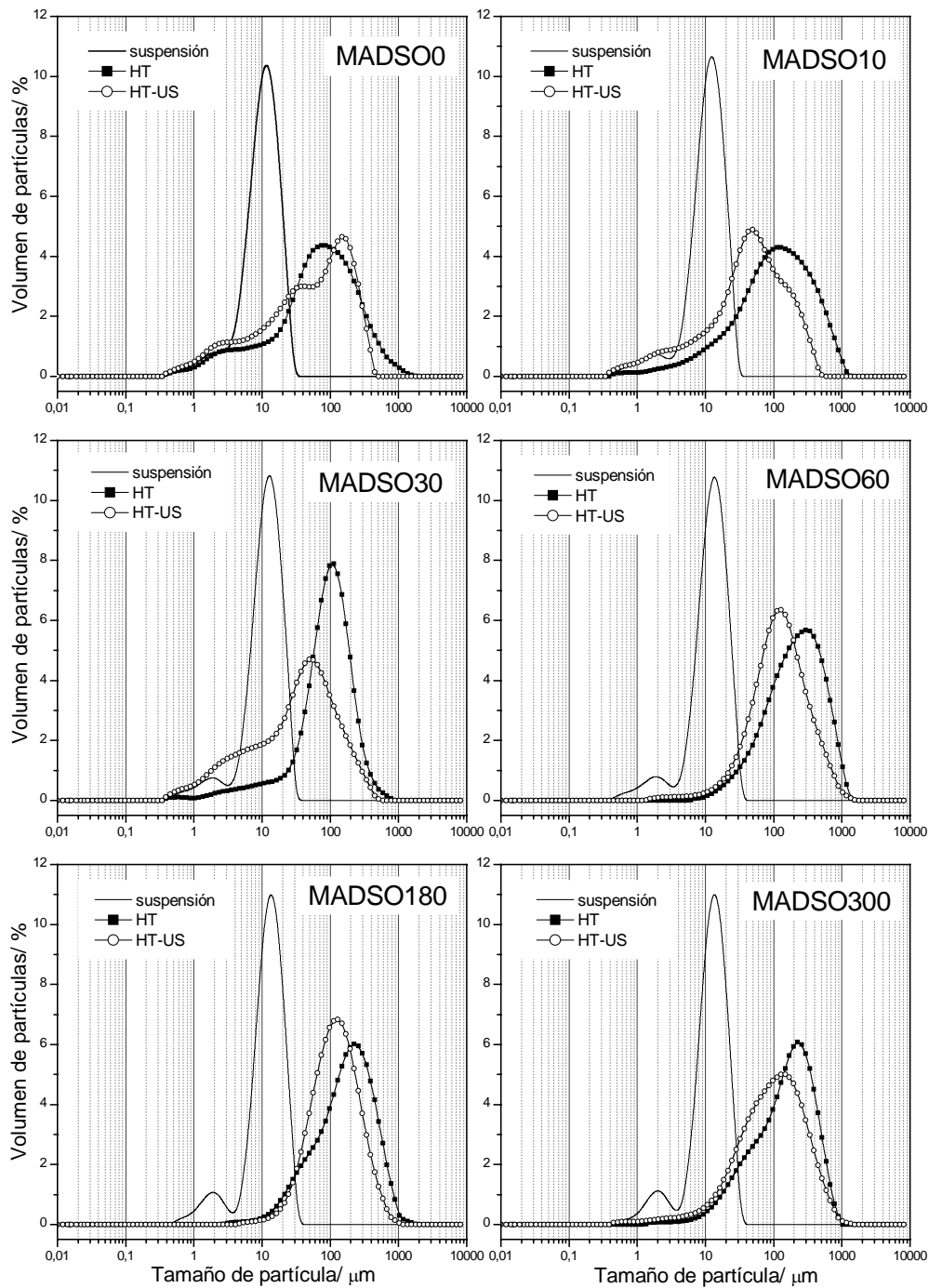


Figura III.12. Distribución de tamaño de partícula para todas las muestras del sistema LDH-dodecilsulfato.

Se puede observar que las muestras mantenidas en suspensión presentan una curva similar con un máximo a unos 10 μm , con un pequeño hombro a tamaños de partícula menores (2 μm). Este hombro está mejor definido en las muestras tratadas durante 180 y 300 minutos como consecuencia de un estrechamiento del pico principal. Cuando se mide la distribución para las muestras secas, como cabe esperar, se observa que tanto el tamaño de partícula como la anchura de la distribución aumenta considerablemente, persistiendo el hombro a 2 μm , que

desaparece tras el inicio del tratamiento microondas hidrotermal. La curva se estrecha apreciablemente tras el tratamiento durante 30 min, que posteriormente se ensancha por el desarrollo de un hombro a $\approx 40 \mu\text{m}$. Al aplicar ultrasonidos sobre estas muestras se observa una ligera disminución del tamaño medio al que aparece la curva; sin embargo, la anchura de la distribución, al contrario de lo que ocurre para las muestras con adipato, es prácticamente similar a la de las muestras sin ultrasonidos.

En la Tabla III.8 se recogen los valores de tamaño medio de partícula, D[4,3] y de span de todas las muestras del sistema MADSO tanto en suspensión como secas, con y sin ultrasonidos. Los valores recogidos confirman los resultados deducidos a partir de la observación cualitativa de las curvas de distribución. El tamaño medio de partícula de las muestras medidas en suspensión es similar en todos los casos, únicamente se observa un ligero y aumento progresivo para las muestras tratadas durante 60, 180 y 300 minutos. En cuanto al tamaño medio de las muestras secas, se observa un considerable aumento del tamaño de partícula, incluso mayor que en el caso de las muestras que contenían adipato, con una distribución bastante homogénea.

Tabla III.8. Tamaño medio de la distribución de tamaño de partícula (μm) sin y con aplicación de ultra-sonidos para todas las muestras del sistema MADSO.

MUESTRA	Tamaño medio de partículas (μm)					
	Suspensión		Seca Sin ultra-sonidos		Seca Con ultra-sonidos	
	D[4,3]	span	D[4,3]	span	D[4,3]	span
MADSO0	13	1	143	4	101	4
MADSO10	13	1	208	4	85	4
MADSO30	13	1	132	2	69	4
MADSO60	14	1	326	2	202	3
MADSO180	14	1	264	2	178	2
MADSO300	15	1	229	2	171	3

La aplicación del ultrasonidos a este sistema no produce una disminución muy acusada ni en el tamaño medio de partícula, ni en el span de la distribución, sugiriendo que las interacciones entre partículas en las muestras secas es mucho más elevada en el caso del sistema que contiene dodecilsulfato que en el caso de las muestras con adipato.

III.5 Sistema LDH-Tereftalato

El tereftalato es un anión interlaminar muy interesante debido a la rigidez de las moléculas (causada por la nube deslocalizada de electrones π) y a la naturaleza muy hidrofóbica de los anillos fenilo.

La síntesis de LDHs intercalados con tereftalato no es complicada, pero normalmente se requieren varias horas de agitación a temperatura ambiente; cuando la síntesis se lleva a cabo a alta presión y temperatura, los sólidos presentan la misma estructura que los preparados a temperatura ambiente, pero una menor estabilidad térmica.

III.5.1-Análisis químico elemental

En la Tabla III.9 se recoge la relación molar Mg/Al y la fórmula química de las diferentes muestras del sistema MATF, deducidas a partir de los resultados de análisis químico elemental y análisis termogravimétrico.

Tabla III.9. Relación molar Mg/Al y Fórmula química de todos los sólidos del sistema MgAl-Tereftalato.

Muestra	Mg/Al	Fórmula
MATF0	2.33	$Mg_{0.70}Al_{0.30}(OH)_2(C_8H_4O_4)_{0.140}(NO_3)_{0.020} \cdot 0.41H_2O$
MATF10	2.44	$Mg_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(C_8H_4O_4)_{0.125}(NO_3)_{0.036} \cdot 0.44H_2O$
MATF30	2.44	$Mg_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(C_8H_4O_4)_{0.140}(NO_3)_{0.011} \cdot 0.54H_2O$
MATF60	2.44	$Mg_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(C_8H_4O_4)_{0.140}(NO_3)_{0.009} \cdot 0.18H_2O$
MATF180	2.23	$Mg_{0.69}Al_{0.31}(OH)_2(C_8H_4O_4)_{0.140}(NO_3)_{0.030} \cdot 0.07H_2O$
MATF300	2.03	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_8H_4O_4)_{0.140}(NO_3)_{0.045} \cdot 0.15H_2O$

Se observa una ligera desviación de la relación Mg/Al respecto a la disolución de partida, aunque el valor obtenido es bastante próximo al valor esperado, indicado que la precipitación tiene lugar casi de modo cuantitativo.

En cuanto a la cantidad de anión orgánico se ha calculado suponiendo que todo el carbono proviene del tereftalato. Las muestras contienen en general aproximadamente entre 1-1.4 moles de C por fórmula, lo cual corresponde a aproximadamente 0.12-0.17 moles de tereftalato por fórmula. Este contenido de tereftalato no es suficiente para compensar el exceso de carga positiva proporcionada por el Al. En el análisis de CNH se observa que existe un

pequeño porcentaje de nitrógeno, debido a la presencia de aniones nitrato en el espacio interlaminar. La cantidad de nitrato varía aleatoriamente en las muestras obtenidas, independientemente del tiempo al cual hayan sido sometidas a radiación microondas.

III.5.2-Difracción de Rayos X

Los diagramas PXRD de las muestras que contienen tereftalato se recogen en la Fig. III.13. Los difractogramas son característicos de compuestos tipo hidrotalcita, y solamente se detecta una fase cristalina laminar. El espaciado basal al que aparece el primer pico, correspondiente a la reflexión (003), es alrededor de 14 Å, lo que supone un espacio interlaminar de 9.2 Å. Este espaciado pone de manifiesto que las moléculas de tereftalato adoptan un ordenamiento de una monolamina en disposición perpendicular a las láminas tipo hidrotalcita.⁵⁷ Esta estructura está favorecida por la alta densidad de carga de las láminas y el contenido de agua interlaminar.⁵⁸

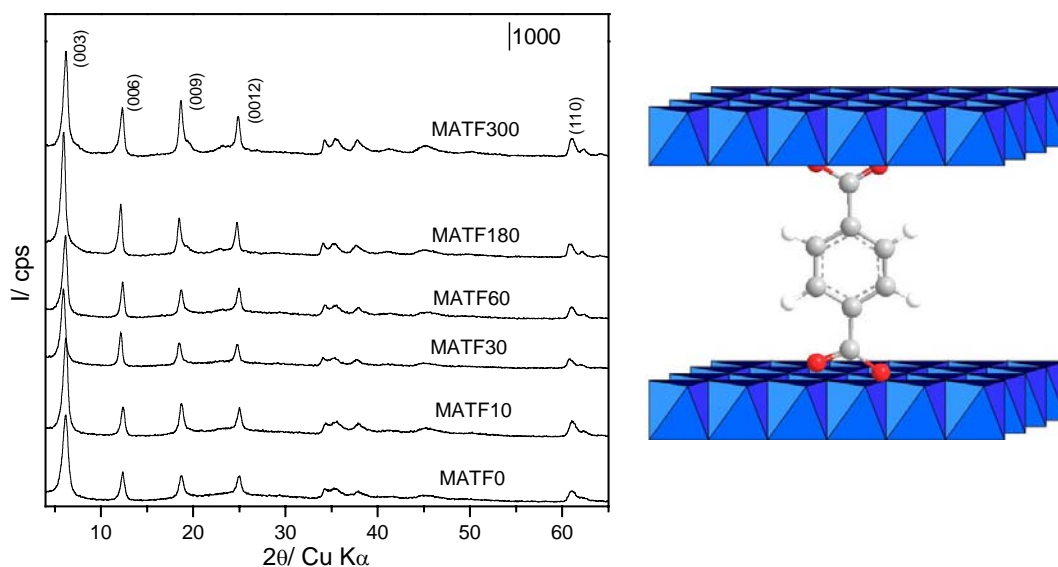


Figura III.13. Difractogramas de los sólidos intercalados con tereftalato, sometidos a diferentes tiempos de radiación microondas (izda) y esquema de la orientación del tereftalato entre las láminas de LDH (dcha).

Los aniones tereftalato se alinean perpendiculares a las láminas de hidróxidos con el fin de minimizar las fuerzas hidrofóbicas y los grupos carboxilato (COO^-) del tereftalato son así capaces de unir dos láminas tipo brucita adyacentes, resultando así una fuerte interacción electrostática. Las reflexiones no basales son anchas y asimétricas, y los picos alrededor de 60° son característicos de compuestos tipo hidrotalcita con aniones orgánicos grandes en el espacio interlaminar.

Hay que destacar que los difractogramas de los sólidos tratados con radiación microondas durante tiempos cortos (10, 30 y 60 min) son bastantes similares al de la muestra sin ningún tipo de tratamiento. Es necesario aumentar el tiempo hasta 180 min para ver un ligero aumento en intensidad de las reflexiones basales; sin embargo, la prolongación del tiempo de tratamiento hasta 300 min provoca la disminución de la cristalinidad de la muestra MATF300, lo que se atribuye a una destrucción parcial del sólido laminar a tiempos largos de radiación microondas.

En la Tabla III.10 se recogen los parámetros de celda y el valor del tamaño de cristalito para todas las muestras del sistema MATF.

Tabla III.10. Parámetros de celda (c y a) y tamaño de cristalito (D), en Å

Parámetro	MATF0	MATF10	MATF30	MATF60	MATF180	MATF300
c	42.44	42.65	42.33	42.85	44.13	43.05
a	3.04	3.04	3.05	3.04	3.04	3.04
D	130	165	200	175	190	170

El parámetro c , como ya se ha explicado anteriormente, está relacionado con las fuerzas coulombicas que se establecen entre las láminas y el anión interlaminar, y con la relación M^{2+}/M^{3+} . Se puede observar cómo varía con el tiempo de tratamiento, observándose un valor casi constante a tiempos cortos de radiación, y aumentando cuando el tiempo de radiación microondas se aumenta hasta 180 y 300 min. Esta variación podría deberse a un aumento de la cantidad de agua presente en el espacio interlaminar (aunque los datos de la Tabla III.9 indican que no es el caso) o a un ligero reordenamiento de las moléculas de tereftalato, modificando el espaciado interlaminar.

El parámetro de celda a presenta un valor prácticamente constante para todas las muestras del sistema MATF, independientemente del tiempo de radiación al que haya sido sometida la muestra. El valor es similar, como cabía esperar, al que presentan los sistemas MAA y MADSO, ya que este valor depende principalmente de los cationes presentes en las láminas.

Los valores de tamaño de cristalito para las muestras del sistema MATF, calculados con la ecuación de Scherrer a partir de los picos de difracción de los planos (003), están también incluidos en la Tabla III.10. Se observa un aumento considerable de este parámetro al tratar la

muestra a tiempos cortos, 10 y 30 min, con radiación microondas; después, al prolongar el tiempo de tratamiento el tamaño de cristalito varía aleatoriamente en un estrecho margen.

III.5.3- Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia FTIR confirma, al igual que en los sistemas anteriores, que el anión carboxilato ha sido intercalado en la región interlamilar. En la Fig. III.14 se incluyen los espectros FTIR de las muestras del sistema MATF sin tratar (MATF0) y tratada durante 180 min con radiación microondas (MATF180). En el espectro se observan las bandas características de compuestos tipo hidrotalcita, junto con otras debidas a los aniones carboxilato y al anillo aromático. Las posiciones de las bandas son bastante cercanas a las bandas del tereftalato libre. Por otro lado, la ausencia de una banda a 1700 cm^{-1} característica del ácido tereftálico, confirma la presencia del anión y la ausencia de ácido libre adsorbido.

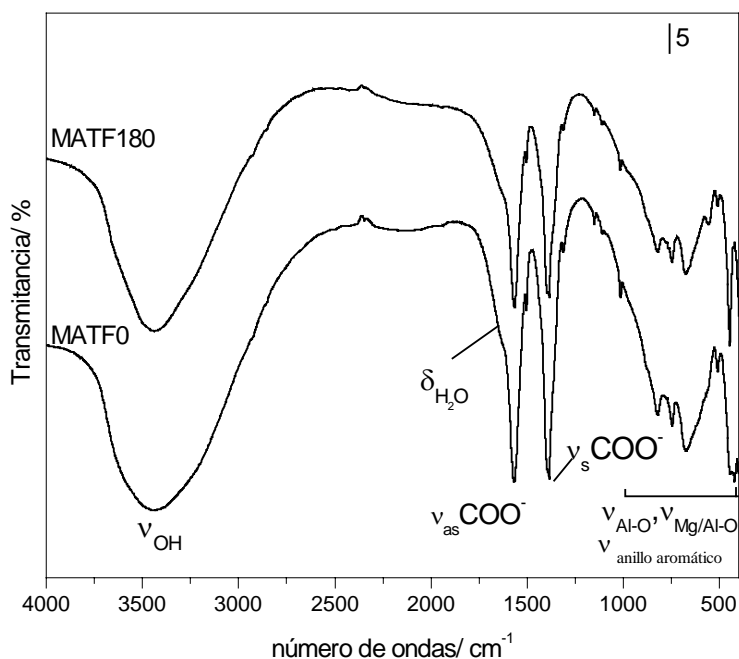


Figura III.14. Espectros FTIR de los sólidos intercalados con tereftalato sin tratar con microondas (MATF0) y tratado durante 180min (MATF180)

Para una mejor comprensión de la Fig. III. 14, en la Tabla III. 11 se recogen y atribuyen los valores de las bandas más características de todos los sólidos del sistema MATF. Hay que destacar la presencia de dos bandas fuertes a, aproximadamente, $1565\text{ y }1380\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones antisimétrica y simétrica, respectivamente, del grupo

carboxilato, así como otra serie de bandas a bajos números de ondas atribuidas a las vibraciones del anillo aromático (823 cm^{-1} , γ (C-H) y 745 cm^{-1} , δ (C-C)).

Tabla III.11. Posiciones de las bandas más características en Infrarrojo (cm^{-1}) de las muestras del sistema MATF.

Asignación	MATF0	MATF10	MATF30	MATF60	MATF180	MATF300
ν O-H	3454	3450	3442	3450	3452	3450
δ O-H	1638	1642	1634	1648	1642	1634
ν_{as} (OCO)	1568	1570	1568	1568	1566	1566
ν_{s} (OCO)	1392	1394	1394	1392	1392	1392
γ C-H	822	822	824	822	822	824
δ C-C	746	746	748	746	746	748
$\nu_{\text{Al-O}}$ (Al-OH)	672	676	678	676	678	676
$\nu_{\text{Al/Mg-O}}$ (Al/Mg-OH)	446	448	446	446	442	446

Del mismo modo que para el adipato, la diferencia entre el número de ondas al que aparece la vibración antisimétrica y la simétrica del grupo COO^- nos puede dar una idea del anclaje de las moléculas de tereftalato a las láminas tipo brucita.

Todos los sólidos presentan un valor de $\Delta\nu$ bastante similar, variando entre 176 cm^{-1} para la muestra MATF0 y 174 cm^{-1} para la muestra tratada con radiación microondas durante 180 min, MATF180. Estos valores son bastante próximos al valor observado por Prevot y col.,⁵⁹ 172 cm^{-1} , en hidrotalcitas de Cu y Cr intercaladas con tereftalato y lo atribuyen a una coordinación simétrica de los grupos CO_2^- . Por otro lado, la ausencia de desdoblamiento en la banda correspondiente a la ν_{as} indica que ningún tipo de anclaje o *grafting* ha tenido lugar entre las moléculas de tereftalato y las láminas del compuesto tipo hidrotalcita.

III.5.4- Análisis térmicos

Como se ha observado en los sistemas anteriores, la descomposición térmica de los LDHs depende en mayor medida del anión presente en el espacio interlamilar, y no solamente de los cationes laminares. Los diagramas DTA y TG, en atmósfera de oxígeno, para varias muestras del sistema conteniendo tereftalato en el espacio interlamilar, se presentan en la Fig. III.15.

Las curvas DTA, igual que en el sistema que contiene adipato (MAA), son características de LDHs intercalados con aniones orgánicos, presentando dos picos endotérmicos, correspondientes a la deshidratación y a la deshidroxilación del sólido laminar, y uno fuertemente exotérmico, debido a la descomposición (combustión) del tereftalato.

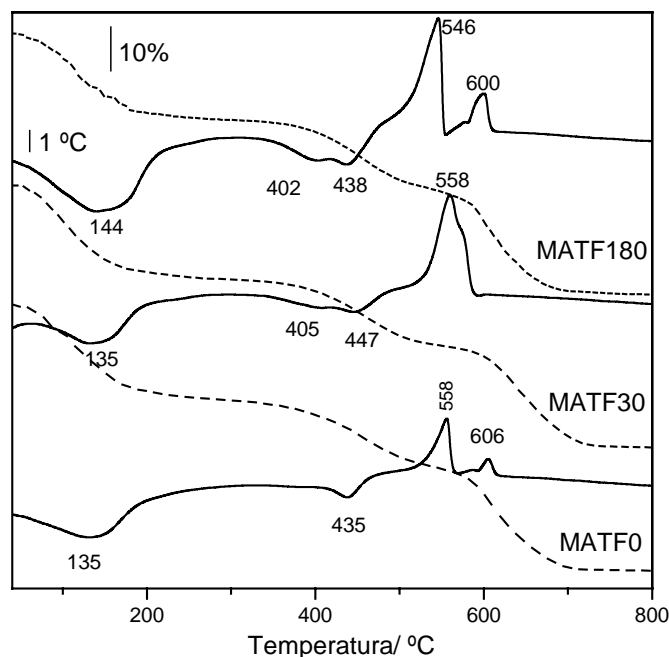


Figura III.15. Diagramas ATD y TG de las muestras sin tratar (MATF0) y tratadas en microondas durante 30 (MATF30) y 180 min (MATF180).

Se pueden observar diferencias en los termogramas dependiendo del tiempo de radiación microondas al que hayan sido sometidas las muestras. Así, el primer pico endotérmico atribuido a la pérdida de agua fisisorbida e interlaminar, ocurre a una temperatura unos 10 °C superior en la muestra tratada durante 180 min que en la muestra sin someter a radiación microondas. Por otro lado, el segundo pico se desplaza a temperaturas más altas al ir aumentando el tiempo de tratamiento microondas y, además, se desdobra en dos picos; estos cambios pueden ser atribuidos a un aumento en la interacción electrostática entre el tereftalato y las láminas. Por último, respecto a la combustión exotérmica de las moléculas orgánicas, para la muestra sin tratar y la tratada durante 180 min en microondas se observan dos picos exotérmicos, mientras que la muestra tratada durante 30 min presenta un solo pico. También cabe destacar que la temperatura a la que ocurre este proceso es prácticamente la misma, independientemente del tratamiento al que hayan sido sometidas las muestras.

Las curvas de análisis termogravimétrico confirman el proceso de descomposición. Se observan tres pérdidas de peso, la primera de ellas desde temperatura ambiente hasta unos 180 °C correspondiente a la eliminación de agua fisisorbida e interlaminar, y lleva asociada una pérdida de masa de, aproximadamente, el 17%. El segundo paso, asignado a la deshidroxilación de las láminas tipo brucita y a la descomposición parcial del tereftalato, tiene lugar a aproximadamente 430 °C y conlleva una pérdida del 20%. Por último, sobre 600 °C tiene lugar la descomposición total y eliminación del compuesto orgánico; la pérdida en este paso es del 18%, aproximadamente.

III.5.5- Área superficial y porosidad

La intercalación de tereftalato en el espacio interlaminar no modifica las propiedades texturales de los compuestos obtenidos, presentando isothermas similares a las de los dos sistemas anteriores y a las de compuestos tipo hidrotalcita con carbonato en el espacio interlaminar, Fig. III.16.

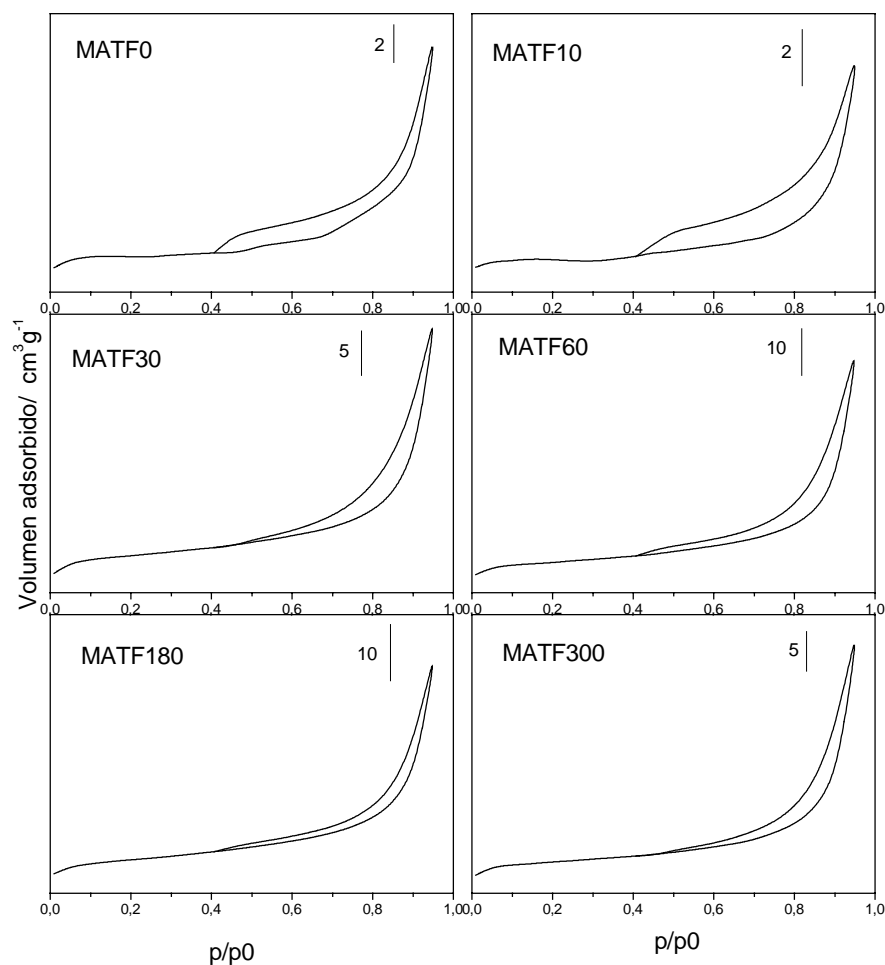


Figura III.16. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ sobre las diferentes muestras del sistema MATF

Por lo tanto, las muestras del sistema MATF presentan isothermas tipo IIb según la clasificación de Rouquerol,⁴⁰ características de compuestos laminares con poros interparticulares tipo "rendija". Respecto al tratamiento con radiación microondas, la forma de la isoterma no se modifica apreciablemente. Todas las muestras presentan un lóbulo de histéresis estrecho, y con las líneas de adsorción y desorción prácticamente paralelas, indicativo de la homogeneidad de los poros en las muestras.

En cuanto al valor de superficie específica, S_{BET} , los sólidos presentan valores bajos, entre 7 y 20 m^2g^{-1} , como cabe esperar para muestras intercaladas con un anión orgánico. Sin embargo, al contrario de lo observado para los dos sistemas anteriores, el aumento del tiempo de radiación microondas, provoca un ligero aumento de la superficie específica pasando de 7 m^2g^{-1} , para la muestra sin tratar con radiación microondas a 20 m^2g^{-1} para las muestras tratadas durante 60 y 180 min. Esto podría estar relacionado con una limpieza de la superficie con el tiempo de radiación microondas.

III.5.6- Distribución de tamaño de partícula

Por último, para determinar la influencia de la radiación microondas en el tamaño de los sólidos obtenidos, se analizó la distribución de tamaño de partícula para todas las muestras en suspensión y secas, sin y con tratamiento de ultrasonidos, Fig. III.17.

Las muestras que se mantuvieron en suspensión (tanto la original como las tratadas con microondas) presentan una distribución homogénea de tamaño, muy estrecha y constante (máximo 18 μm), con un pequeño hombro a menores tamaños de partícula, 1-2 μm .

La muestra seca no sometida a microondas presenta una distribución similar a la de la muestra en suspensión, la única diferencia es un pequeño hombro a tamaños de partícula mayores (500 μm), que desaparece tras el tratamiento con ultrasonidos, indicando que esta muestra apenas sufre agregación al secarse.

El resto de los sólidos, exceptuando la muestra tratada durante 30 min (que es similar a la muestra MATF0) presentan un comportamiento similar al de los sistemas anteriormente estudiados. Las muestras MATF10 y MATF60 presentan una distribución bimodal, con máximos

a 18 y 200 μm , indicando la agregación de las partículas primarias durante el secado. Al prolongar el tiempo de tratamiento, la primera componente prácticamente desaparece, obteniéndose una curva monomodal a unos 250 μm .

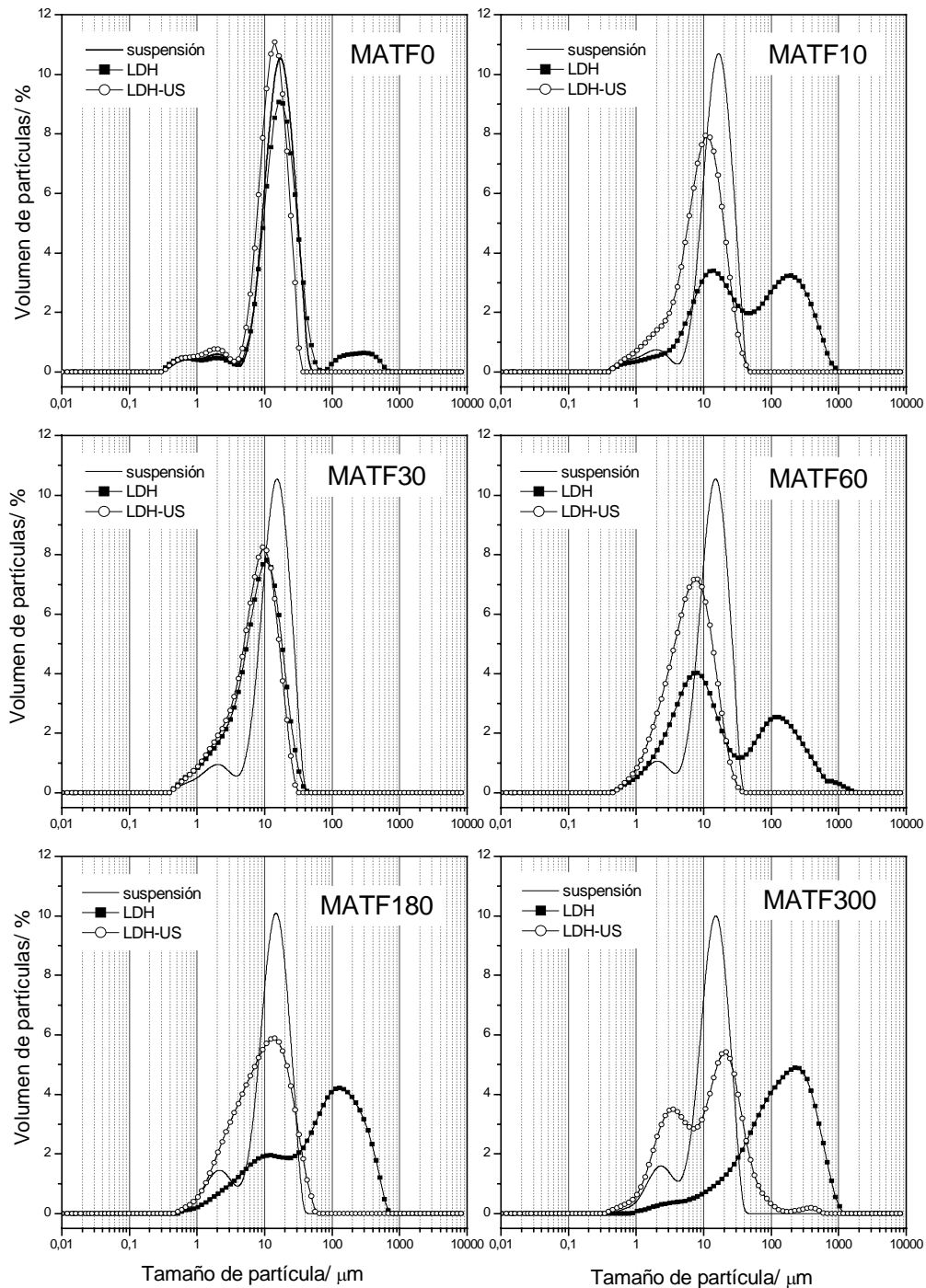


Figura III.17. Distribución de tamaño de partícula para todas las muestras del sistema LDH-tereftalato

Cuando las muestras secas se someten a ultrasonidos se observa el paso desde una distribución monomodal, con un máximo a tamaños de partícula ligeramente inferiores al de su

respectiva muestra en suspensión, al desarrollo de una distribución bimodal para la muestra tratada con microondas durante 300 min.

En la Tabla III.12 se recogen los valores de tamaño medio de partícula (D[4,3]) y del span, relacionado con el ancho de la curva, para todas las muestras del sistema MATF.

Tabla III.12. Tamaño medio de la distribución de tamaño de partícula (μm) sin y con aplicación de ultra-sonidos para todas las muestras del sistema MATF.

MUESTRA	Tamaño medio de partículas (μm)					
	Suspensión		Sin ultra-sonidos		Con ultra-sonidos	
	D[4,3]	span	D[4,3]	span	D[4,3]	span
MATF0	19	1	46	2	15	7
MATF10	18	1	370	7	12	2
MATF30	17	1	32	2	10	2
MATF60	17	1	280	17	8	2
MATF180	17	2	341	4	14	2
MATF300	17	2	527	3	23	3

Los valores recogidos confirman los resultados deducidos a partir de la observación de las curvas de distribución. El tamaño medio de partícula de las muestras medidas en suspensión es similar en todos los casos, únicamente se observa un ligera disminución del tamaño para las muestras tratadas durante 60, 180 y 300 minutos. En cuanto al tamaño medio de las muestras secas varía aleatoriamente; se observa un considerable aumento del tamaño de partícula cuando la muestra se trata durante 10 min, para luego volver a disminuir al calentarla durante 20 min más y a partir de este punto el aumento en el tamaño es gradual con el tiempo de tratamiento microondas. Por último, la aplicación de ultrasonidos produce el efecto esperado de desagregación de las partículas; este efecto es más acusado en las muestras sometidas a radiación durante tiempos cortos.

III.6 Sistema LDH-SMPS

En este sistema se introdujo en el espacio interlamilar del compuesto tipo hidrotalcita 2-metil-2-propen-1-sulfonato, también conocido como metalil sulfonato de sodio. La elección de este surfactante pequeño se debe a que es utilizado en muchas ocasiones como compatibilizante en la modificación de diversos polímeros (fibras acrílicas, poliamidas,...)⁶⁰ y a su elevada solubilidad en estireno⁶¹ (la resina con la cual se pretende obtener el nanocomposite contiene aproximadamente el 34% en peso de estireno). Por lo tanto, se pensó que la introducción de este pequeño surfactante entre las láminas del compuesto tipo hidrotalcita podría facilitar el proceso de deslaminación del LDH dentro de una matriz de poliéster insaturado.

III.6.1-Análisis químico elemental

En la Tabla III.13 se recogen los resultados de análisis químico elemental, junto con la fórmula correspondiente a cada compuesto, para todas las muestras del sistema MASMPS.

Tabla III.13. Relación molar Mg/Al, C/S y fórmula química de todos los sólidos del sistema MgAl-SMPS.

Muestra	Mg/Al	C/S	Fórmula
MASMPS0	1.94	4.4	$Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2(C_4H_7SO_3)_{0.10}(NO_3)_{0.15}(CO_3)_{0.04} \cdot 0.41H_2O$
MASMPS10	2.00	4.5	$Mg_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(C_4H_7SO_3)_{0.12}(NO_3)_{0.10}(CO_3)_{0.06} \cdot 0.44H_2O$
MASMPS30	2.12	9.5	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_4H_7SO_3)_{0.02}(NO_3)_{0.09}(CO_3)_{0.11} \cdot 0.54H_2O$
MASMPS60	2.12	9.0	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_4H_7SO_3)_{0.02}(NO_3)_{0.10}(CO_3)_{0.10} \cdot 0.18H_2O$
MASMPS180	2.12	29.0	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_4H_7SO_3)_{0.004}(NO_3)_{0.12}(CO_3)_{0.10} \cdot 0.07H_2O$
MASMPS300	2.12	54.0	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(C_4H_7SO_3)_{0.002}(NO_3)_{0.14}(CO_3)_{0.10} \cdot 0.15H_2O$

A partir del contenido porcentual de Mg y Al se calculó la fracción atómica de los cationes laminares.

En cuanto a la relación C/S, calculada a partir del análisis CNHS, el valor obtenido se desvía considerablemente por exceso del valor esperado, 4. Este resultado indica la presencia de carbonato junto con el metil-2-propen-1-sulfonato en el espacio interlamilar. También estos análisis indican la presencia de nitratos en el espacio interlamilar, en una cantidad bastante apreciable. Hay que destacar que al aumentar el tiempo de tratamiento en microondas el contenido de metil-2-propen-1-sulfonato disminuye considerablemente, lo que sugiere que el

surfactante se descompone con la radiación microondas, y sus productos de descomposición son eliminados en el proceso de lavado de los sólidos.

III.6.2-Difracción de Rayos X

En la Fig. III.18 se recogen los difractogramas de todas las muestras del sistema MASMPS. Los difractogramas son característicos de compuestos laminares. Todas las muestras presentan el pico correspondiente a la difracción (003) a aproximadamente 9 Å ($2\theta = 9.7^\circ$). Este espaciado parece indicar que el surfactante se encuentra en el espacio interlaminar orientado de forma perpendicular a las láminas, ya que, según la conformación más estable obtenida para esta molécula mediante Chem 3D Ultra 9.0 tendría un tamaño de 4.69 Å. Sin embargo, este espaciado también es característico de hidrotalcitas con nitrato en la región interlaminar, ya que este anión, cuando se encuentra en disposición perpendicular, da lugar a un espaciado basal alrededor de 8.9-9 Å.⁶²

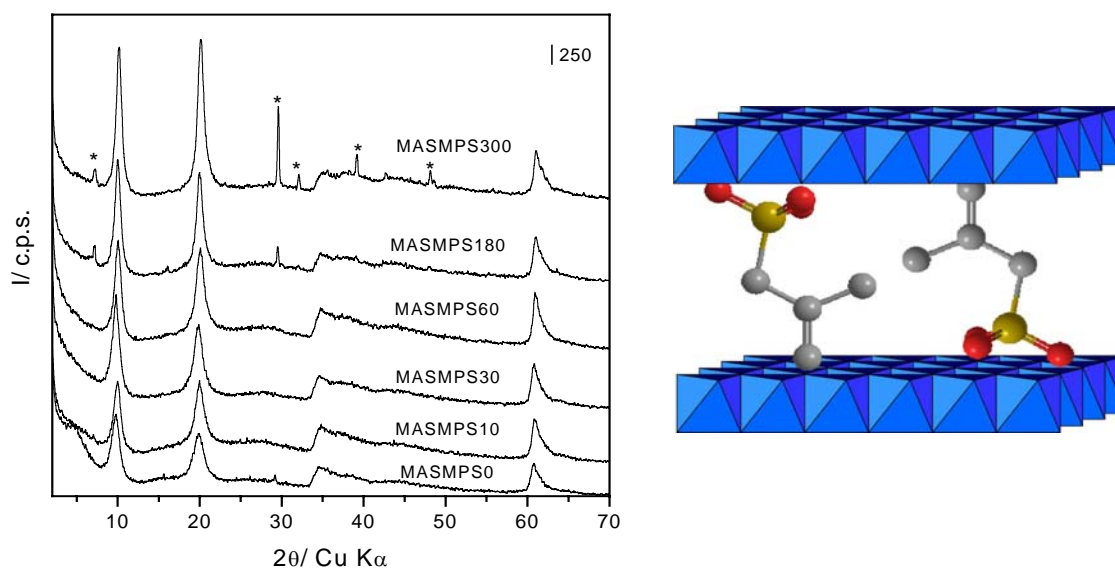


Figura III.18. Difractogramas de los sólidos intercalados con 2-metil-2-propen-1-sulfonato, sometidos a diferentes tiempos de radiación microondas (izda) y posible orientación del SMPS dentro de las láminas de LDH (dcha). * Mezcla de sulfatos de Al.

También hay que destacar la elevada intensidad del pico correspondiente a la reflexión (006), que en las muestras tratadas durante 180 y 300 min llega incluso a superar ligeramente la intensidad del pico (003). Este comportamiento es debido a que en las muestras tratadas durante 180 y 300 min se registra otra fase junto con la fase tipo hidrotalcita; el máximo de difracción de esta nueva fase coincide en este caso con el pico correspondiente a la difracción

(006) de la fase tipo hidrotalcita. Esta nueva fase ha sido identificada, con ayuda del fichero JCPDS, como una mezcla de sulfatos de aluminio, que también es responsable de otros de los picos registrados.

En cuanto al tratamiento microondas, al igual que ocurre con otros LDHs intercalados con moléculas orgánicas, se observa que son necesarios tiempos de radiación de al menos 60 min para aumentar de forma apreciable la cristalinidad de los sólidos obtenidos. Por otro lado, parece que tiempos muy largos de tratamiento dan lugar a la descomposición parcial de surfactante, formándose sulfatos de aluminio.

En la Tabla III.14 se recogen los parámetros de celda y el valor del tamaño de cristalito para todas las muestras del sistema MASMPS.

Tabla III.14. Parámetros de celda (c y a) y Tamaño de cristalito (D), en Å

Parámetro	MASMPS0	MASMPS10	MASMPS30	MASMPS60	MASMPS180	MASMPS300
c	26.98	28.39	26.84	26.83	26.45	28.66
a	3.05	3.04	3.04	3.04	3.04	3.03
D	85	95	108	108	109	116

El parámetro c varía aleatoriamente con el tiempo de tratamiento microondas alrededor de 27.5 Å. Se observa un incremento considerable con sólo 10 min de tratamiento, para luego volver a disminuir y mantenerse casi constante hasta los 300 min de radiación, donde vuelve a aumentar de forma apreciable.

El parámetro de celda a , como era de esperar, presenta un valor casi constante para todas las muestras del sistema MASMPS. Se observa una ligera disminución con el tiempo de tratamiento microondas. Este comportamiento podría ser indicativo de un incremento del orden en las láminas, modificando así ligeramente la distancia entre los cationes de octaedros adyacentes.

En cuanto a los valores de tamaño de cristalito, calculados con la ecuación de Scherrer a partir de los picos de difracción de los planos (003), experimenta un incremento progresivo con el aumento del tiempo de radiación microondas.

III.6.3- Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia FT-IR permite determinar si el 2-metil-2-propen-1-sulfonato es el único anión presente en el espacio interlamilar o si, por el contrario, existe la contaminación por nitrato o carbonato apuntada por los resultados de análisis químico elemental. En la Fig. III.19 se incluyen los espectros FTIR de la muestras sin tratar con microondas (MASMPS0) y de la tratada durante 180 min (MASMPS180).

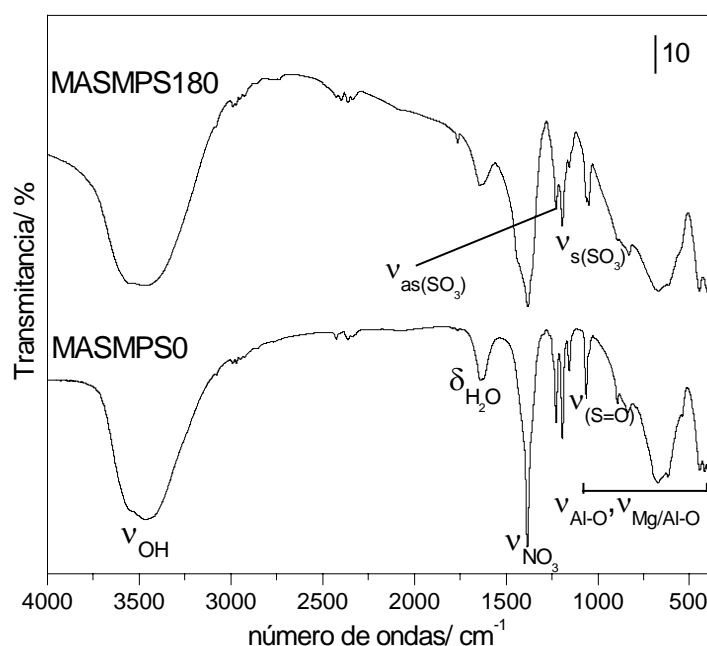


Figura III.19. Espectros FTIR de los sólidos intercalados con 2-metil-2-propen-1-sulfonato sin tratar con microondas (MASMPS0) y tratado durante 180min (MASMPS180)

Del mismo modo que para los sistemas anteriores, en la Tabla III.15 se recogen y asignan las bandas más características que se registran en los espectros FT-IR de cada uno de los sólidos de este sistema.

En el espectro se observan las bandas características de compuestos tipo hidrotalcita, junto con otras originadas por los aniones sulfonato y al grupo alílico. A aproximadamente 1435 cm^{-1} se recoge la banda de deformación de los grupos CH_2 próximos al doble enlace. Debido a que la cadena hidrocarbonada es muy pequeña no se registran más bandas asociadas a grupos CH_2 , ya que la intensidad y número de estas bandas depende en gran parte de la longitud de la cadena hidrocarbonada.⁶³ Las bandas del grupo sulfonato se registran a aproximadamente 1226 y 1190 cm^{-1} para las vibraciones antisimétrica y simétrica, respectivamente, del grupo SO_3 y

junto a éstas también se pueden apreciar las bandas correspondientes a la vibración S=O, a aproximadamente 1050 cm^{-1} , y a la vibración S-O, a 834 cm^{-1} . Todas estas bandas son muy cercanas a las bandas de grupos sulfonato libres, lo que indica que no existe una interacción muy fuerte entre el surfactante y las láminas de LDH.

Tabla III.15. Posiciones de las bandas más características en Infrarrojo (cm^{-1}) de las muestras del sistema MASMPS.

Asignación	MASMPS0	MASMPS10	MASMPS30	MASMPS60	MASMPS180	MASMPS300
ν O-H	3478	3492	3498	3499	3512	3512
δ O-H	1634	1632	1628	1634	1634	1640
δ CH ₂	-	1436	1432	1436	1434	1434
ν NO ₃	1384	1384	1384	1383	1382	1380
ν_{as} SO ₃	1228	1226	1228	1226	1226	1224
ν_{s} SO ₃	1194	1194	1188	1190	1194	1194
ν S=O	1060	1050	1050	1054	1058	1058
ν S-O	834	834	838	832	832	838
ν Al-O (Al-OH)	672	676	678	676	678	676
ν Al/Mg-O (Al/Mg-OH)	446	448	446	446	442	446

Hay que destacar que junto a estas bandas aparece a 1384 cm^{-1} un pico muy intenso y agudo característico de la presencia de nitratos. La anchura de esta banda sugiere que también engloba la originada por especies carbonato.

Por lo tanto, de los datos obtenidos a partir de análisis químico y espectroscopia FTIR se puede concluir que el espacio interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita está ocupado por aniones sulfonato, carbonato y nitrato.

Por otro lado, el tratamiento con radiación microondas no modifica de modo significativo ni el número ni intensidad de las bandas registradas en los espectros FTIR.

III.6.4- Análisis térmicos

Como se ha observado en los sistemas anteriores, la descomposición térmica de los LDHs depende en gran medida del anión presente en el espacio interlaminar, y no solamente de los cationes laminares. Los diagramas DTA y TG, en atmósfera de oxígeno, para varias

muestras del sistema conteniendo 2-metil-2-propen-1-sulfonato en el espacio interlaminar se recogen en la Fig. III.20.

Las curvas DTA son bastante complicadas, pareciéndose de algún modo a las obtenidas para el sistema MADSO. Se observa un primer pico endotérmico, bastante ancho, que va desde temperatura ambiente hasta unos 200 °C. Este pico es característico de estos compuestos laminares y se atribuye a la pérdida de agua tanto fisisorbida como interlaminar. Después se registran varios picos exotérmicos entre 200 y 400 °C atribuidos a la combustión y descomposición del surfactante interlaminar. Por otro lado, el grupo de picos exotérmicos invierte sus intensidades: el pico a menor temperatura se va haciendo menos intenso y el de mayor temperatura se hace más intenso, indicando que el tratamiento microondas aumenta la temperatura a la cual se descompone el surfactante. Por último, entre 420 °C, para la muestra sin tratar, y 440 °C, para la muestra MASMPS30, se observa de nuevo un pico endotérmico. Es posible que el colapso laminar podría estar asociado a este efecto.

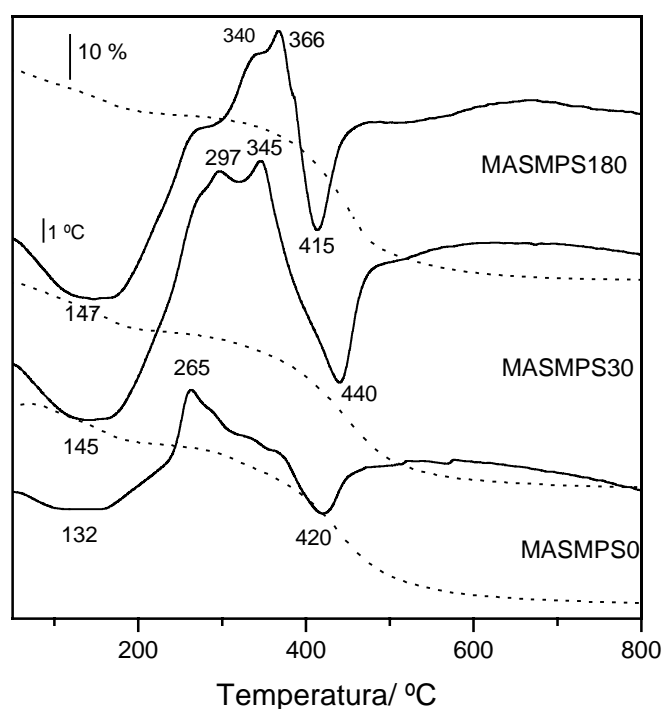


Figura III.20. Diagramas DTA (línea) y TG (puntos) de las muestras sin tratar (MASMPS0) y tratadas en microondas durante 30 (MASMPS30) y 180 min (MASMPS180).

Se pueden observar diferencias en los termogramas dependiendo del tiempo de radiación microondas al que han sido sometidas las muestras. Así, el primer pico endotérmico

atribuido a la pérdida de agua fisisorbida e interlaminar, se registra a una temperatura unos 15 °C superior en la muestra tratada durante 180 min que en la muestra sin someter a radiación microondas.

Los procesos observados en las curvas DTA están asociados a dos pérdidas de peso que se registran en los análisis termogravimétricos. La primera de ellas desde temperatura ambiente hasta unos 200 °C corresponde a la eliminación de agua fisisorbida e interlaminar, y lleva asociada una pérdida de masa de aproximadamente el 10%. La segunda, asignada al colapso de las láminas tipo brucita y a la descomposición del surfactante, tiene lugar desde, aproximadamente, 200 °C hasta unos 420 °C, con una pérdida del 30%. En este caso el tratamiento microondas no parece modificar apreciablemente las curvas de análisis termogravimétrico.

III.5.5- Área superficial y porosidad

A modo de ejemplo, en la Fig. III. 21 se recogen las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de algunas muestras del sistema MASMPS.

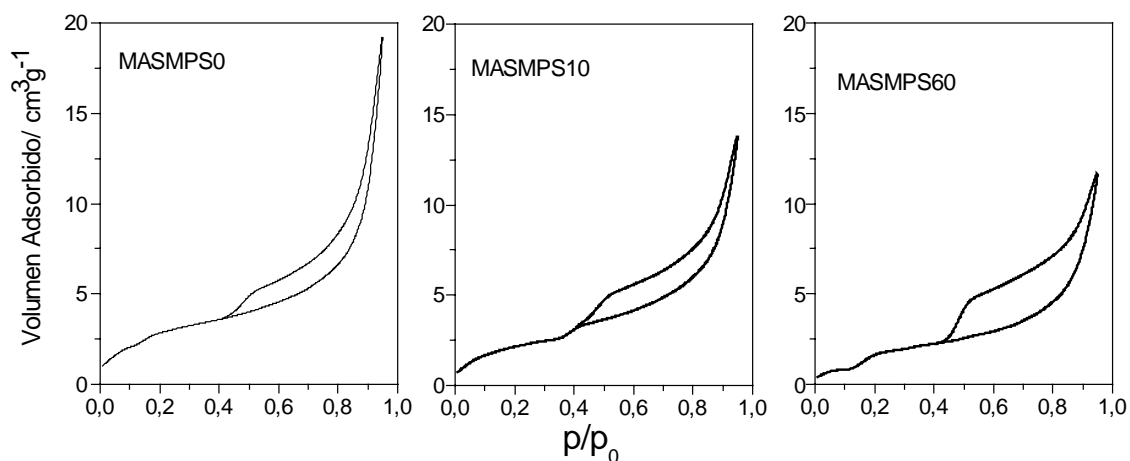


Figura III.21. Isotermas de adsorción/ desorción de N₂ sobre las muestras MASMPS0, MASMPS10 y MASMPS60.

Al igual que en los sistemas anteriores, las isotermas del sistema con 2-metil-2-propen-1-sulfonato presentan un crecimiento suave a presiones relativas bajas, lo que indica la formación de monocapas o mesoporosidad, y un crecimiento brusco a presiones relativas altas, indicando está ocurriendo un proceso de condensación. Presentan isotermas tipo IIb según la clasificación de Rouquerol,⁴⁰ características, como se ha comprobado previamente en los

sistemas anteriores, de compuestos laminares con poros interparticulares tipo "rendija". Respecto al tratamiento con radiación microondas, en este sistema la forma de la isoterma se va modificando a medida que aumenta el tiempo de radiación microondas. El lóbulo de histéresis se va haciendo más ancho y asimétrico a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Por lo tanto, en este sistema, a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento los poros se hacen más heterogéneos.

En cuanto al valor de S_{BET} , como corresponde a compuestos tipo hidrotalcita intercalados con aniones orgánicos, todas las muestras del sistema presentan valores muy bajos, entre $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, de la muestra sin tratar, a $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra tratada durante 300 min con radiación microondas. Esta cancelación parcial de la porosidad está de acuerdo con el aumento de cristalinidad de los sólidos al aumentar el tiempo de tratamiento microondas y probablemente, el bloqueo del acceso a los poros por los productos de la descomposición parcial del surfactante.

III.6.6- Distribución de tamaño de partícula

Por último, para determinar la influencia de la radiación microondas en el tamaño de los sólidos obtenidos, se analizó la distribución de tamaño de partícula para todas las muestras en suspensión y secas, y estas últimas con y sin tratamiento con ultrasonidos, Fig. III.22.

Se puede observar que las muestras mantenidas en suspensión presentan una distribución de tamaño similar, homogénea y constante, con un máximo a $15\text{-}16 \mu\text{m}$.

La muestra seca no tratada con microondas presenta una distribución bimodal, con máximos a ~ 6 y $250 \mu\text{m}$, indicando de nuevo que el proceso de secado da lugar a la agregación de las partículas primarias. El tratamiento con microondas produce una disminución progresiva de la primera componente, observándose en las muestras tratadas durante 180 y 300 min una distribución monomodal asimétrica con un máximo a $500 \mu\text{m}$.

La aplicación de ultrasonidos sobre las muestras secas da lugar a una distribución monomodal y prácticamente coincidente en tamaño con la obtenida para las muestras en suspensión, en el caso de la muestra sin tratar y las tratadas en microondas durante tiempos cortos. Al prolongar el tiempo de tratamiento microondas hasta 180 y 300 min tras el tratamiento

con ultrasonidos se observa una curva bimodal, con máximos a 3 y 20 μm , aumentando la contribución de este último al prolongar el tiempo de tratamiento microondas.

Estos resultados indican que las muestras se agregan fuertemente al secarse. El tratamiento con ultrasonidos disminuye fuertemente el tamaño medio de las partículas, dando lugar en las muestras tratadas durante tiempos cortos con microondas, a una distribución similar a la de las muestras en suspensión. Sin embargo, al aumentar el tiempo de radiación las muestras sometidas a ultrasonidos presentan una distribución bimodal de tamaños.

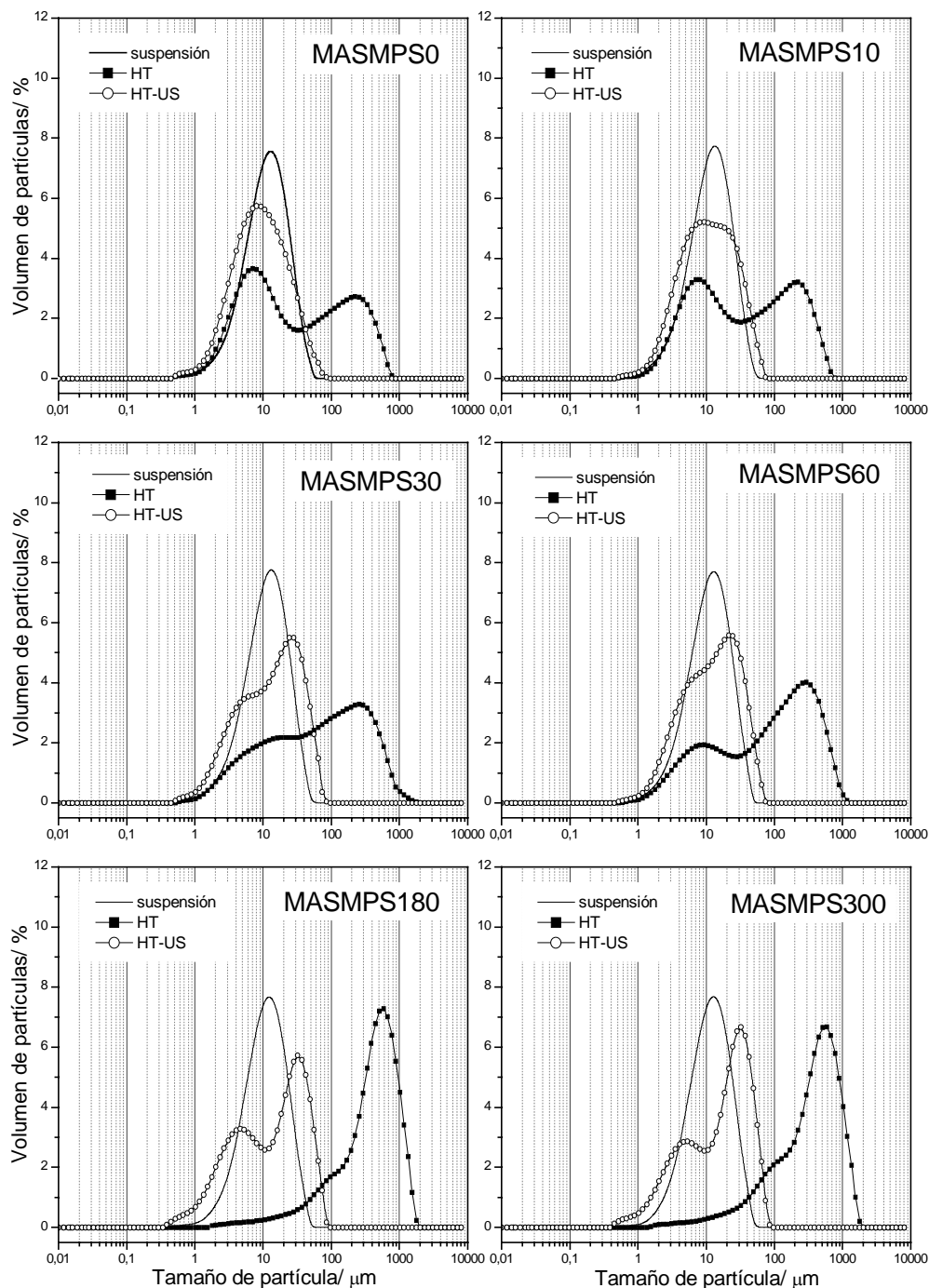


Figura III.22. Distribución de tamaño de partícula para todas las muestras del sistema LDH-2-metil-2-propen-1-sulfonato.

En la Tabla III.16 se recogen los valores de tamaño medio de partícula (D[4,3]) y del span, relacionado con la anchura de la curva, para todas las muestras del sistema MASMPS.

Tabla III.16. Tamaño medio de la distribución de tamaño de partícula (μm) sin y con aplicación de ultra-sonidos para todas las muestras del sistema MASMPS.

MUESTRA	Tamaño medio de partículas (μm)					
	Suspensión		Sin ultra-sonidos		Con ultra-sonidos	
	D[4,3]	span	D[4,3]	span	D[4,3]	span
MASMPS0	15	2	112	13	15	3
MASMPS10	16	2	114	8	17	3
MASMPS30	16	2	179	6	21	3
MASMPS60	15	2	200	5	19	3
MASMPS180	15	2	565	2	23	3
MASMPS300	15	2	523	3	25	3

Del mismo modo que en los sistemas anteriores, los valores recogidos confirman los resultados deducidos a partir de la observación cualitativa de las curvas de distribución. El tamaño medio de partícula de las muestras medidas en suspensión es similar en todos los casos. En cuanto al tamaño medio de las muestras secas, se incrementa gradualmente con el tiempo de tratamiento microondas, y se observa un considerable aumento del tamaño de partícula cuando la muestra se trata durante 180 y 300 min. La aplicación de ultrasonidos deja tamaños y span similares a los de las muestras en suspensión, siendo un poco más difícil el proceso de desagregación en las muestras tratadas durante tiempos largos.

III.7 Bibliografía

- [1] Costa, F.R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L., Heinrich, G., *Appl. Clay Sci.* **38** (2007) 153.
- [2] Illaik, A., Vuillermoz, C., Commereuc, S., Taviot-Guého, C., Verney, V., Leroux, F., *J. Phys. Chem. Solids* (2008) doi:10.1016/j.jpcs.2007.10.019
- [3] Forano, C. en *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Wypych, F., Satyanarayana, K.J. (Eds.). Elsevier Academic Press, London (2004).
- [4] Prevot, V, Forano, C., Besse, J.P., *Inorg. Chem.* **37** (1998) 4293.
- [5] Carlino, S., *Solid State Ionics* **98** (1997) 73.
- [6] Newman, S.P., Jones, W., *New J. Chem.* (1998) 105-115.
- [7] Rives, V. (Ed.) *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, New York (2001).
- [8] Bonet, S., Forano, C., De Roy, A., Besse, J.P., *Chem. Mater.* **8** (1996) 1962.
- [9] Park, L.Y., Kuroda, K., Kato, C., *Chem. Lett.* (1989) 2057.
- [10] Robins, D.S., Dutta, P.K., *Langmuir* **12** (1996) 402.
- [11] Gutmann, N., Muller, B., Tiller, H.J., *J. Solid State Chem.* **119** (1995) 311.
- [12] Wang, J.D., Serrete, G., Tian, Y., Clearfield, A., *Appl. Clay Sci.* **10** (1995) 103.
- [13] Miyata, S., *Clays Clay Miner.* **31** (1983) 305.
- [14] Koolí, F., Rives, V., Ulibarri, M.A., *Mater. Sci. Forum* **152/153** (1994) 375.
- [15] Carlino, S., Hudson, M.J., Husain, S.W., Knowles, J.A., *Solid State Ionics* **84** (1996) 117.
- [16] Tagaya, H., Sato, S., Morioka, H., Kadokawa, J., Karasu, M., Chiba, K., *Chem. Mater.* **5** (1993) 1431.
- [17] Perez Bernal, M.E., Ruano Casero, R.J., Pinnavaia, T.J., *Catal. Lett.* **11** (1991) 55.
- [18] Carlino, S., Hudson, M.J., *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 99.
- [19] Carlino, S., Hudson, M.J., *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1433.
- [20] Dimotakis, E.D., Pinnavaia, T.J., *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2393.
- [21] A. Liu, T. Xie, G. Yang, *Macromol. Rapid Comm.* **27** (2006) 1572.
- [22] Benito, P., Labajos, F.M., Rives, V., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **43** (2004)56.
- [23] Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J., *Resources Conserv. Recycl.* **34** (2002) 75.
- [24] Benito Martín, Patricia, Tesis Doctoral *Influencia de La Radiación Microondas en el Proceso de Síntesis de Compuestos tipo Hidrotalcita y Óxidos Relacionados* Universidad de Salamanca (2007).

- [25] Benito, P., Labajos, F.M., Rocha, J., Rives, V., *Micropor. Mesopor. Mater.* **94** (2006) 148.
- [26] Herrero, M., Benito, P., Labajos, F.M., Rives, V., *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 873.
- [27] Drits, V.A., Bookin, A.S., en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Rives, V. (ed.), Nova Science Publisher, Inc., New York (2001) Cap. 2, p. 39.
- [28] Bookin, A.S., Cherkashin, V.I., Drits, V.I., *Clays Clay Miner.* **41**(1993) 631.
- [29] Bookin, A.S., Drits, V.A., *Clays Clay Miner.* **41** (1993) 551.
- [30] Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- [31] Ulibarri, M.A., Labajos, F.M., Rives, V., Trujillano, R., Kagunya, W., Jones, W., *Molecular Cryst. Liquid Cryst.* **244** (1994) 167.
- [32] Ulibarri, M.A., Labajos, F.M., Rives, V., Trujillano, R., Kagunya, W., Jones, W., *Inorg. Chem.* **33** (1994) 2592.
- [33] Jenkins, R., De Vries, J.L., en *X-Ray Analysis*, 2ª ed, The Macmillan Press Limited, London y Basingstoke (1978).
- [34] Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., Velty, A., *J. Catal.* **225** (2004) 319.
- [35] Hickey, L., Klopogge, J.T., Frost, R.L., *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 4347.
- [36] Bellamy, L.J. (Ed.) *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York (1962), p 174.
- [37] Wypych F., Carbajal Arizaga G.G., Ferreira da Costa Gardolinski, J.E., *J. Coll. Interface Sci.* **283** (2005)130.
- [38] Zhang, J., Zhang, F., Ren, L., Evans, D.G., Duan, X., *Mater. Chem. Phys.* **85** (2004) 207.
- [39] Benito Martín, P., Trabajo de Grado *Aplicación de nuevas Técnicas de preparación de materiales a la obtención de compuestos laminares tipo Hidrotalcita. Influencia en sus propiedades*. Universidad de Salamanca. (2002).
- [40] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [41] Lowell, S., Shields, J.E., *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, Londres, 1984.
- [42] Cranston, R.W., Inkley, F.A., *Adv. Catal.* **9** (1975) 143.
- [43] Whilton, N.T., Vickers, P.J., Mann, S., *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1623.
- [44] Pavan, P.C., Gomes, G. A., Valim, J.B., *Micropor. Mesopor. Mater.* **21** (1998) 659.
- [45] Reichle, W.T., *Solid State Ionics* **22** (1986) 135.
- [46] Fernández, J.M., Barriga, C., Ulibarri, M.A., Labajos, F.M., Rives, V., *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1117.

- [47] Malvern Instruments Ltd., *2000 Operators Guide*, MAN 0247 Issue 2.0, England, 1999, p.6.1 (Cap. 6).
- [48] Xu, Z.P., Stevenson, G.S., Lu, C.-Q., Lu, G.Q., *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 16923.
- [49] Clearfield, A., Kieke, M., Kwan, J., Colon, J.L., Wang, R.-C., *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem.* **11** (1991) 361.
- [50] Zhao, H.T., Nagy, K.L., *J. Coll. Interface Sci.* **274** (2004) 613.
- [51] Hussein, M.Z.B., Zainal, Z., Ming, C.Y., *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 879.
- [52] Trujillano, R., Holgado, M.J., Rives, V., *Stud. Surface Sci. Catal.* **142** (2002) 1387.
- [53] Trujillano, R., Holgado, M.J., González, J.L., Rives, V., *Solid State Sci.* **7** (2005) 931.
- [54] Rajamathi, J.T., Ravishankar, N., Rajamathi, M., *Solid State Sci.* **7** (2005) 195.
- [55] Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B., *J. Brazilian Chem. Soc.* **11** (2000) 64.
- [56] Wang, B., Zhang, H., Evans, D.G., Duan, X., *Mater. Chem. Phys.* **92** (2005) 190.
- [57] Crepaldi, E.L., Tronto, J., Cardoso, L.P., Valim, J.B., *Coll. Surface A* **211** (2002) 103.
- [58] Kaneyoshi, M., Jones, W., *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 183.
- [59] Prevot, V., Forano, C., Besse, J.P., *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 3.
- [60] Khan, F., *Polym. Int.* **53** (2004) 1581.
- [61] Chang, H.S., Chen, S.A., *J. Polym. Sci. A* **26** (1988) 1207.
- [62] Carriazo, D., Domingo, C., Martín, C., Rives, V., *Inorg. Chem.* **45** (2006) 1243.
- [63] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. (Eds.) en *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, Londres (1990).

IV.-NANOCOMPOSITES LDH-POLIAMIDA 6.6

IV.1. Introducción

Las poliamidas o nylons son un importante grupo de polímeros termoplásticos procesables por fusión, cuya cadena principal incorpora un grupo amida repetitivo (-NH-CO-).¹ Los nylons son miembros de la familia de los plásticos industriales y ofrecen una capacidad de soporte de carga óptima a elevadas temperaturas, buena tenacidad, propiedades de baja fricción, y buena resistencia química.¹

El nombre de *Nylon*[®] corresponde a una poliamida derivada de hexametildiamina y ácido adípico, obtenida por la firma Dupont de Neumors (EUA), que en 1938 fue registrada con la denominación de *nylon 6.6*, Fig IV.1. Esta poliamida, la más importante de la familia de los nylons, se produce por una polimerización escalonada entre el ácido dibásico con la diamina.²

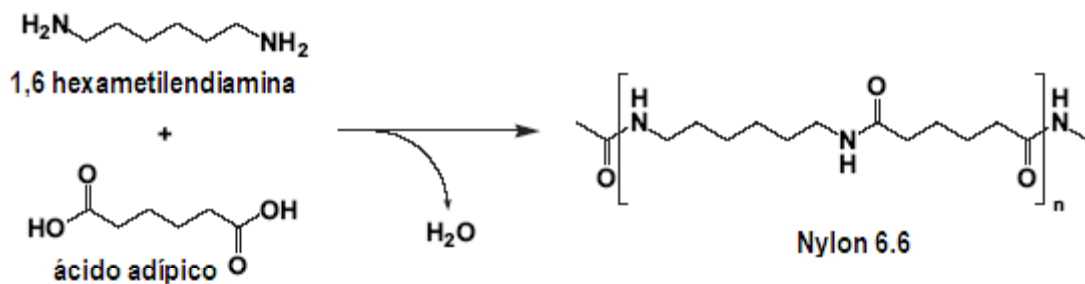


Figura IV.1 Reacción de polimerización de la Poliamida 6.6 (PA6.6) a partir del ácido adípico y la hexametildiamina.

Los nylons son materiales poliméricos altamente cristalinos a causa de la estructura simétrica regular de sus cadenas poliméricas principales. La alta resistencia de los nylons se debe particularmente a los puentes de hidrógeno entre las cadenas moleculares. El enlace amida hace posible un puente de hidrógeno de tipo -NH...O- entre las cadenas. Como resultado, los nylons o poliamidas tienen una alta resistencia, altas temperaturas de deflexión, y buena resistencia química. La flexibilidad de la cadena principal produce flexibilidad molecular, lo que da lugar a una baja viscosidad al fundirse y, por tanto, a una fácil procesabilidad. La flexibilidad de la cadena de carbono conduce a una alta lubricidad, una baja fricción superficial y una buena resistencia a la abrasión. La polaridad y el enlace de hidrógeno de los grupos amida dan lugar a una alta absorción de agua que produce cambios dimensionales con un incremento del contenido en agua.

Aplicaciones

El nylon 6.6 encuentra aplicaciones en campos muy diversos, como la industria mecánica, la alimenticia o en medicina.³ El uso en uno u otro campo requiere un control del procesado para obtener la morfología deseada (forma de bloque, fibras, films, ...).

Su presentación en forma de bloque se utiliza para fabricar piezas de transmisión de movimientos en el campo de la ingeniería mecánica (asientos de válvulas, engranajes en general, cojinetes, rodamientos, etc.), ya que además de las propiedades anteriormente señaladas, las piezas de nylon pueden funcionar frecuentemente sin lubricación, son silenciosas, pudiendo en muchos casos moldearse en una sola pieza evitándose el ensamblado de las diferentes piezas metálicas o el uso de máquinas caras con la consiguiente pérdida de material.

También el nylon 6.6 con esta morfología encuentra aplicación en el campo de la medicina, donde se utiliza en la fabricación de objetos moldeados y esterilizables.

Cuando se considera que un nylon es apropiado para una determinada aplicación, es necesario, antes de elegir el tipo de poliamida, tener en cuenta las propiedades mecánicas, la resistencia al agua y la facilidad de procesado de los mismos. Así, el nylon 6.6 presenta las mejores propiedades mecánicas, pero, por otra parte, es el que presenta mayores dificultades de procesado y tiene un alto valor de absorción de agua. El nylon 6 es el más fácil de procesar, aunque tiene propiedades ligeramente inferiores al nylon 6.6.

Por otro lado, cuando se obtiene en forma de fibras, debido a su capacidad para formar hilos, encuentra utilidad en la industria textil y en la cordelería para fabricar medias, cuerdas, tejidos y otros elementos flexibles.

Otro modo en el que se puede obtener es en forma de películas. Estas películas de nylon se emplean cada vez más en aplicaciones de embalaje para productos alimenticios y farmacéuticos. El valor del nylon para estas aplicaciones estriba en la posibilidad de hervir la bolsa con los alimentos dentro y en la baja transmisión del olor.

IV.2. Preparación de los nanocomposites LDH/nylon 6.6.

Se parte de un LDH previamente modificado con adipato o dodecilsulfato. La decisión de preparar nanocomposites con dos LDHs diferentes se debe sobre todo al interés por determinar si la naturaleza del anión orgánico, presente en el espacio interlamilar, puede tener alguna influencia sobre la estructura y propiedades finales de los nanomateriales obtenidos. En este caso se optó por adipato, debido a que es uno de los componentes del monómero de PA 6.6 y por dodecil sulfato porque es uno de los surfactantes ampliamente más utilizados en la modificación de estos compuestos laminares, debido a su gran tamaño y alta compatibilidad con muchos polímeros.

Se toma el porcentaje en peso deseado de LDH y se dispersa, durante 2 horas aproximadamente, en agua, calentado suavemente (~60 °C) y con ayuda de ultrasonidos. Seguidamente se adicionan dos cantidades equimolares de ácido adipico y hexametildiamina (de esta última conviene poner un poco de exceso para compensar pérdidas debidas a su elevada volatilidad).^{4,5} Durante todo este tiempo, primero para evitar una posible carbonatación del compuesto tipo hidrotalcita y después para evitar una posible oxidación del prepolímero, se mantiene pasando continuamente una corriente de nitrógeno.

El siguiente paso es la evaporación del agua para obtener así el prepolímero seco (PA 6.6 sal). Esta sal es un producto químico bastante característico, blanco, con cristales monoclinicos en forma de diamante, higroscópico, soluble en agua, y que funde a unos 190 °C. Esta sal es estable seca o en disolución a temperatura ambiente, pero por encima de 140 °C empieza a polimerizar.^{6,7}

Por último, se procede a la polimerización de la sal, que se llevó a cabo en un horno tubular a 190 °C durante 200 minutos; durante este tiempo se hizo pasar continuamente una corriente de nitrógeno. La temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización se eligió debido a la proximidad con el punto de fusión de la PA 6.6 sal.⁸

Como se comentó anteriormente, la utilización de nitrógeno durante todo el proceso tiene como objetivo principal evitar la oxidación del polímero reemplazando el oxígeno de la

atmósfera del reactor. En los procesos de polimerización en estado sólido, como es este caso, el uso del gas inerte también está asociado con un mecanismo, de acuerdo con el cual, el componente volátil de la poliamida 6.6 sal (hexametilendiamina) se volatiliza parcialmente a la temperatura de reacción, creándose defectos debidos a vacantes y por lo tanto el número de sitios de nucleación aumenta y también la velocidad de conversión.⁹

Las muestras obtenidas se nombraron como PA6.6 para el polímero puro y x-Y-PA6.6 para los diferentes nanocomposites, donde *x* es el porcentaje en peso de LDH añadido (0.1, 0.5, 1, 2 y 5), e *Y* indica el tipo de LDH adicionado, A cuando está intercalado con adipato, y DS cuando el anión interlaminar es el dodecilsulfato.

A modo de resumen, en la Tabla IV.1 se recoge el LDH utilizado, el porcentaje en peso de LDH añadido y el nombre de cada muestra.

Tabla IV.1. Resumen de todas las muestras preparadas en este capítulo

LDH utilizado	% LDH	MUESTRA
A-LDH	0	PA6.6
	0.1	0.1-A-PA6.6
	0.5	0.5-A-PA6.6
	1	1-A-PA6.6
	2	2-A-PA6.6
	5	5-A-PA6.6
DS-LDH	0	PA6.6
	1	1-DS-PA6.6
	2	2-DS-PA6.6
	5	5-DS-PA6.6

IV.3. Caracterización de los nanocomposites A-LDH/nylon 6.6.

IV.3.1. Difracción de Rayos X

La determinación de la estructura del nanocomposite (intercalada o exfoliada) puede ser realizada en base a la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales correspondientes al LDH disperso en la matriz polimérica. Aunque esta técnica es muy adecuada para determinar el espaciado basal del compuesto laminar antes y después de ser incorporado en la matriz polimérica, no proporciona información sobre la distribución espacial de las láminas del compuesto tipo hidrotalcita. Por lo tanto, es conveniente utilizar como técnica complementaria a ésta la microscopía electrónica de transmisión.

En la Fig. IV. 2A se recogen los diagramas de difracción de rayos X , en el intervalo de 2 a 10°, de la muestra MAA180 (A-LDH), de la sal de poliamida (PA6.6sal) y de tres nanocompuestos diferentes, previos a la polimerización, 0.1-A-PA6.6sal, 0.5-A-PA6.6sal, 5-A-PA6.6sal.

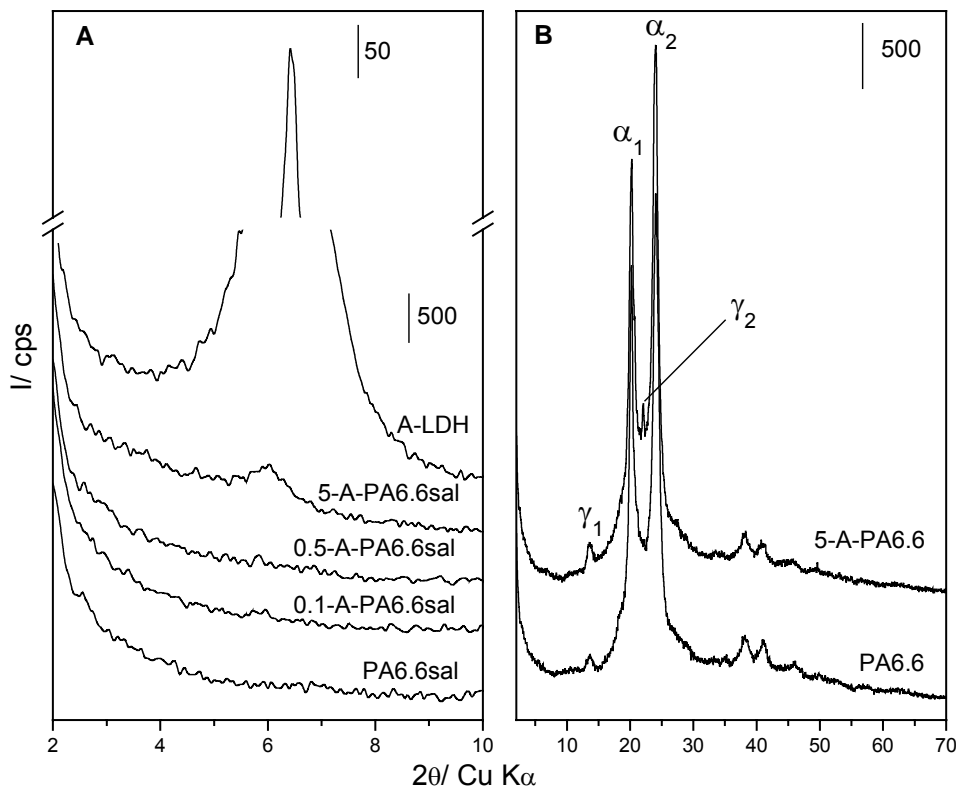


Figura IV.2. Difractogramas de (A) LDH MAA180 (A-LDH), sal de poliamida (PA6.6sal) y tres nanocomposites previos a la polimerización, y (B) PA 6.6 y nanocomposite con un 5% de LDH.

Como ya se había comentado, en el Capítulo III, la muestra MAA180 es característica de compuestos tipo hidrotalcita y presenta un espaciado basal alrededor de 14 \AA , $2\theta \sim 6.5^\circ$. Este valor del espaciado basal debería facilitar la intercalación del polímero entre las láminas de Mg, Al, produciendo así la exfoliación de las láminas apiladas en la matriz polimérica.¹⁰

En el difractograma correspondiente a la muestra 5-A-PA6.6sal (Fig. IV.2A) se observa que la intensidad del pico correspondiente a la difracción d_{001} del LDH disminuye drásticamente, lo que indica que el compuesto tipo hidrotalcita está parcialmente exfoliado, incorporado en la matriz de poliamida 6.6. Cuando disminuimos el contenido de LDH (0.5-A-PA6.6sal y 0.1-A-PA6.sal) el pico correspondiente a la difracción desaparece completamente, lo que es indicativo, en cierto modo, de una deslaminación total del LDH en la matriz polimérica. Sin embargo, la desaparición del pico correspondiente a la reflexión basal d_{001} puede ser debida a otras causas, como son: que la cantidad de compuesto tipo hidrotalcita sea tan baja que el difractómetro sea incapaz de detectarla o bien que el polímero haya expandido considerablemente las láminas dando lugar a un espaciado basal que cae fuera del intervalo de medida del aparato.

En la Fig. IV.2B se recogen los difractogramas en el intervalo de 2 a 70° de las muestras polimerizadas PA6.6 y 5-A-PA6.6. Se observan dos fuertes picos a $2\theta = 19.7$ y 23.2° atribuidos a los planos de difracción (100) y (010, 110), respectivamente, de la poliamida 6.6 en su forma α .¹¹ Estos picos característicos de la forma α pueden ser indexados a una celda unidad triclinica.¹²⁻¹⁴

En la fase α , las moléculas de poliamida se hallan en una conformación totalmente extendida, y se disponen en forma de láminas dentro de las cuales las cadenas interaccionan entre sí mediante puentes de hidrógeno (Fig. IV.3). Las diferentes láminas se apilan unas sobre las otras, de manera que se optimizan las interacciones entre sus respectivas cadenas. De esta manera, se produce un desplazamiento entre láminas adyacentes en la dirección paralela a los puentes de hidrógeno (eje a). El valor de dicho desplazamiento corresponde a un tercio aproximadamente de la separación entre dos cadenas vecinas de una misma lámina. Estas mismas interacciones originan un segundo desplazamiento entre las láminas en la dirección paralela al eje de las cadenas (eje c).¹⁵ El pico α_1 de la poliamida proviene de la distancia entre las cadenas que forman una lámina, unidas mediante puentes de hidrógeno, es decir, proviene de los enlaces de hidrógeno dentro de las láminas, y el pico correspondiente a la difracción α_2 proviene de la distancia entre las láminas.¹⁶

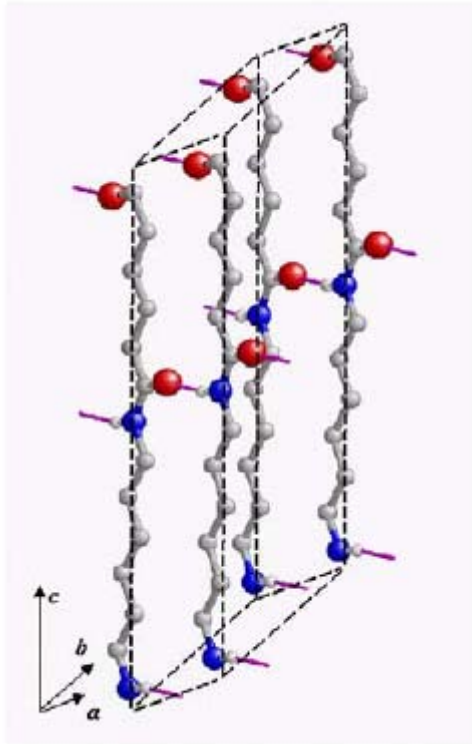


Figura IV.3. Modelo propuesto para la forma α del nylon 6.6. Las líneas discontinuas representan la celdilla unidad. Los puentes de hidrógeno están representados por líneas moradas.

Sin embargo, cabe destacar que junto con los picos correspondientes a la forma α , en el difractograma de la PA6.6 se registra otro pico muy débil a $2\theta = 13.4^\circ$ correspondiente a la difracción γ_1 de la fase γ , la cual puede ser indexada a una celda unidad pseudo-hexagonal. En esta fase las cadenas de las láminas no tienen una conformación completamente extendida; está compuesta por láminas plisadas de cadenas paralelas enlazadas mediante puentes de hidrógeno, pero la distancia interlaminar en este caso es demasiado grande para formar puentes de hidrógeno.¹² Por lo tanto, esta fase es menos estable que la anterior, y normalmente aparece cuando la poliamida fundida se enfría rápidamente o existen

impurezas que dificulten la nucleación de la fase α .

En el nanocompuesto 5-A-PA6.6 se registra un nuevo pico alrededor $2\theta = 22.3^\circ$, atribuido a la difracción γ_2 . En esta muestra, la intensidad, de la difracción del pico correspondiente a la difracción α_1 disminuye, indicando que la adición del LDH afecta al perfecto reordenamiento de las láminas enlazadas a través de puentes de hidrógeno de la fase α . Este comportamiento había sido previamente observado por Wu y Liao¹⁷ para nanocomposites de Poliamida 6 y saponita como fase dispersa.

IV.3.2. Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia FT-IR fue muy útil en este caso, ya que además de confirmar que la polimerización había tenido lugar después de tratar térmicamente la sal de poliamida previamente obtenida, por otro lado se puede detectar la influencia del LDH en el orden de corto

alcance de la poliamida, ya que el orden de los puentes de hidrógeno y de la conformación trans de los grupos metileno están asociados a bandas características en el infrarrojo.^{18,19}

Para determinar si la polimerización ha tenido lugar, en la Fig. IV.4 se recoge el espectro de la muestra 1-A-PA6.6 sal, es decir, la muestra sin someter al tratamiento térmico, y el de la muestra polimerizada con el mismo porcentaje de LDH, 1-A-PA6.6.

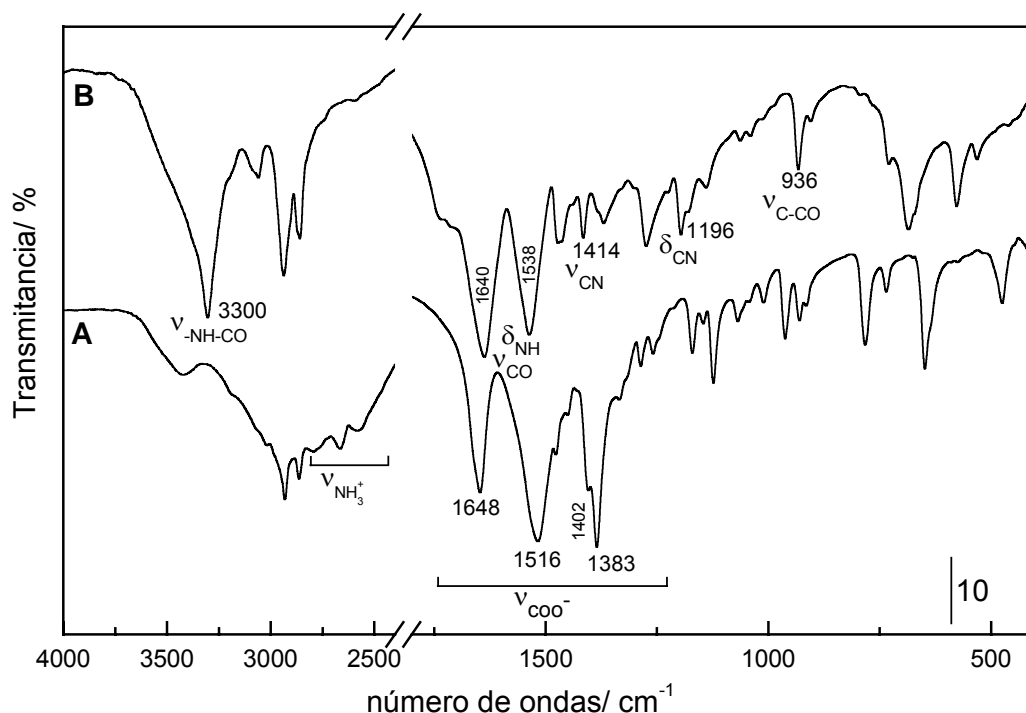


Figura IV.4 Espectro FT-IR de A) la muestra 1-A-PA 6.6 sin polimerizar (1-A-PA6.6 sal) y B) después de someterla a 190 °C durante 200min (1-A-PA6.6).

El espectro de la muestra 1-A-PA6.6 sal presenta unas bandas anchas e intensas entre 2900-2500 cm^{-1} , atribuidas a grupos NH_3^+ , y otras bandas fuertes y estrechas a 1648, 1516, 1402 y 1383 cm^{-1} , aproximadamente, las cuales son características de la sal de amonio de ácidos carboxílicos.²⁰

En cuanto al espectro de la muestra polimerizada, 1-A-PA6.6, se registran dos fuertes bandas correspondientes a los modos de vibración (C-H) de los grupos CH_2 entre 3000 y 2800 cm^{-1} . Estas bandas también se observaban en el espectro anterior, aunque estaban parcialmente solapadas con la banda ancha atribuida al grupo NH_3^+ . Alrededor de 3300 cm^{-1} se registra una banda correspondiente a la vibración N-H de los grupos amida; esta banda también está

parcialmente solapada con la banda debida a la vibración de los grupos O-H de las láminas del LDH. Hay que destacar que en el espectro no se observa ninguna banda alrededor de 3440 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de enlace de los grupos NH libres.²¹ La banda correspondiente a la vibración (C=O) se observa aproximadamente a 1640 cm^{-1} , y la deformación correspondiente a los grupos N-H da lugar a una banda alrededor de 1538 cm^{-1} ,²² la cual, junto con la banda a 1414 cm^{-1} atribuida a la vibración de los grupos CN, es característica de grandes moléculas de poliamida 6.6. Finalmente, la banda registrada a aproximadamente 1196 cm^{-1} está adscrita al modo de tensión de los grupos C-N.²⁰

Para determinar si el compuesto tipo hidrotalcita tiene alguna influencia en el orden o cristalinidad de corto alcance en los nanocompuestos sintetizados se considerarán las bandas a ~ 1640 , ~ 1200 y $\sim 936\text{ cm}^{-1}$. La asignación de estas bandas ya se hizo previamente con el espectro de la muestra 1-A-PA6.6, Fig. IV.4.

En la Fig. IV. 5 se presenta la banda a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ de los espectros normalizados para la poliamida 6.6 y para cada uno de los nanocompuestos. Dentro de esta banda están incluidas dos bandas debidas a los enlaces de hidrógeno ordenados y desordenados entre los grupos carbonilo y los grupos NH de láminas adyacentes.¹⁸ Esta banda se ha deconvolucionado en sus dos componentes, obteniéndose así una banda para los enlaces de hidrógeno con geometría ordenada (alrededor de 1632 cm^{-1}) y otra para los enlaces con geometría desordenada (entre $1640\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$). La fuerza de los puentes de hidrógeno es mayor en la fase cristalina (ordenada), por lo que la frecuencia a la que aparece esta banda será menor que a la que aparece la banda debida a la fase amorfa (puentes de hidrógeno desordenados). Por otro lado, la anchura de estas bandas dará una idea de la distribución de los puentes de hidrógeno a diferentes distancias y geometrías. Así, la anchura de la banda de la componente ordenada está relacionada con la perfección de la estructura cristalina. Una anchura de banda pequeña indicaría que los enlaces de hidrógeno entre las láminas llegan a ser más uniformes.

Se observa cómo, a medida que aumentamos la cantidad de LDH, la intensidad del pico correspondiente a la fase ordenada empieza a disminuir progresivamente, y aumenta el correspondiente a la fase desordenada, dando lugar a una inversión en la intensidad relativa de los picos con tan solo un 0.5% en peso de LDH. Por lo tanto, al aumentar la cantidad de LDH, la fase cristalina de la poliamida empieza a disminuir aumentando el porcentaje de fase amorfa. Por otro lado, cabe señalar que la anchura del pico correspondiente a la fase ordenada aumenta

considerablemente con el contenido de LDH (5%), poniendo de manifiesto la disminución en el orden de esta fase al añadir cantidades elevadas de compuesto tipo hidrotalcita.

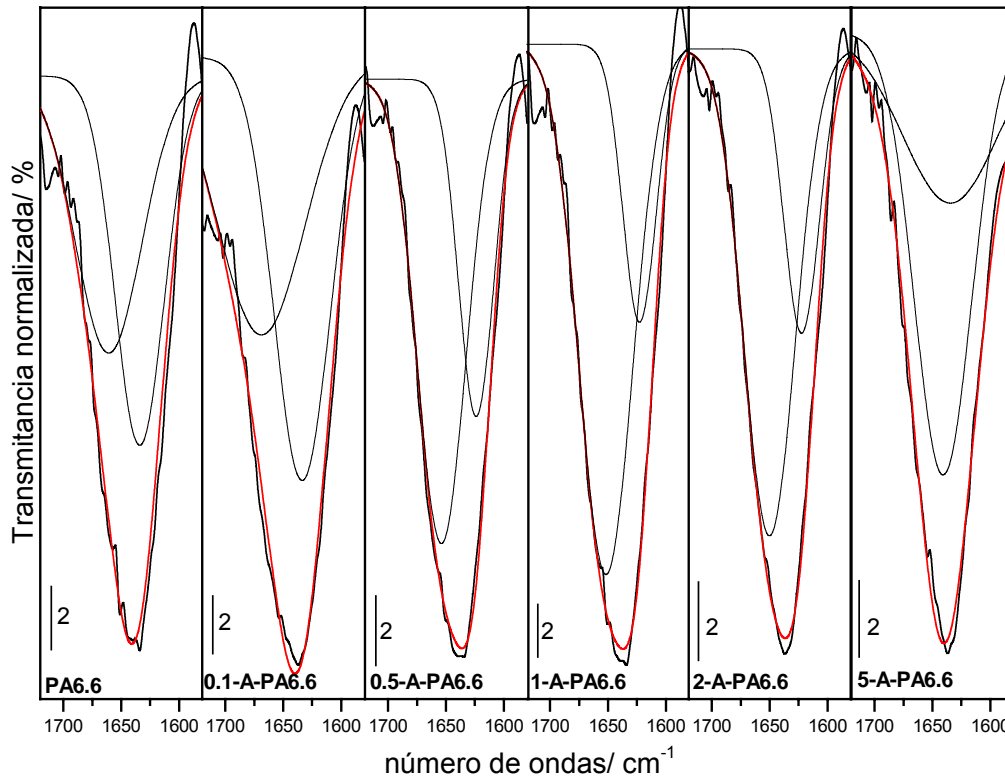


Figura IV.5 Espectros FTIR de la PA6.6 y de los nanocompuestos en el intervalo de 1720-1580 cm^{-1} , junto con sus picos deconvolucionados. Todos los espectros fueron normalizados.

En la Fig IV.6 se recogen los espectros FTIR de la poliamida y de los diferentes nanocompuestos en los intervalos de 1260 a 1120 cm^{-1} y de 980 a 890 cm^{-1} .

La banda a 1180 cm^{-1} no depende del grado de cristalinidad de la poliamida, y es utilizada normalmente como referencia interna.²³ En cuanto a las bandas a 1200 y 936 cm^{-1} , estudios previos^{18,24} sugieren que están relacionadas con la conformación *trans* de los grupos CH_2 ; este conformero es indetectable en la fase amorfa, y el hombro a 924 cm^{-1} , casi indetectable, está correlacionado con la fase amorfa.

Al contrario de lo esperado, el hombro a 924 cm^{-1} es más perceptible en el espectro de la poliamida pura y en las muestras con bajo contenido en LDH, aunque esto es debido probablemente a que el pico a 936 cm^{-1} es más estrecho e intenso, evitándose así en parte el solapamiento de ambos.

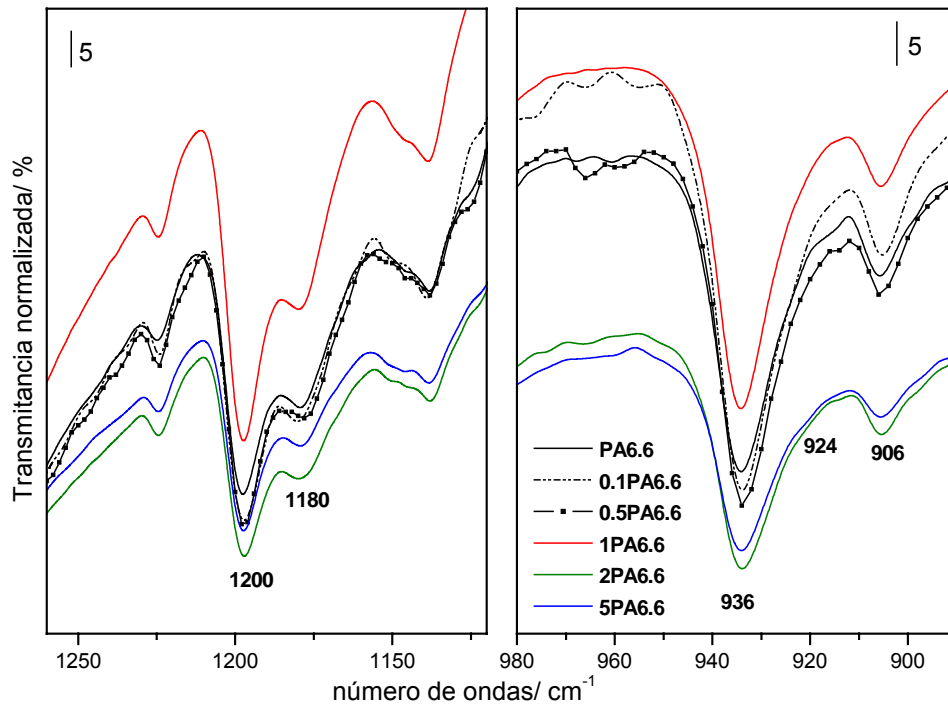


Figura IV. 6. Espectros FTIR de la PA6.6 y de los nanocompuestos en el rango de $1260\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ y de $980\text{-}890\text{ cm}^{-1}$. Todos los espectros fueron normalizados para comparación.

Los espectros de las muestras con un 2 y un 5 % en peso de LDH presentan un pico más ancho y de menor intensidad a 936 cm^{-1} y, aunque el hombro a 924 cm^{-1} es casi indetectable, es posible que esté solapado con la banda anterior, contribuyendo en parte a su anchura. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos a partir del pico a 1640 cm^{-1} para los enlaces de hidrógeno de la fase ordenada, es decir, el aumento de la cantidad de LDH disminuye la fracción de enlaces de hidrógeno ordenados, así como la fracción de grupos metileno en conformación *trans*.

En conclusión, existe una mayor proporción de fase amorfa al aumentar el contenido de LDH al 2 o 5 %. Estos resultados coinciden con los recogidos mediante PXRD, lo que quiere

decir que en este sistema la perfección o grado de ordenación a largo alcance (obtenido mediante PXRD) coincide con el orden de corto alcance (obtenido a partir de FTIR).

IV.3.3. Análisis térmicos

La estabilidad térmica de los nanocomposites poliméricos está asociada generalmente a la pérdida de masa debida al tratamiento térmico, que da lugar a la formación de compuestos volátiles. Esta estabilidad se debe a que las láminas de arcilla o LDH dificultan la difusión de volátiles y ayudan a la formación del compuesto carbonizado después de la descomposición térmica del polímero.²⁵

En la Fig. IV.7 (izda.) se recogen las curvas de análisis termogravimétrico de la poliamida sola, PA6.6, y de los nanocompuestos; se observa que la pérdida tiene lugar en el intervalo entre 320-600 °C, no quedando prácticamente residuo por encima de 600 °C.

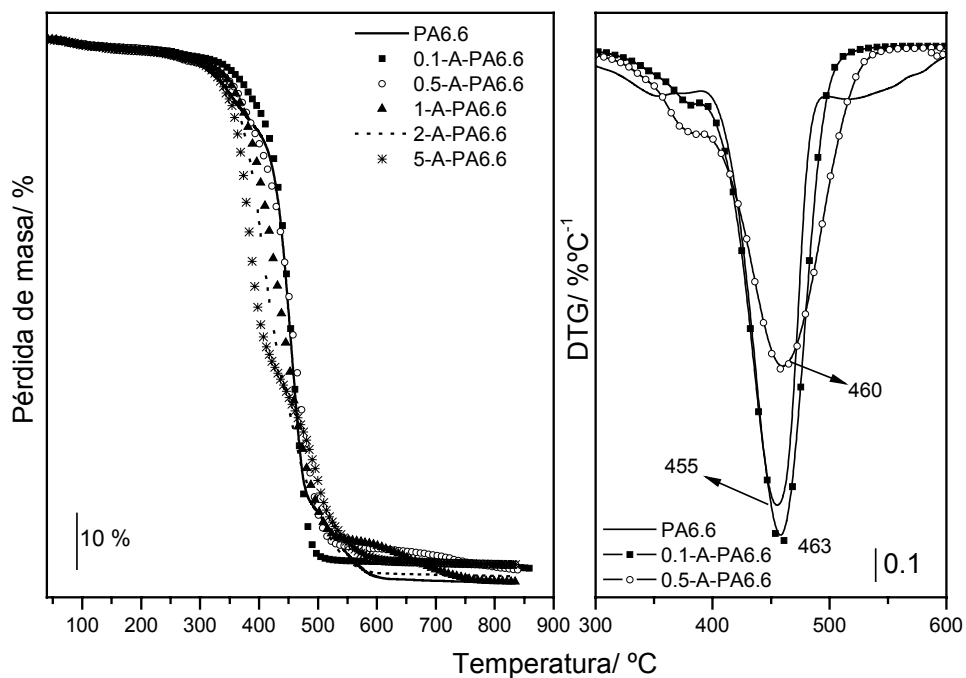


Figura IV.7. Curvas de análisis termogravimétrico y derivada de la poliamida pura y de algunos nanocompuestos.

Se registran tres pérdidas de masa para el polímero puro y para los diferentes nanocompuestos. La primera pérdida (hasta aproximadamente 200 °C) corresponde a la eliminación de agua, la segunda (a aproximadamente 450 °C) se atribuye a la deshidroxilación

de las láminas de LDH y a la descomposición parcial del polímero y, por último, el paso final, en torno a 460 °C, se debe a la descomposición oxidativa del residuo carbonoso derivado de la degradación inicial del polímero.²⁶

Si tomamos como punto de comparación el punto al cual tiene lugar el 50 % de la pérdida de masa, las temperaturas de descomposición [tomadas a partir de la derivada de las curvas termogravimétricas, Fig. IV.7 (dcha)], para la poliamida pura, y los nanocomposites 0.1-A-PA6.6 y 0.5-A-PA6.6 son 455, 463 y 460 °C, respectivamente. Por lo tanto, la temperatura de degradación de la muestra 0.1-A-PA6.6 es 8 °C superior que la del polímero puro. Al aumentar el contenido de LDH de 0.1 a 0.5% la estabilidad de los nanocompuestos empieza a disminuir, llegando a ser la temperatura de descomposición incluso inferior a la del polímero en muestras con contenido de LDH superior a 1% en peso.

Estos resultados sugieren que cuando el contenido de LDH es muy bajo (0.1 o 0.5 %), el compuesto laminar se exfolia totalmente en la matriz de poliamida y la estabilidad térmica del material nanocompuesto mejora levemente. Este aumento de la estabilidad térmica se debe a una disminución en la disponibilidad de oxígeno y en la degradación de productos volátiles derivado del efecto barrera que producen las nanoláminas del hidróxido doble laminar exfoliado en la matriz de poliamida. Por otro lado, cuando aumentamos la cantidad de LDH (1, 2 y 5%) y la estabilidad del nanocompuesto disminuye, el alto contenido de LDH puede catalizar la degradación alcalina de la poliamida 6.6,²⁷ mediante la cual el peso molecular del polímero disminuye y por lo tanto se quema más fácilmente.

Para realizar un estudio más detallado de la transición de fases en la poliamida 6.6 y en los nanocomposites, en la Fig. IV.8 (izda.) se incluyen los diagramas DTA en atmósfera inerte del polímero puro y de los nanocompuestos 0.1-A-PA6.6, 0.5-A-PA6.6 en el intervalo de temperaturas 100-600 °C. El análisis térmico diferencial en polímeros se utiliza habitualmente para determinar la temperatura de fusión y cristalización, así como temperaturas de transición vítrea (T_g), y de descomposición del polímero. Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo. Habitualmente, estas transiciones aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal DTA registrada. Esto es debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal.^{28,29}

En los termogramas se observan, principalmente, dos procesos endotérmicos. El primero de ellos a aproximadamente 255 °C debido a la fusión (T_m) y el segundo alrededor de 430 °C correspondiente a la degradación térmica del polímero; estos resultados coinciden con los recogidos previamente para la poliamida 6.6.^{30,31} La temperatura de transición vítrea (T_g), que debería registrarse a unos 50 °C, no se detecta en ningún caso, debido probablemente a una mala línea base del aparato a temperaturas tan bajas.

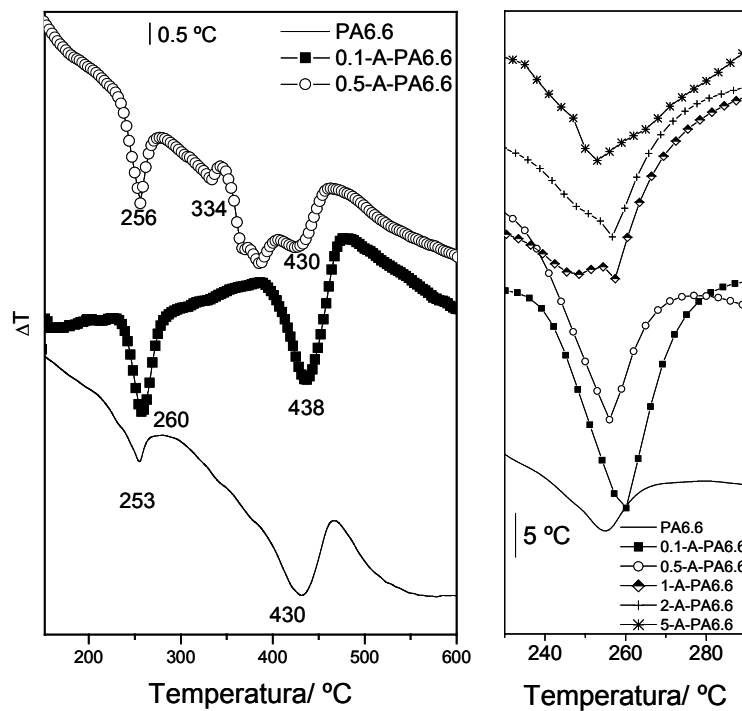


Figura IV.8. Curvas de análisis térmico diferencial de la poliamida pura y los algunos nanocomposites representativos en el intervalo de 100-600 °C (izda.) y en el intervalo de 230-290 °C (dcha.).

En cuanto a la temperatura de fusión, cabe destacar que las curvas recogidas en la Fig. IV.8 (izda.) únicamente presentan un pico, al contrario de lo recogido en estudios previos,^{32,33} en los que observaban dos picos para en el proceso de fusión. Algunos autores sugieren que hay dos tipos morfológicos de poliamida, forma I y forma II,³⁴ no relacionadas con las formas α y γ . La forma II sería la termodinámicamente estable y la forma I la estable cinéticamente. Khanna³⁵ indica que estos dos picos aparecen debido a una combinación de tensiones mecánicas y velocidad de enfriamiento rápida. Sin embargo, otros autores atribuyen estos dos picos a las formas α y γ de la poliamida,¹⁷ de los cuales el registrado a alta temperatura corresponde a la forma α y el recogido a menor temperatura a la forma γ . Teniendo en cuenta esta última teoría,

en nuestro sistema cabría esperar que un aumento del contenido de LDH, que contribuye de algún modo a la formación de la fase γ , provocase el desdoblamiento del pico correspondiente a la fusión.

Para realizar un estudio más detallado de este proceso, en la Fig IV.8 (dcha) se recogen las curvas DTA en el intervalo de 230-290 °C para el nylon 6.6 y todos los nanocomposites obtenidos. Se puede observar cómo al aumentar la cantidad de LDH tan solo hasta un 1%, el pico se hace más ancho y asimétrico, presentando un máximo, a unos 260 °C (T_{m2}), junto con un hombro a temperatura inferior (T_{m1}). Al seguir aumentando la cantidad de LDH la intensidad del hombro (T_{m1}) empieza a ser mayor y el pico T_{m2} decrece. Por lo tanto, el LDH actúa como un agente de nucleación heterogénea favoreciendo la formación de la forma menos estable. Estos resultados están de acuerdo con los observados previamente por difracción de rayos X, donde se observaba cómo al añadir un 5% de A-LDH a la matriz polimérica se registraban nuevos picos correspondientes a la fase γ .

IV.3.4. Haz de Iones focalizado(FIB) y microscopía electrónica de transmisión

Para este sistema se ha utilizado la técnica del haz de iones focalizado (FIB) para observar la dispersión de los compuestos tipo hidrotalcita en la matriz polimérica. Con el fin de comparar los resultados obtenidos por esta técnica con los obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM), se obtuvo una microfotografía de transmisión electrónica de un nanocomposite con un 5% de LDH.

La técnica FIB (en castellano, haz focalizado de iones) es esencialmente un microscopio electrónico de barrido (SEM), pero con una fuente iónica en lugar de electrónica. Utiliza un haz de iones de galio para realizar "bombardeos" iónicos localizados en materiales y depósitos de diferentes materiales. Permite visualizar estructuras tridimensionales, controlando los procesos con una precisión de algunas decenas de nanómetros.

En las Fig. IV.9 y IV.10 se recogen las imágenes FIB para el nylon 6.6 (sal), nylon 6.6 y sus respectivos nanocomposites con un 0.5, 1 y 5 % de LDH. En las microfotografías obtenidas para la sal de poliamida y sus nanocomposites, Fig. IV.9, se observan huecos que desaparecen

cuando los sólidos se someten al tratamiento térmico para que tenga lugar la polimerización, observándose una estructura ordenada y rugosa típica de las matrices poliméricas, Fig. IV.10.

Los huecos observados en la Fig. IV.9 se deben, probablemente, a la volatilización de alguno de los componentes de la sal de poliamida, como por ejemplo la hexametildiamina. Durante la policondensación, el gas inerte acelera el proceso de volatilización, formándose así más huecos. A alta temperatura, estos huecos pueden inducir la nucleación de grandes moléculas, dando lugar a un proceso de cristalización sucesivo y epitaxial.^{36,37} De este modo, en el nylon 6.6 polimérico y sus nanocomposites se observa una estructura arrugada perfectamente ordenada.

Las imágenes FIB de los nanocomposites (Fig. IV.9 (b)-(d) y Fig. IV.10 (b)-(d)) indican la presencia de pequeños elementos bien dispersos, que pueden corresponder a LDH intercalados o a "tactoides" de cristales de LDHs exfoliados. Los tactoides están mayoritariamente formados por láminas delgadas, con un espesor entre 11-40 nm y una longitud entre 27-110 nm. Cuando los LDHs están modificados orgánicamente por el anión adipato, el espaciado basal es de, aproximadamente, 1.3 nm. La longitud de un hexágono típico de LDH está entre 70 y 200 nm.³⁸ Basándonos en el espaciado basal y en el espesor medido de los aglomerados de partículas (tactoides), se estima que en cada agregado hay entre 8 y 30 láminas. Al mismo tiempo, la longitud del plano (anchura) de los tactoides (27-110 nm) es considerablemente más baja que el valor estimado para las láminas hexagonales de compuestos tipo hidrotalcita (70-200 nm), indicando que durante el proceso de formación del nanocomposite tiene lugar una ruptura parcial de las láminas del LDH.

Sin embargo, en algún caso se observan partículas mayores, probablemente agregados de varios tactoides que no se han dispersado totalmente. Estos agregados mayores son especialmente visibles (y probablemente influyen de modo negativo en las propiedades del material obtenido) en los nanocomposites con elevada carga de LDH.

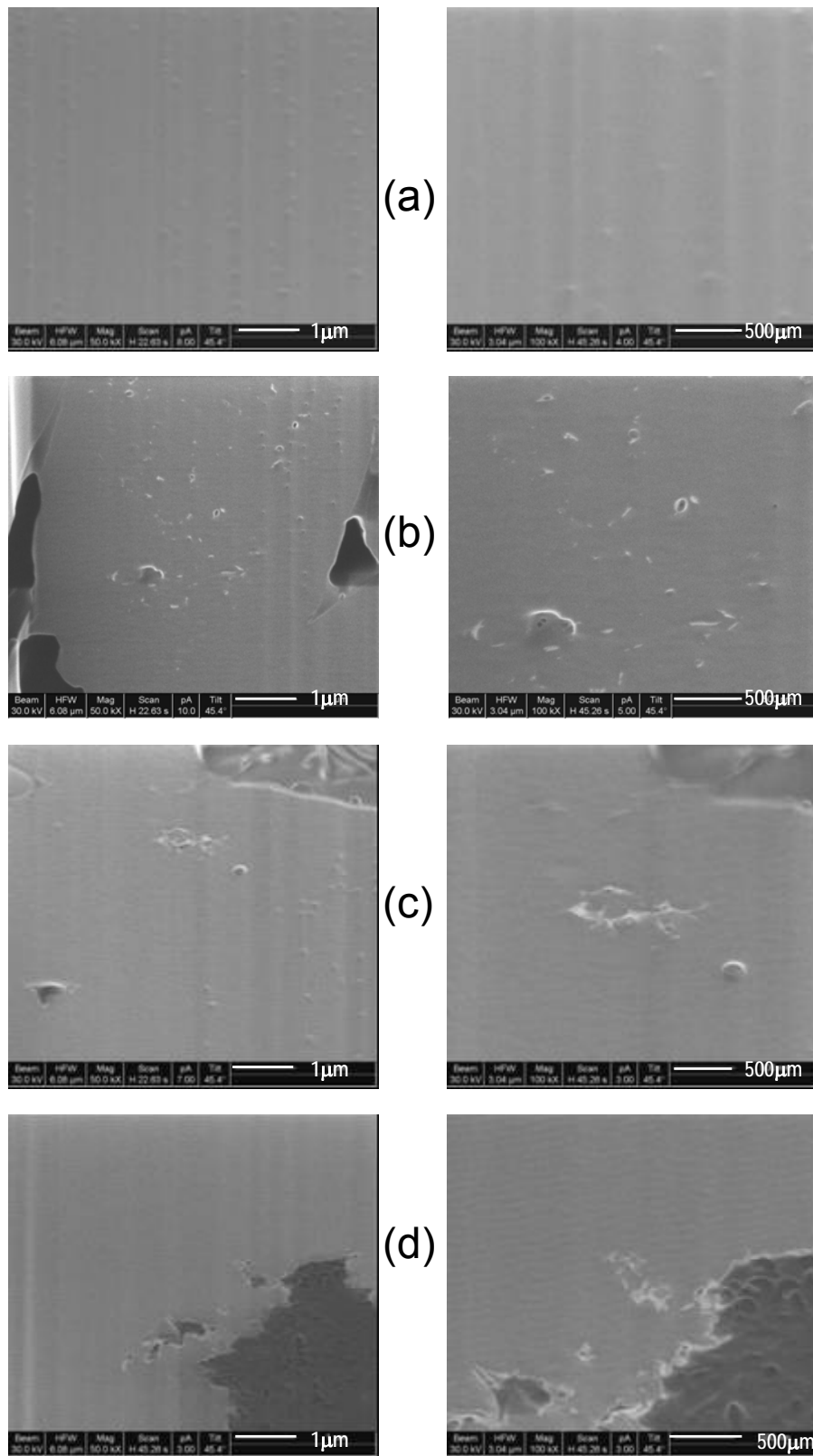


Figura IV.9. Imágenes FIB del nylon 6.6 sal y sus nanocomposites con diferente carga: (a) nylon 6.6 sal, (b) 0.5 % de LDH, (c) 1 % de LDH, (d) 5 % de LDH (izquierda: baja magnificación, derecha: alta magnificación).

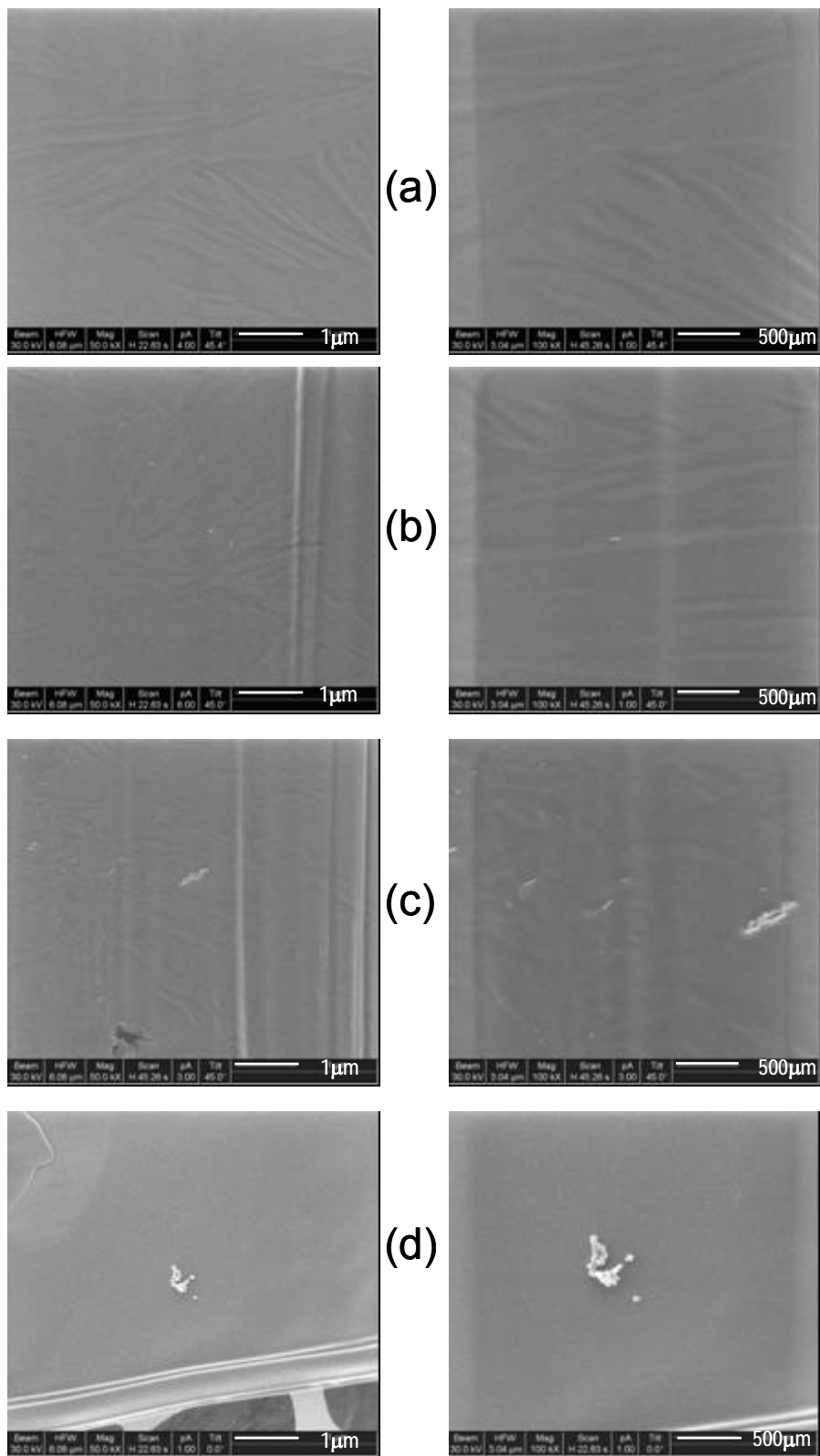


Figura IV.10. Imágenes FIB del nylon 6.6 y sus nanocomposites con diferente carga: (a) nylon 6.6, (b) 0.5 % de LDH, (c) 1 % de LDH, (d) 5 % de LDH (izquierda: baja magnificación, derecha: alta magnificación).

Por último, hay que destacar que el tratamiento térmico utilizado para la polimerización en estado sólido no parece influir de modo apreciable en la dispersión del LDH en la matriz de poliamida 6.6.

A modo comparativo, en la Fig. IV.11 se muestra la microfotografía de TEM para el nanocompuesto con un 5% de LDH, 5-A-PA6.6. Esta muestra se preparó mediante la técnica FIB.³⁹ Una pequeña sección de la muestra fue pulida por ambos lados hasta que su espesor fue de aproximadamente 100 nm. La sección pulida fue cortada utilizando el haz iónico, luego la muestra se extrajo del sistema FIB y se depositó sobre una rejilla adecuada para TEM.

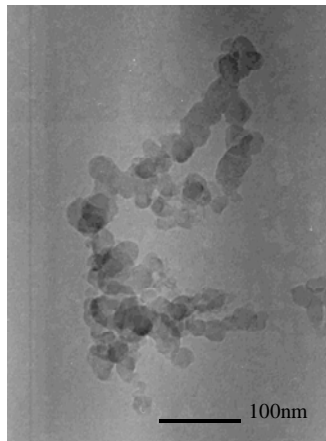


Figura IV.11. Microfotografía TEM de un nanocomposite de LDH / Nylon 66 con un 5% de carga.

Si la comparamos con la fotografía obtenida mediante FIB (Fig.IV.10), se observa que mediante TEM se obtiene una mayor resolución espacial que con FIB. Sin embargo, este estudio demuestra que la microscopia FIB proporciona un método sencillo y fiable para determinar la dispersión de partículas a escala nanométrica. Además, debería tenerse en cuenta que mientras para preparar y obtener un fotografía de transmisión electrónica son aproximadamente necesarias 3 horas, en la toma de imágenes mediante FIB solamente se requiere media hora.

IV.4- Caracterización de DS-LDH/nylon 6.6 nanocomposites.

En esta sección se han caracterizado los nanocomposites obtenidos a partir de LDHs intercalados con dodecil sulfato. Estas muestras han sido preparadas con el fin de determinar si el anión intercalado es un factor clave en la morfología y propiedades de los nanocomposites obtenidos. Se han realizado varios estudios sobre la influencia del surfactante presente en arcillas convencionales,^{40,41} observando que la exfoliación mejora al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante utilizado; también la interacción entre el surfactante y el polímero influye de forma decisiva en la exfoliación del compuesto laminar, así como en la mejora de sus propiedades mecánicas y térmicas.

En este caso, para poder observar la influencia del dodecil sulfato sobre la exfoliación y propiedades térmicas de los nanocomposites, y poderlos comparar con las muestras obtenidas a partir de LDHs intercalados con adipato, se prepararon únicamente los nanocomposites con los porcentajes más comúnmente utilizados para la obtención de este tipo de materiales (1, 2 y 5 % de LDH en peso), sin tener en cuenta que en el sistema anterior fue necesario reducir el contenido de LDH (0.1 y 0.5% de LDH en peso) para conseguir una mejora en la estabilidad térmica.

IV.4.1. Difracción de Rayos X

En la Fig IV.12A se recogen los difractogramas en el intervalo de 2 a 10° de la muestra MADSO0, aquí denominada DS-LDH, de la sal de nylon (PA6.6sal) y de tres nanocompuestos diferentes previos a la polimerización, 1-DS-PA6.6sal, 2-DS-PA6.6sal, 5-DS-PA6.6sal

Como ya se había comentado anteriormente, el difractograma de la muestra MADSO0 es característico de compuestos tipo hidrotalcita y presenta un espaciado basal de alrededor de 30 Å, $2\theta \sim 2.9^\circ$. Este aumento del espaciado basal debería promover y facilitar en mayor grado la intercalación del polímero entre las láminas de Mg, Al y la posterior exfoliación de las mismas que en el caso del compuesto tipo hidrotalcita modificado con adipato.⁴²

En ninguno de los difractogramas correspondientes a las muestras 1-DS-PA6.6sal, 2-DS-PA6.6sal y 5-DS-PA6.6sal (Fig. IV.12A) se observa el pico correspondiente a la difracción (003) del compuesto laminar, únicamente se intuye un ligero hombro en la muestra que contiene

un 5% de LDH, pero en cualquier caso mucho menor que en su homólogo obtenido a partir del LDH modificado con adipato.

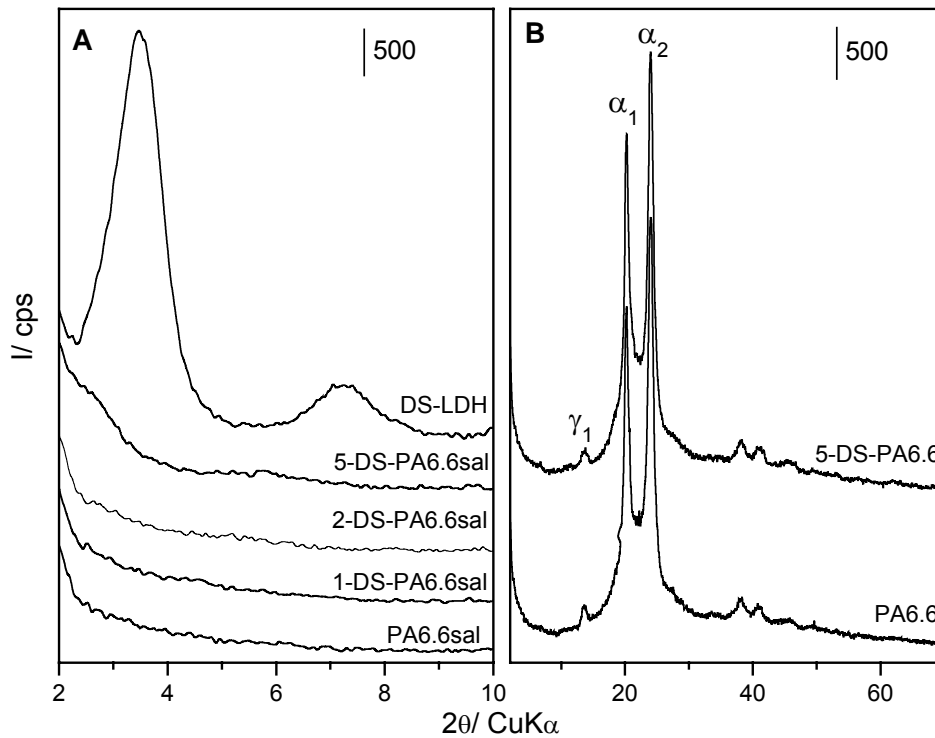


Figura IV.12. Difractogramas de (A) LDH MADS00 (DS-LDH), sal de poliamida (PA6.6s) y tres nanocomposites previos a la polimerización, y (B) PA 6.6 y nanocomposite con un 5% de DS-LDH.

Estos resultados ponen de manifiesto que se ha conseguido una óptima dispersión del sólido laminar, obteniéndose en las muestras con un 1 y un 2 % de LDH la exfoliación total y en el caso de la muestra con un 5 % de LDH parece que, junto con la fase totalmente exfoliada, coexiste una proporción muy pequeña de fase intercalada. En cualquier caso, parece que la inclusión de dodecil sulfato en el espacio interlaminar mejora la compatibilidad del compuesto inorgánico con la poliamida 6.6.

En la Fig. IV.12B se recogen los difractogramas de las muestras polimerizadas PA6.6 y 5-DS-PA6.6 en el intervalo de 2 a 70°. Al igual que en las muestras del sistema A-LDH/nylon 6.6, se observan dos picos intensos a valores de $2\theta = 19.7$ y 23.2° atribuidos a la difracción por los planos (100) y (010, 110), respectivamente, de la poliamida 6.6 en su forma α . Junto con estos picos, en ambas muestras, se recoge otro pico muy débil a aproximadamente un valor de 2θ

=13.4 ° correspondiente a la difracción γ_1 de la fase γ , la cual, como se explicó anteriormente, puede ser indexada a una celda unidad pseudo-hexagonal.

Al contrario de lo que ocurría en el nanocompuesto 5-A-PA6.6, en este sistema la muestra 5-DS-PA6.6 no presenta el pico alrededor $2\theta = 22.3^\circ$, atribuido a la difracción γ_2 , y la intensidad de las difracciones correspondientes a la fase α es idéntica a la presentada por la poliamida 6.6 pura, lo que indica que el compuesto laminar no parece interferir en el orden de la poliamida.

La diferencia de longitud de la cadena carbonada entre el dodecil sulfato y el adipato parece ser el factor clave en las diferencias encontradas en el proceso de exfoliación de las láminas del compuesto tipo hidrotalcita dentro de la matriz polimérica.

IV.4.2. Espectroscopia FT-IR

Con el fin de determinar si el anión orgánico presente en las láminas tiene alguna influencia en el proceso de polimerización de los nanocomposites obtenidos, en la Fig. IV. 13 se recogen los espectros FTIR de los nanocomposites 1-A- PA6.6, 1-DS-PA6.6 y de la poliamida pura PA6.6.

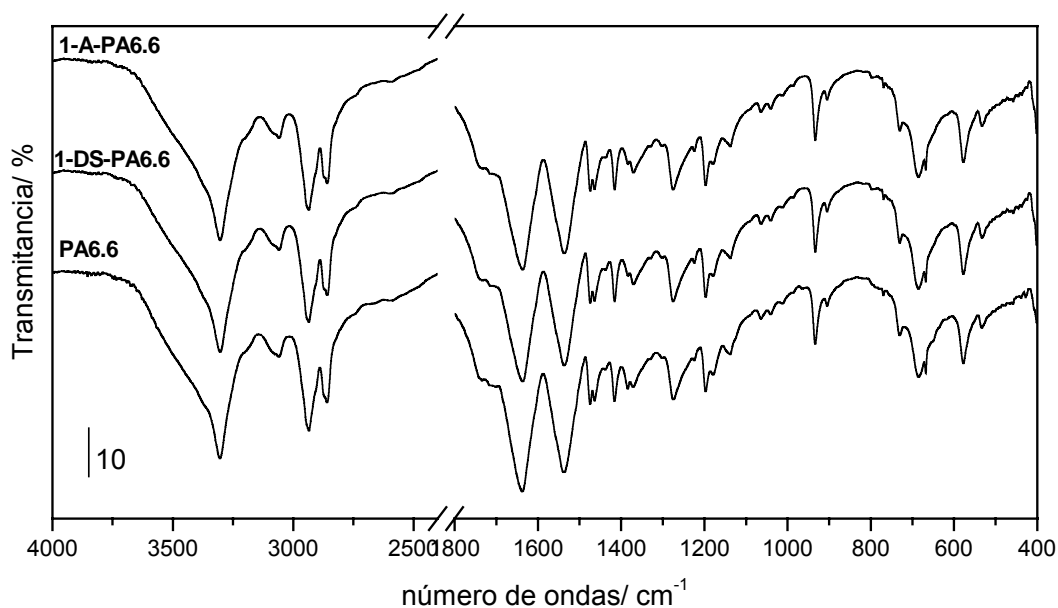


Figura IV.13 Espectros FTIR de las muestras 1-A- PA6.6, 1-DS-PA 6.6 y PA6.6.

Los espectros FTIR de todas las muestras representados en la Fig IV.13 son similares, indicando que la polimerización tiene lugar independientemente de la molécula orgánica introducida en el espacio interlaminar del compuesto tipo hidrotalcita. La ausencia de bandas entre $2900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a grupos NH_3^+ , y a 1644 , 1519 , 1401 y 1383 cm^{-1} aproximadamente, previamente atribuidas a la sal de amonio de ácidos carboxílicos, confirman que se ha producido el proceso de polimerización.

Para determinar si el compuesto tipo hidrotalcita modificado con dodecil sulfato presenta la misma influencia, previamente observada para los LDHs modificados con adipato, en el orden o cristalinidad de corto alcance en los nanocompuestos sintetizados, se ha realizado, al igual que en sistema anterior, un estudio más detallado de las bandas a ~ 1640 , ~ 1200 y $\sim 936\text{ cm}^{-1}$. La asignación de estas bandas ya se hizo previamente con el espectro de la muestra 1-A-PA6.6.

En la Fig. IV. 14 se presenta la banda a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ de los espectros normalizados para la poliamida 6.6 y para cada uno de los nanocompuestos obtenidos a partir de DS-LDH. Como se explicó para el sistema anterior, dentro de esta banda están incluidas dos bandas debidas a los enlaces de hidrógeno ordenados (banda alrededor de 1632 cm^{-1}) y desordenados (banda entre $1640\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$) entre los grupos carbonilo y los grupos NH de láminas adyacentes.¹⁸

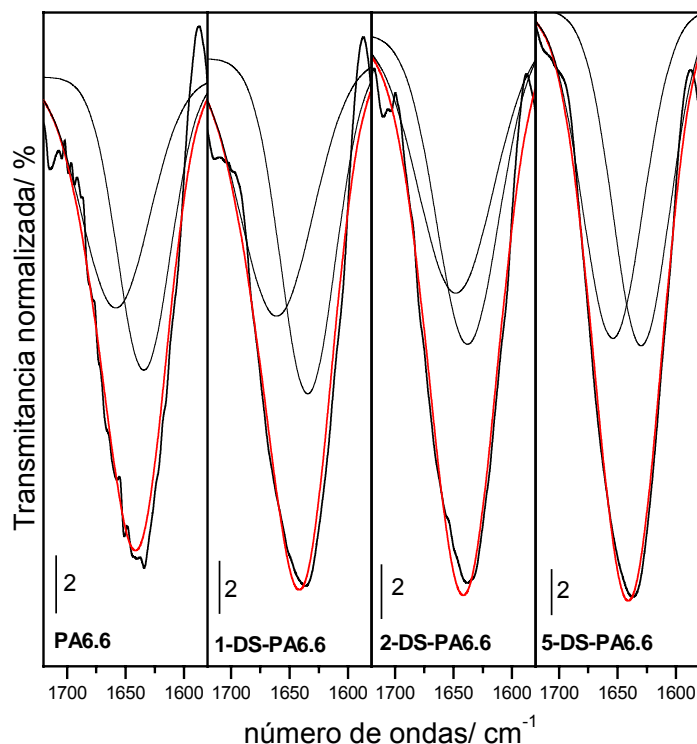


Figura IV.14 Espectros FTIR de la PA6.6 y de los nanocompuestos obtenidos a partir de DS-LDH, en el rango de $1720\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$, junto con sus picos deconvolucionados. Todos los espectros fueron normalizados para comparación.

Del mismo modo que ocurría para el sistema anterior, al aumentar la cantidad de LDH añadido a la matriz polimérica, la intensidad del pico correspondiente a la fase ordenada disminuye y aumenta la del correspondiente a la fase desordenada. Este cambio en intensidad y anchura de los picos no es tan acusado como en el sistema A-LDH/nylon 6.6, observándose una inversión en la intensidad de los picos con tan solo un 0.5% en peso de LDH. Esto indica que al aumentar la cantidad de LDH la fase cristalina de la poliamida empieza a disminuir aumentando el porcentaje de fase amorfa. Por otro lado, cabe señalar que la anchura del pico correspondiente a la fase ordenada crece considerablemente al aumentar la cantidad de LDH (5%), poniendo de manifiesto la disminución en el orden de esta fase al añadir cantidades elevadas de compuesto tipo hidrotalcita.

En la Fig IV.15 se recogen los espectros FTIR de la poliamida y de los diferentes nanocompuestos en los intervalos de 1260 a 1120 cm^{-1} y de 980 a 890 cm^{-1} .

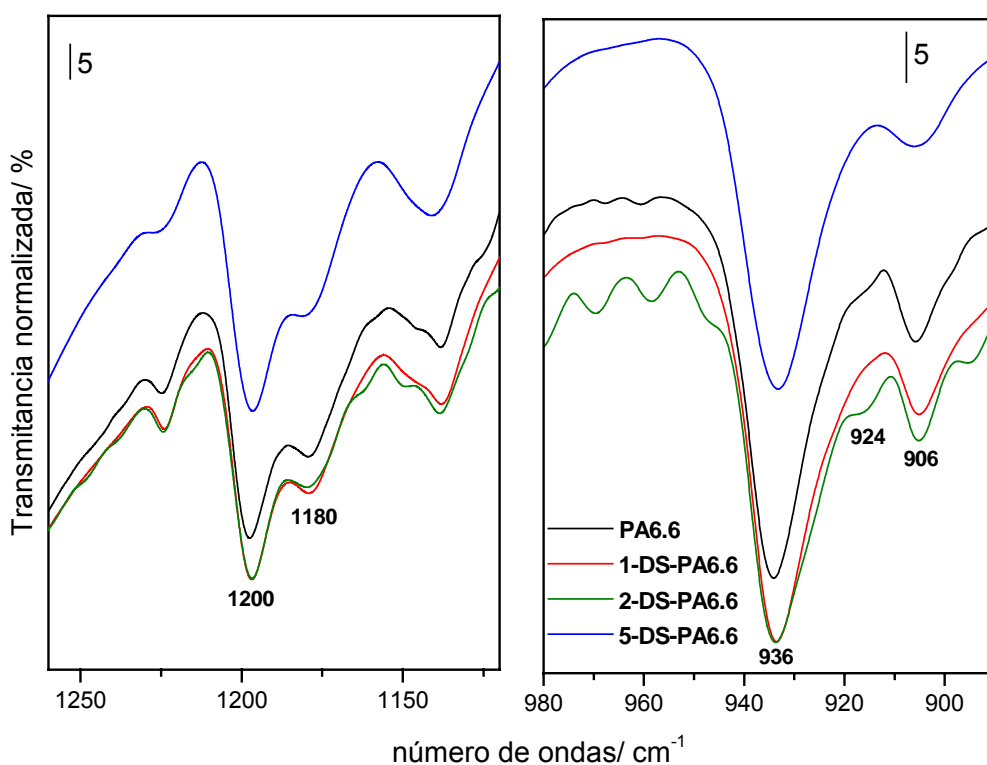


Figura IV. 15. Espectros FTIR de la PA6.6 y de los nanocompuestos obtenidos a partir de DS-LDH en el rango de 1260-1120 cm^{-1} y de 980-890 cm^{-1} . Todos los espectros han sido normalizados para facilitar su comparación.

Del mismo modo que para el sistema A-LDH/nylon 6.6, la banda a 1180 cm^{-1} se utilizó como referencia interna. En cuanto a las bandas a 1200 y 936 cm^{-1} , relacionadas con la

conformación *trans* de los grupos CH₂, y el hombro a 924 cm⁻¹, relacionado con la fase amorfa, darán información cualitativa sobre el grado de cristalinidad de la poliamida en los diferentes nanocompuestos.

Para la muestra con un contenido en DS-LDH del 2%, 2-DS-PA6.6, se observa un hombro más pronunciado a 924 cm⁻¹, mientras que para la muestra con un 5% de DS-LDH apenas se detecta; este comportamiento se debe probablemente a que el hombro está incluido en la banda a 936 cm⁻¹, ya que en esta última muestra la anchura de este pico es considerablemente mayor.

Por lo tanto, estos resultados están en concordancia con los obtenidos a partir del pico a 1640 cm⁻¹ para los enlaces de hidrógeno de la fase ordenada, es decir, el aumento de la cantidad de LDH disminuye la fracción de enlaces de hidrógeno ordenados, así como la fracción de grupos metileno en conformación *trans*.

En conclusión, se obtiene una mayor proporción de fase amorfa al aumentar el contenido de LDH al 2 o 5 %. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante difracción de rayos X, lo que quiere decir que en este sistema, al igual que ocurría en las muestras de la serie A-LDH/nylon6.6, la perfección o grado de ordenación de largo alcance (deducido mediante PXRD) coincide con el orden de corto alcance (deducido a partir de FTIR).

IV.4.3. Análisis térmicos

En la Fig. IV.16 (izda.) se recogen las curvas de análisis termogravimétrico del nylon puro, PA6.6, y de los nanocompuestos 1-DS-PA6.6, 2-DS-PA6.6 y 5-DS-PA6.6. Se observa que la pérdida de masa tiene lugar en el intervalo entre 320-600 °C, no quedando prácticamente residuo por encima de 600 °C. Las curvas termogravimétricas son similares a las registradas para el sistema A-LDH/nylon 6.6. Todas las muestras presentan tres pérdidas de masa, la primera (hasta aproximadamente 200 °C) corresponde a la eliminación de agua, la segunda (a aproximadamente 450 °C) se atribuye a la deshidroxilación de las láminas de LDH y a la parcial descomposición del polímero y, por último, el paso final, en torno a 460 °C, se atribuye a la descomposición oxidativa del residuo carbonoso derivado de la degradación inicial del polímero. Hay que destacar que los termogramas de los nanocompuestos 1-DS-PA6.6 y 2-DS-PA6.6 son

prácticamente idénticos al de la PA6.6; sin embargo, la muestra que contiene un 5% de DS-LDH presenta una drástica disminución de su estabilidad entre 400 y 500 °C.

Si tomamos como punto de comparación la temperatura a la que tiene lugar el 50 % de pérdida de masa, las temperaturas de descomposición (tomadas a partir de la derivada de las curvas termogravimétricas, Fig. IV.16 (dcha)), para la poliamida pura, y los nanocomposites 1-DS-PA6.6 y 2-DS-PA6.6 son 455, 445 y 440 °C respectivamente. Por lo tanto, ninguno de los nanocomposites aquí obtenidos a partir de DS-LDH es capaz de aumentar la estabilidad térmica del polímero puro.

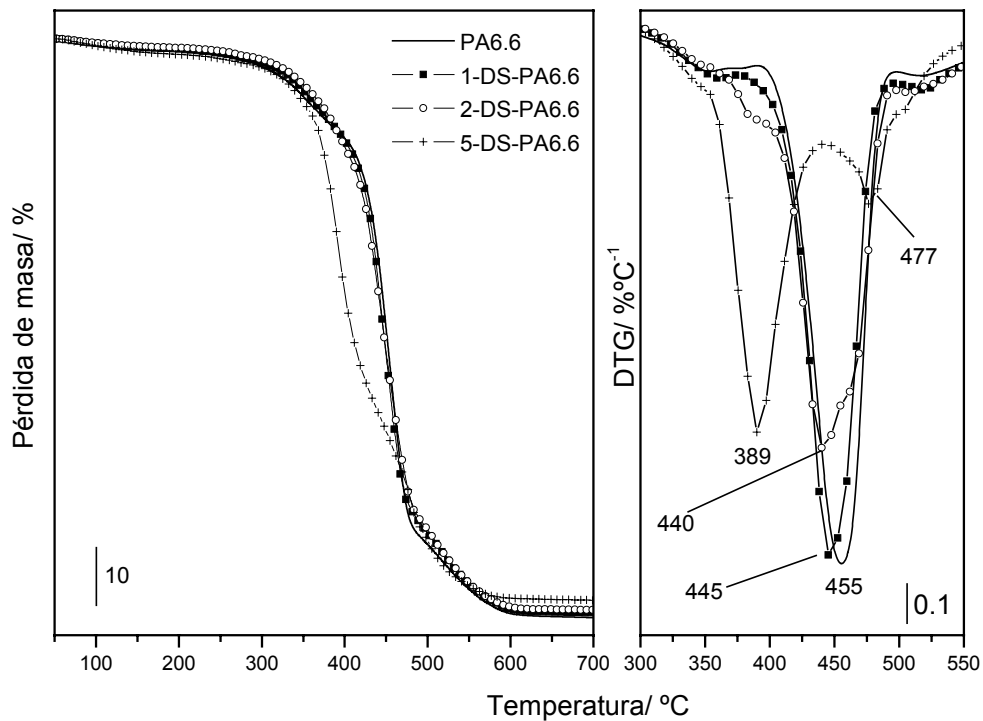


Figura IV.16 Curvas de análisis termogravimétrico y derivada de la poliamida pura y de los nanocomposites 1-DS-PA6.6, 2-DS-PA6.6 y 5-DS-PA6.6.

Estos resultados, distintos a los previamente observados en el sistema anterior para las muestras conteniendo los mismos porcentajes en peso, se atribuyen a la descomposición del sólido laminar, ya que durante este proceso se libera una pequeña cantidad de agua, induciendo la hidrólisis de la cadena polimérica, además catalizada por el carácter básico del compuesto laminar.³⁰ En conclusión, son necesarios porcentajes de LDH inferiores al 1% para conseguir una mejora apreciable de la estabilidad térmica de la poliamida 6.6. Este mismo comportamiento también se ha observado para nanocomposites de nylon 6.6 y ferrita,¹³ donde únicamente la

muestra con un 0.1% de ferrita presenta un ligero aumento de la estabilidad térmica (7.3 °C, cuando se ha perdido un 10 % de peso) con respecto al polímero puro. Estos autores sugieren que existe un nivel crítico de contenido en nanopartículas, 1% en peso, argumentando que contenidos mayores restringen la movilidad de las cadenas poliméricas, de modo que se impide la participación de las cadenas poliméricas en la formación de las unidades cristalinas.

A continuación, en la Fig. IV.17 se incluyen los termogramas y sus derivadas de la muestra 1-DS-PA6.6 y de su homóloga obtenida a partir de A-LDH. Aunque en este sistema no se ha observado para ninguna muestra una mejora en la estabilidad térmica de la poliamida 6.6 pura, es interesante comparar el comportamiento térmico con respecto al de las muestras del sistema A-LDH/nylon6.6.

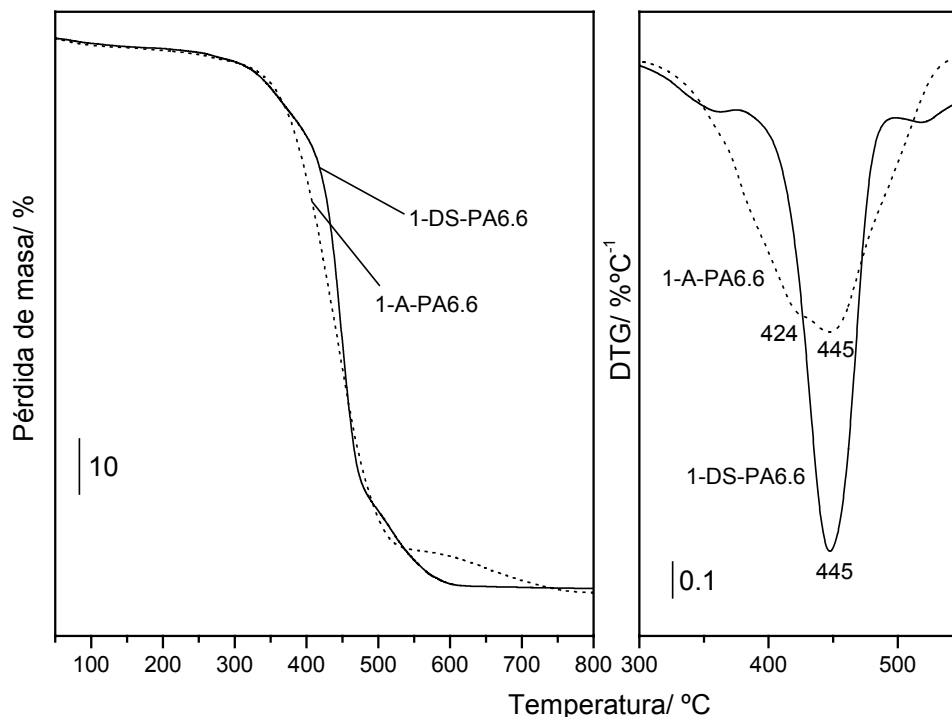


Figura IV.17 Curvas de análisis termogravimétrico y derivada de los nanocomposites 1-DS-PA6.6 y 1-A-PA6.6

Las curvas termogravimétricas ponen de manifiesto que la descomposición térmica de la muestra 1-DS-PA6.6 se inicia a mayor temperatura, en casi todo el intervalo de temperatura en el que se realiza el análisis, que para la muestra 1-A-PA6.6. Observando la derivada encontramos que la descomposición de la muestra 1-DS-PA6.6 tiene lugar en un intervalo muy estrecho de temperatura, teniendo su máximo a 445 °C; sin embargo, la descomposición del

sólido 1-A-PA6.6 es un proceso que tiene lugar en un intervalo de temperatura mucho más amplio, comenzando a una temperatura considerablemente inferior, 424 °C.

Del mismo modo que ocurría para el proceso de exfoliación del sólido laminar, la longitud de la cadena alquílica presente en la región interlaminar del compuesto tipo hidrotalcita parece influir en la estabilidad térmica de los nanocomposites, aunque no pueden descartarse otros factores como afinidad entre el surfactante y el polímero, diferencia de polaridad entre el adipato y el dodecil sulfato, ...

Por último, para realizar un estudio más detallado de la influencia del DS-LDH en la transición de fases de los nanocomposites obtenidos, en la Fig. IV.18 (izda.) se incluyen los diagramas DTA en atmósfera inerte del polímero puro y de los nanocompuestos 2-DS-PA6.6, 5-DS-PA6.6 en el intervalo de temperaturas 100-600 °C.

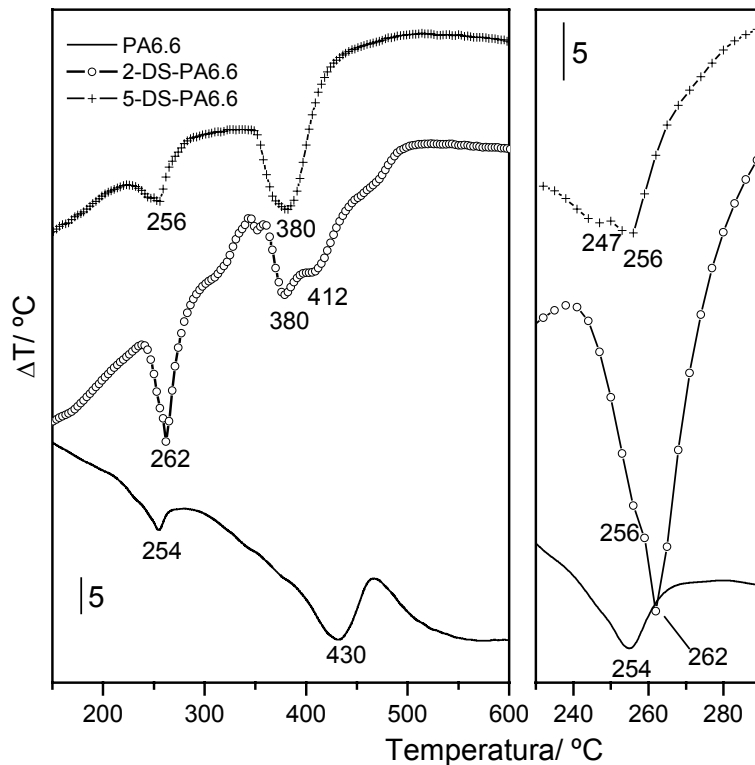


Figura IV.18. Curvas de análisis térmico diferencial de la poliamida pura y los algunos nanocomposites representativos en el intervalo de 100-600 °C (izda.) y en el intervalo de 230-290 °C (dcha.).

Los termogramas presentan, del mismo modo que en el sistema anterior, dos procesos endotérmicos. El primero de ellos entre 254-262 °C debido a la fusión (T_m) y el segundo

alrededor de 380-430 °C correspondiente a la degradación térmica del polímero. La temperatura de transición vítrea (T_g), que debería registrarse a unos 50 °C, no se detecta en ningún caso, al igual que ocurría para el sistema A-LDH/nylon6.6.

En la Fig IV.18 (dcha.) se recogen las curvas DTA en el intervalo de 230-290 °C para el Nylon 66 y para los nanocomposites obtenidos. Se puede observar cómo al aumentar la cantidad de LDH a un 2% el pico se hace más ancho y asimétrico, presentando un máximo, a unos 260 °C (T_{m_2}), junto con un hombro a temperaturas inferiores (T_{m_1}), 256 °C. Al aumentar la cantidad de LDH a un 5%, la intensidad del hombro T_{m_1} empieza a ser mayor y la del pico T_{m_2} decrece; además, los máximos de ambos picos se registran a una temperatura inferior a los de las muestras anteriores. Por lo tanto, el LDH actúa como un agente de nucleación heterogénea favoreciendo la formación de la forma menos estable.

IV.5. Bibliografía

- [1] Wilks, E.S., *Industrial Polymers Handbook Products, Process, Applications*, Wiley-KCH, Vol. 1 (2001).
- [2] Smith, W.F., *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw Hill (2004) Cap. 7, pp 200.
- [3] www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/nylon/Nylon_file/page0006.htm (2008)
- [4] Winnaker, K., Weingaertner, E., *Tecnología Química*, T. 4., Ed. Gustavo Gili, S.A., Barcelona (1958).
- [5] Wan I-Y, McGrath JE, Kashiwagi T. In: Washington DC, Nelson G L, editors. *ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc.* **599** (1995). pp. 29-40.
- [6] Papaspyrides, C.D., Vouyiouka, S.N., Blestos, I.V., *J. Applied Polym. Sci.* **92** (2004) 301.
- [7] Larsen, H.A., *U.S. Patent* **4 442 260** (1984).
- [8] Lei L, Huang N, Liu Z, Tang Z, Yung W. *Polym. Adv. Technol.* **11** (2000) 242.
- [9] Vouyiouka, S.N., Karakatsani, E.K., Papaspyrides, C.D., *Prog. Polym. Sci.* **30** (2005) 10.
- [10] Hsueh, H. -B., Chen, C. -Y., *Polymer* **44** (2003) 1151.
- [11] Hedicke K, Wittich H, Mehler C, Gruber F, Altstädt V., *Comp. Sci. Tech.* **66** (2006) 571.
- [12] Cooper, S.J., Coogan, M., Everall, N., Priestnall, I., *Polymer* **42** (2001) 10119.
- [13] Chae, D. W., Lee, K. H., Kim, B. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **44** (2006) 371.
- [14] Lin, D.-J., Chang, C.-L., Lee, C.-K., Cheng, L.-P., *Eur. Polym. J.* **42** (2006) 365.
- [15] Sengupta, R., Tikku, V.K., Somani, A.K., Chaki, T.K., Bhowmick, A.K., *Radiation Phys. Chem.* **72** (2005) 625.
- [16] Vasanthan, N., Murthy, N.S., Bray, R.G. *Macromolecules* **31** (1998) 8433.
- [17] Wu, T.-M., Liao, C.-S., *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 2820.
- [18] Lu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., Yang, M., Yan, S., Shen, D., *Polymer* **45** (2004) 8999.
- [19] Yu, H.H., *Mater. Chem. Phys.* **56** (1998) 289.
- [20] Bellamy, L.J., *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, New York: Wiley,(1962). pp 174.
- [21] Lu, Y., Zhang, G., Feng, M., Zhang, Y., Yang, M., Shen, D., *J. Polym Science B* **41** (2003) 2313.
- [22] Haggemueller, R., Du, F., Fischer, J.E., Winey, K.I., *Polymer* **47** (2006) 2381.
- [23] Vasathan, N., Salem, D.R., *J. Polym. Sci: Part B* **38** (2000) 516.
- [24] Quintanilla, L., Rodriguez-Cabello, J.C., Pastor, J.M., *Polymer* **35** (1994) 2321.
- [25] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Paul, D.R., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5** (2005) 1574.
- [26] Oriakhi, C.O., Farr, I.V., Lerner, M.M., *J. Mater. Chem.* **6** (1996)103.
- [27] Du, L., Qu, B., Zhang, M., *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 497.

- [28] Dean, J. A., *The Analytical Chemistry Handbook*. New York. McGraw Hill, Inc. (1995). pp. 15.1–15.5.
- [29] Skoog, Douglas A., F. James Holler and Timothy Nieman. *Principles of Instrumental Analysis*. Fifth Edition. New York. (1998). pp. 905.
- [30] Hornsby, P.R., Wang, J., Rothon, R., Jacson, G., Wilkinson, G., Cossik, K., *Polym. Degrad. Stab.* **51** (1996) 235.
- [31] Licea-Claverie, A., Carrillo, F.J.U., *Polymer Testing* **16** (1997) 445.
- [32] Segupta, R., Bandyopadhyay, A., Sabharwal, S., Chaki, T.K., Bhowmick, A.K., *Polymer* **46** (2005) 3343.
- [33] Li, L., Li, C.Y., Ni, C., Rong, L., Hsiao, B., *Polymer* **48** (2007) 3452.
- [34] Bell, J.P., Slade, P.E., Dumbleton, J.E., *J. Polym. Sci. A2* **6** (1968) 1773.
- [35] Khanna Y.P., *Macromolecules* **25** (1992) 3298.
- [36] Macchi, E.M., Orosoff, N.M., Morawetz, H., *J. Polym. Sci A-1* **6** (1968) 2033.
- [37] Zeng, H.M., Feng, L., *Polym. Comm.* **5** (1983) 321.
- [38] Zammarano, M., Bellayer, S. V., Gilman, J. W., Francesch, M.; Beyer, F. L., Harris, R. H., Meriani, S., *Polymer* **47** (2006) 652.
- [39] Heard, P.J., Preston, J.S., Parsons, D.J., Coxand, J., Allen, G.C., *Colloid Surf. A* **244** (2004) 67.
- [40] Fornes, T.D., Yoon, P.J., Hunter, D.L., Keskkula, H., Paul, D.R., *Polymer* **43** (2002) 5915.
- [41] Okada, A., Usuki, A., *Mater. Sci. Engin.* **C3** (1995) 109.
- [42] Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mulhaupt, R., *Macromol. Mater Engin.* **275** (2000) 8.

V.-NANOCOMPOSITES
LDH-PET

V.1. Introducción

El poli(etilén tereftalato) (PET) (poli(oxi-1,2-etanodiiloxicarbonil-1,4-fenilcarbonilo) es un polímero termoplástico semicristalino, que resulta de la condensación lineal del etilenglicol y el ácido tereftálico o, dependiendo del proceso de polimerización, del dimetiltereftalato.^{1,2} El PET es el material más representativo del grupo de polímeros denominados poliésteres, en los que su característica principal consiste en la presencia de grupos éster en la unidad repetitiva de la cadena principal.^{3,4} La estructura química de la unidad del PET se presenta en la Fig. V.1.

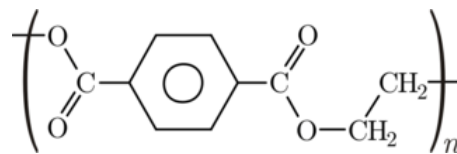


Figura V.1. Unidad repetitiva del PET.

El PET fue desarrollado por primera vez en el Reino Unido en los primeros años de la Segunda Guerra Mundial para su uso como fibra sintética, aunque su desarrollo comercial no llegaría hasta los años 50. En estos momentos, el PET es un material de gran importancia industrial, siendo utilizado mayoritariamente en la producción de fibras sintéticas y en la industria del envasado. El PET es un material de gran versatilidad, destacando, entre otras, sus excelentes propiedades mecánicas en un amplio intervalo de temperaturas, una buena resistencia química a ácidos minerales y disolventes orgánicos, y unas excelentes propiedades barrera.

Si bien el PET tiene la posibilidad de cristalizar, la velocidad de cristalización es lenta si se compara con la de otros polímeros semicristalinos. Se encuentran en la industria grados de PET copolímeros, en los que en la cadena molecular se incorporan diferentes monómeros, siendo el más utilizado el ácido isoftálico, para dificultar el proceso de cristalización del PET, obteniendo grados comerciales con diferentes porcentajes de cristalinidad, pudiendo llegar a obtener materiales amorfos dependiendo de las condiciones de enfriamiento.

La presencia de grupos polares (hidroxilo y carboxilato) en los grupos finales de la cadena molecular, abre una vía para la utilización de este polímero como agente

compatibilizante entre diferentes polímeros, o para mejorar el grado de adhesión en materiales termoplásticos reforzados con fibras o cargas minerales.

Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas han sido las razones por las que el material ha alcanzado un desarrollo relevante en la producción de fibras textiles y en la producción de una gran diversidad de envases, especialmente en la producción de botellas, bandejas, abrazaderas y láminas.

A lo largo de los años que lleva en el mercado, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento. Debido a que el PET reúne una serie de requisitos, tales como, reutilizabilidad, facilidad de eliminación después de su vida útil y un proceso de fabricación económico,⁵ está reemplazando al vidrio, pero no sólo eso, sino también y en medida creciente al PVC y otros plásticos con los que todavía se fabrican botellas y envases de similar consistencia sintética.

V.2. Preparación de los nanocomposites LDH/PET.

Se parte de un LDH previamente intercalado con tereftalato o dodecilsulfato. La decisión de preparar este tipo de nanocomposites a partir de dos LDHs diferentes se debe, al igual que en el capítulo anterior, al interés por determinar si el anión orgánico presente en el espacio interlaminaar, tiene alguna influencia en la estructura y propiedades finales de los nanomateriales obtenidos. En este caso, se eligieron como aniones interlaminaares: el tereftalato, debido a que es uno de los componentes del monómero del PET (Tf-PET) y, al igual que en el sistema anterior, el dodecil sulfato (DS-PET) debido a que, como se dijo previamente, es uno de los surfactantes más ampliamente utilizados en la modificación de estos compuestos laminaares, debido a su gran tamaño y alta compatibilidad con la mayoría de polímeros.

El PET se preparó mediante la reacción entre 0.05 moles de etilenglicol (EG) y 0.025 moles de dimetiltereftalato (DMT). A esa mezcla se le añadieron $2.5 \cdot 10^{-5}$ moles de acetato de Zn (ZnAc), que actúa como catalizador.^{2,6} La mezcla se calentó siguiendo dos vías diferentes:

a) mediante calefacción convencional, en atmósfera inerte, durante 3 horas en reflujo a una temperatura de aproximadamente 270 °C. Durante este proceso se hizo pasar continuamente una corriente de nitrógeno cuyo objetivo principal es evitar la oxidación del polímero reemplazando el oxígeno de la atmósfera del reactor.

b) mediante radiación microondas; en este caso, para el calentamiento, también a reflujo, se utilizaron diferentes rampas: la primera hasta 140 °C durante 7:30 min, después 3:30 min hasta 200 °C, y por último 6 min hasta 270 °C; esta última temperatura se mantuvo durante 35 min. Este proceso se realizó sin presencia de nitrógeno; sin embargo, la muestra obtenida no presenta ningún signo visible de oxidación, probablemente debido a que el tiempo de calentamiento necesario para que tenga lugar la polimerización es muy pequeño.

Para la obtención de los nanocomposites, una cantidad dada de LDH modificado orgánicamente (equivalente al 1, 2, 5 y 10 % en peso de PET en el sólido final) se dispersó, con ayuda de ultrasonidos, durante una hora en etilenglicol. Después se siguieron los mismos procedimientos explicados anteriormente para la obtención del PET.

Las muestras obtenidas con calefacción convencional se nombraron como PET para el polímero puro y x-Y-PET para los diferentes nanocomposites, donde x es el porcentaje en peso de LDH añadido (1, 2, 5 y 10%), e Y indica el tipo de LDH adicionado, DS cuando esta intercalado con dodecilsulfato, y Tf cuando el anión interlamilar es el tereftalato. Los sólidos obtenidos con radiación microondas se denominaron igual que las muestras obtenidas mediante calentamiento convencional, únicamente se añadió *mw* al final del nombre para indicar que se obtuvieron con radiación microondas.

A modo de resumen, en la Tabla V.1 se recoge el tipo de calefacción utilizado, el LDH de partida, el contenido de LDH de cada muestra y la denominación de cada muestra.

Tabla V.1. Resumen de todas las muestras preparadas en este capítulo

CALEFACCIÓN	LDH utilizado	% LDH	MUESTRA
CONVENCIONAL	DS-LDH	0	PET
		1	1-DS-PET
		2	2-DS-PET
		5	5-DS-PET
		10	10-DS-PET
	Tf-LDH	0	PET
		1	1-Tf-PET
		2	2-Tf-PET
		5	5-Tf-PET
		MICROONDAS	DS-LDH
1	1-DS-PETmw		
2	2-DS-PETmw		
5	5-DS-PETmw		
10	10-DS-PETmw		
Tf-LDH	0		PETmw
	1		1-Tf-PETmw
	2		2-Tf-PETmw
	5		5-Tf-PETmw

V.3. Caracterización de los nanocomposites DS-LDH/ PET.

V.3.1. Difracción de Rayos X

Al igual que en el sistema anterior, esta técnica se utilizó para obtener información acerca del grado de exfoliación y de la distribución espacial de las láminas del compuesto tipo hidrotalcita en la matriz de PET.

En la Fig. V.2 están representados los difractogramas de los nanocomposites DS-LDH/PET con diferentes porcentajes de LDH (0, 1, 2, 5 y 10% en peso) obtenidos mediante calentamiento convencional (izda.) y microondas (dcha.).

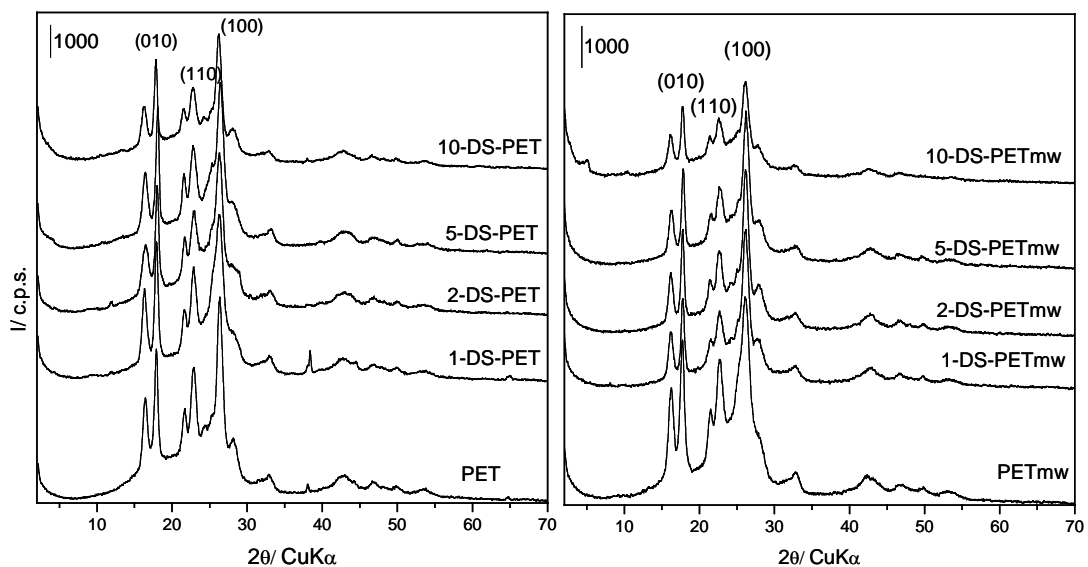


Figura V.2. Difractogramas de los diferentes nanocomposites LDH/ PET obtenidos mediante calefacción convencional (izquierda) y con radiación microondas (derecha).

El difractograma del PET puro y de los nanocomposites coincide con el recogido previamente por otros autores para el PET.^{7,8} En los difractogramas han sido asignados los picos correspondientes a las reflexiones (010) (110) y (100), los cuales presentan difracciones a valores de $2\theta=17.3, 22.5$ y 25.7° , respectivamente.⁹

Observando los difractogramas, hay que destacar que los nanocomposites con cantidades de LDH comprendidas entre el 1 y el 5 %, independientemente del tipo de calentamiento utilizado, no presentan en ningún caso el pico correspondiente a la reflexión basal

(003) del LDH. Este comportamiento, en el sólido con un 1% en peso, puede ser predecible y atribuirse a un contenido de LDH demasiado bajo, indetectable mediante difracción de rayos X. Es decir, la dispersión de una cantidad tan pequeña de relleno inorgánico en la matriz polimérica, además de la probable exfoliación de las láminas, sería incapaz de producir una difracción coherente lo suficientemente intensa para ser detectada. Sin embargo, esta explicación no sería válida para las muestras con un contenido de LDH del 2 o 5 % en peso, ya que son contenidos suficientes como para ser detectados. Por lo tanto, observando los difractogramas, se puede llegar a la conclusión de que el compuesto laminar está total o casi totalmente exfoliado en la matriz polimérica, o bien, que se hayan incorporado entre las láminas del compuesto laminar algunas moléculas del polímero, suficientemente grandes como para que el pico correspondiente a la difracción (003) aparezca a un valor de 2θ tan bajo que caiga fuera del límite de detección del aparato utilizado. Esta última suposición parece poco probable, ya que en ese caso se registrarían picos correspondientes a otras difracciones tanto basales como no basales de los compuestos tipo hidrotalcita, las cuales deberían aparecer a mayores valores de 2θ . Por lo tanto, se puede concluir que en estos nanocomposites las partículas de LDH han sido totalmente exfoliadas y están bien dispersas en la matriz de PET.

Por lo tanto, la incorporación de moléculas de dodecil sulfato entre las láminas del LDH tiene el doble efecto esperado: por un lado, ha incrementado el espaciado basal, de modo que hace más accesible el espacio interlaminar, haciendo que las moléculas de polímero se sitúen fácilmente en dicho espacio y por otro, aumenta la hidrofobicidad de las láminas del compuesto tipo hidrotalcita debido a la cadena carbonada del surfactante, mejorando la compatibilidad entre el sólido laminar inorgánico y el polímero.^{10,11} Por último, la estructura expandida facilita la exfoliación del compuesto laminar, dejando láminas aisladas o grupos pequeños de algunas láminas apiladas.

Al aumentar el contenido de LDH hasta un 10% en peso, se observa que el difractograma de la muestra obtenida por tratamiento convencional es similar al de las muestras con porcentajes más bajos, indicando que, también en este caso, el compuesto inorgánico está perfectamente disperso y probablemente exfoliado en la matriz polimérica. Sin embargo, al observar el difractograma de la muestra con el mismo porcentaje obtenida con radiación microondas (10-DS-PETmw), se observa un pico de difracción a un valor de $2\theta = 4.9^\circ$ ($d = 17.75 \text{ \AA}$) atribuido al LDH. Esta disminución de espaciado basal con respecto al LDH puro ($2\theta = 2.9^\circ$,

d=30 Å) puede ser debida a que entre las láminas del LDH haya penetrado alguno de los componentes del PET desplazando de ese modo al docecil sulfato. Este comportamiento ha sido previamente observado por Chang y col.¹² para nanocomposites de PET y mica. Este resultado pone de manifiesto que en la muestra 10-DS-PETmw existen pequeños agregados del compuesto tipo hidrotalcita. Sin embargo, la cantidad de LDH no exfoliado o no disperso debería ser bastante pequeña, ya que no se observa ningún otro pico correspondiente al LDH.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante calentamiento convencional y microondas, se puede llegar a la conclusión de que se obtienen resultados similares en las muestras obtenidos con microondas para porcentajes de LDH inferiores al 10 % reduciendo el tiempo de calentamiento de 2 h con tratamiento convencional a 35 min con radiación microondas. Esto es consecuencia del calentamiento volumétrico proporcionado por la radiación microondas, mucho más eficiente que el calentamiento convencional, ya que está favorecido por la interacción de las microondas con las propiedades dipolares del etilenglicol (EG). En esta síntesis la interacción entre el EG y las microondas es un factor clave, el EG actúa como medio de reacción, dispersante del LDH en el caso de los nanocomposites, y además forma parte de la reacción, ya que es uno de los componentes del monómero del PET. Por otro lado, el alto momento dipolar permanente del EG hace que sea un excelente absorbente de radiación microondas, consiguiendo que la suspensión alcance altas temperaturas instantáneamente.^{13,14} Al interaccionar la radiación microondas con la suspensión polar se evitan gradientes de concentración y temperatura, proporcionando un entorno de polimerización y crecimiento de la cadenas totalmente uniforme.¹⁵ Así, se puede concluir que la radiación microondas no sólo proporciona la energía necesaria para que la polimerización ocurra, sino que también acelera el proceso como consecuencia del calentamiento rápido y homogéneo.

V.3.2. Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia FTIR nos permite obtener información sobre si la polimerización ha tenido lugar. Además, realizando un estudio detallado de diversas bandas características, se puede obtener información sobre la influencia del LDH en el orden de corto alcance y cambios conformacionales del PET.

En la Fig. V.3 se recogen los espectros FTIR de los nanocomposites LDH/PET con diferentes contenidos de LDH (1, 5 y 10 %) obtenidos mediante radiación microondas. Los espectros FTIR de las muestras obtenidas mediante calefacción convencional no se recogen ya que son similares a los obtenidos con radiación microondas.

Todos los espectros presentan las bandas características y previamente atribuidas para el PET;^{16,17} junto con ellas se registran otras menos intensas debidas al LDH modificado con dodecilsulfato.

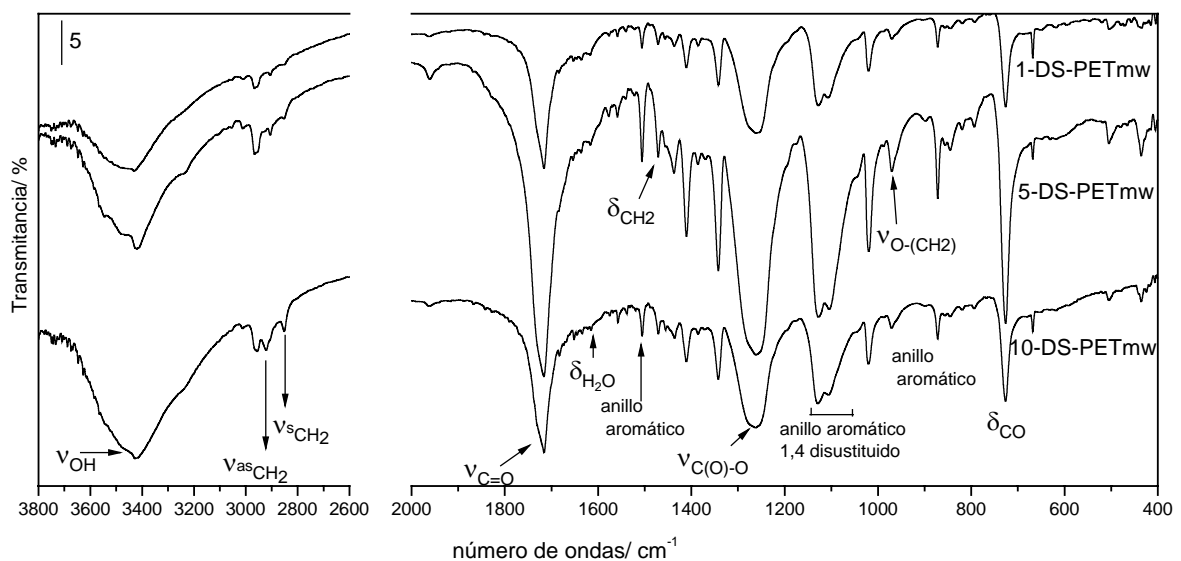


Figura V.3. Espectros FTIR de los nanocomposites 1-DS-PETmw, 5-DS-PETmw y, 10-DA-PETmw

En ellos se registra una banda muy ancha e intensa alrededor de 3400 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión de grupos hidroxilo. También se registra una pequeña banda alrededor de 1636 cm^{-1} atribuida a la deformación de moléculas de agua. Estas dos bandas proceden de la presencia de grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita, y de la presencia de moléculas de agua adsorbidas en la superficie de los materiales.¹⁸

A 2925 y 2855 cm^{-1} se recogen las bandas debidas a las vibraciones antisimétrica y simétrica de los enlaces C-H de los grupos metileno, provenientes tanto de las moléculas de PET como de la cadena alifática del dodecil sulfato utilizado para modificar orgánicamente el LDH. Las bandas características del grupo éster del PET se registran alrededor de 1716 cm^{-1} , debida a la vibración de enlace C=O, 1264 cm^{-1} , correspondiente a la vibración debida al los grupos C(O)-

O, 972 cm^{-1} , atribuida a la vibración O-CH₂, y 730 cm^{-1} , correspondiente a la deformación fuera del plano de los dos carbonilos sustituyentes del anillo aromático.

En cuanto a las bandas correspondientes al anillo aromático, se registra un grupo de pequeñas bandas entre 1580 y 1400 cm^{-1} provenientes del esqueleto aromático; a aproximadamente 1126 y 1021 cm^{-1} se registran dos bandas indicativas de un anillo aromático 1,4 disustituido, y a 850 cm^{-1} se registra la banda correspondiente a la deformación de grupos C-H del anillo aromático.

Las bandas correspondientes a las vibraciones antisimétrica y simétrica de los grupos sulfato provenientes del dodecilsulfato están probablemente solapadas con las debidas al anillo 1,4 disustituido. Por último, en la zona de bajo número de ondas (por debajo de 1000 cm^{-1}) deberían registrarse las correspondientes a enlaces M-O de las láminas tipo brucita. En el espectro no han sido asignadas, ya que debido a la pequeña cantidad y buena dispersión del LDH (puesta de manifiesto mediante DRX) son prácticamente indetectables.

Por otro lado, debido a la sensibilidad de la espectroscopia infrarroja para detectar cambios conformacionales, se ha utilizado esta técnica para determinar cualitativamente el nivel de conformeros *trans* y *gauche* relacionados con la cristalinidad del PET, Fig. V.4.¹⁹ Para ello se estudió la evolución de dos bandas características del conformero *trans* (bandas a aproximadamente 845 y 970 cm^{-1} , correspondientes a los modos combinados de vibración de la fase amorfa y cristalina del conformero *trans* de segmentos de etilenglicol) y otras dos características del conformero *gauche* (bandas que únicamente están presentes en la fase amorfa, que se registran a aproximadamente a 1050 y 890 cm^{-1}).²⁰ Como referencia, se han utilizado las bandas asociadas con las vibraciones del anillo de benceno, a aproximadamente 793 y 875 cm^{-1} , que no deberían estar afectadas por los cambios conformacionales.²¹

Se observa que la presencia de LDH en la matriz polimérica no parece tener excesiva influencia en la modificación de la cristalinidad del PET obtenido. Sin embargo, hay que destacar que en la mayoría de las muestras que contienen LDH se desarrolla un pequeño hombro en las posiciones donde cabe esperar que se registren las bandas debidas al conformero *gauche*. El desarrollo de estos hombros es más pronunciado en las muestras obtenidas mediante el método convencional, destacando el desdoblamiento del hombro a 890 cm^{-1} . Del mismo modo en estas

muestras las bandas debidas al confórmero *trans* presentan una ligera disminución en su intensidad.

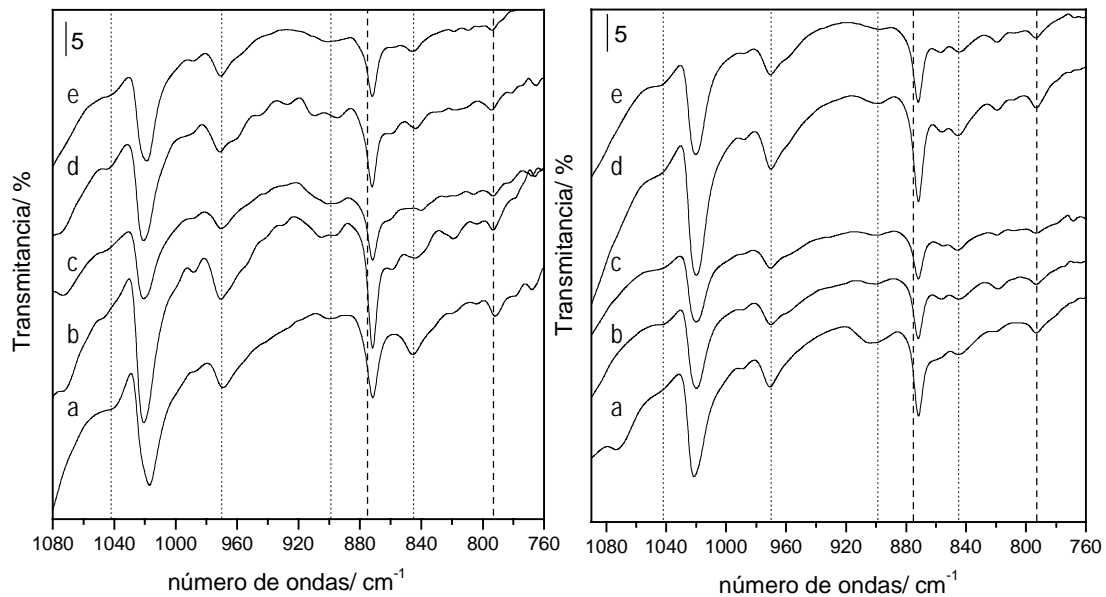


Figura V.4. Espectros FTIR de a)PET, b) 1-DS-PET, c) 2-DS-PET, d) 5-DS-PET y e)10-DS-PET obtenidos mediante calentamiento convencional (izda) y microondas (dcha) en el intervalo de 1080 a 760 cm^{-1} .

Estos resultados indican que se produce un ligero aumento de la proporción del confórmero *gauche* (es decir, aumento de la fase amorfa) a medida que aumenta el contenido en LDH, siendo ligeramente más acusado en aquellas muestras obtenidas mediante calefacción convencional. Por lo tanto, la presencia de LDH favorece la desorientación de las cadenas y puentes de hidrógeno con la consiguiente disminución de la fase cristalina de PET en los nanocomposites.

V.3.3. Análisis térmicos

La estabilidad térmica de los nanocomposites, asociada generalmente a la pérdida de masa debida al tratamiento térmico, se debe a la dispersión y exfoliación de las láminas de LDH, las cuales dificultan la difusión de volátiles y favorecen la formación del compuesto carbonizado después de la descomposición térmica.²²

En la Fig. V.5 se recogen las curvas termogravimétricas, en atmósfera de oxígeno, del PET puro y de los diferentes nanocomposites obtenidos mediante tratamiento convencional (izda) y microondas (dcha).

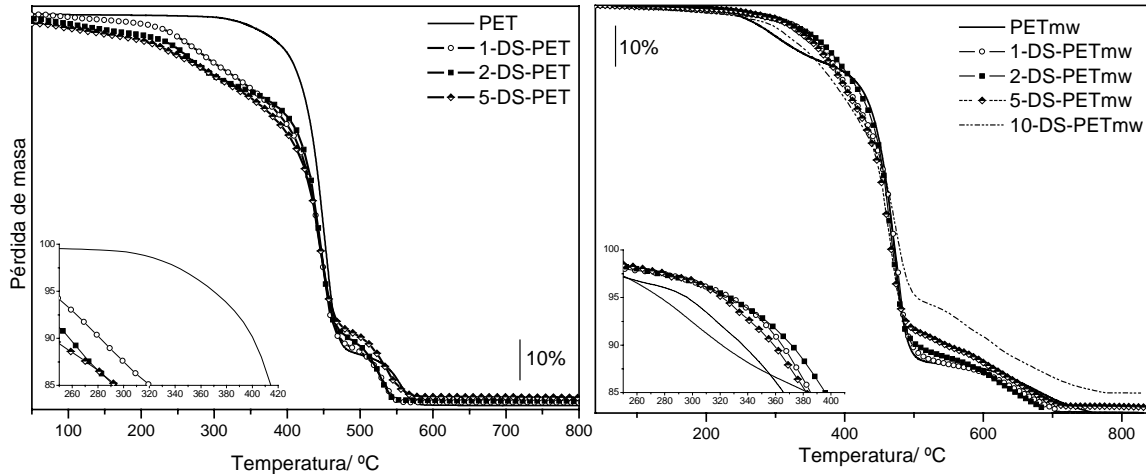


Figura V.5. Curvas termogravimétricas del PET y de los nanocomposites obtenidos mediante calefacción convencional (izda) y con radiación microondas (dcha).

El PET obtenido mediante calentamiento convencional presenta dos pérdidas de masa consecutivas, la primera a 430 °C y la segunda a unos 450 °C, dando lugar a la combustión total del polímero. Al contrario de lo esperado, el primer paso de descomposición en los nanocomposites tiene lugar a una temperatura considerablemente más baja, 380 °C para la muestra con un 1% de LDH, la cual disminuye progresivamente al aumentar el contenido en LDH. En cuanto a la segunda pérdida de masa, ocurre, aproximadamente, a la misma temperatura para las diferentes muestras. Por lo tanto, en este sistema la adición de LDH a la matriz de PET no sólo no mejora la estabilidad térmica del polímero puro, sino que en todos los casos la descomposición comienza a una temperatura inferior. Para otros nanocomposites se han observado resultados similares; por ejemplo, Du y col.²³ observan que la estabilidad térmica de nanocomposites de nylon 6/MgAl-LDH es inferior a la del polímero puro, y lo atribuyen a que el LDH, debido a su carácter básico, puede actuar como catalizador en la degradación del polímero. Sin embargo, en nuestro caso, además de este efecto catalítico en las muestras con mayores porcentajes de LDH (2 y 5%), es posible, que exista un exceso de agua proveniente del LDH que produce la hidrólisis del polímero,²⁴ dando lugar a la ruptura de la cadena polimérica, o bien que durante la etapa de calentamiento no se hayan alcanzado la temperatura requerida y existan fragmentos con diferentes grados de polimerización.

Por otro lado, tanto los nanocomposites como el PET puro obtenidos mediante radiación microondas (Fig.V.5 dcha) presentan un comportamiento térmico totalmente diferente al de las muestras obtenidas mediante calentamiento convencional. En este caso, la descomposición del PET tiene lugar en tres etapas. La primera pérdida de masa comienza a aproximadamente 300 °C y lleva asociada una pérdida del 18 %, atribuida al agua fisisorbida. La segunda y principal pérdida de masa, con una pérdida en torno al 10 %, comienza a 470 °C y llega hasta 620 °C. Esta pérdida de masa corresponde a la descomposición parcial del polímero. Por último, a 715 °C se registra la eliminación oxidativa del residuo carbonoso derivado de la degradación anterior del polímero.²⁵

En cuanto a los nanocomposites, todos presentan curvas similares, con alguna diferencia con respecto al PET puro. Todos ellos presentan únicamente dos etapas de descomposición. La primera etapa tiene lugar desde temperatura ambiente hasta unos 470 °C; en esta etapa estarían incluidos los procesos atribuidos para las dos primeras pérdidas de peso del PET puro. La segunda y última etapa tiene lugar en el mismo intervalo de temperaturas que para el PET puro, asignándose también a la degradación oxidativa del nanocompuesto. En cuanto al peso del residuo obtenido después de realizar el análisis térmico, como era de esperar, aumenta con el contenido de LDH. Este residuo, aunque no ha sido analizado, está indudablemente constituido por una mezcla de óxidos mixtos provenientes de las láminas de LDH, así como de carbón, cuya formación está propiciada por la alta resistencia al calor de los LDHs.^{26,27}

En este sistema, la introducción del LDH estabiliza térmicamente la matriz polimérica. Si consideramos la temperatura a la cual se ha perdido el 15% de masa ($T_{0.15}$), se observa un aumento de 15 °C en la misma al pasar de 0 al 2 % de contenido en LDH. Este aumento de la estabilidad térmica se cree que es debido a la disminución de oxígeno disponible y a la disminución de la permeabilidad de los productos volátiles derivada del efecto barrera de las láminas procedentes del LDH exfoliado en la matriz de PET.²⁸ Para la muestra con 1% únicamente se obtiene un aumento de la $T_{0.15}$ de 4 °C. Si aumentamos el contenido de LDH al 5 % la temperatura a la que se pierde el 15 % de masa es la misma que para el PET puro, y al aumentar hasta el 10 % en peso, la $T_{0.15}$ no sólo no aumenta, sino que disminuye. Este comportamiento ha sido previamente observado para otros sistemas LDH/ polímero. Por ejemplo, Du y col. observan esta tendencia en nanocomposites LDH/polipropileno carbonato (PPC)²⁹ y en nanocomposites LDH/Nylon 6,²³ que, como se comentó anteriormente, atribuyen a

la disminución de la estabilidad térmica con respecto al polímero puro, y a que el exceso de LDH, ligeramente básico, cataliza la reacción de degradación del polímero.

Estas diferencias encontradas en cuanto a la estabilidad térmica se deben probablemente a las diferencias existentes entre los dos tipos de calentamiento aplicados.³⁰ Mediante el calentamiento convencional solamente se calienta la superficie externa del material, y el calor se transfiere a las zonas internas del sólido por conducción. Este proceso es muy poco eficaz en materiales con baja conductividad térmica, como es el caso del PET. Por otro lado, la radiación microondas calienta el material a nivel molecular, dando lugar así al calentamiento volumétrico de la muestra. Con este tipo de calentamiento se evitan gradientes térmicos, evitándose tensiones internas que podrían modificar las propiedades de los sólidos finales.³¹ En este sistema se cree que la mayor estabilidad de las muestras obtenidas por radiación microondas se debe al calentamiento homogéneo proporcionado por este tipo de radiación, con el que se evitan tensiones internas en el polímero.

En la Fig V.6 se recogen las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) del PET y de algunos nanocomposites obtenidos mediante radiación microondas. Las curvas de DTA de los nanocomposites obtenidos de modo convencional no se recogen en este trabajo.

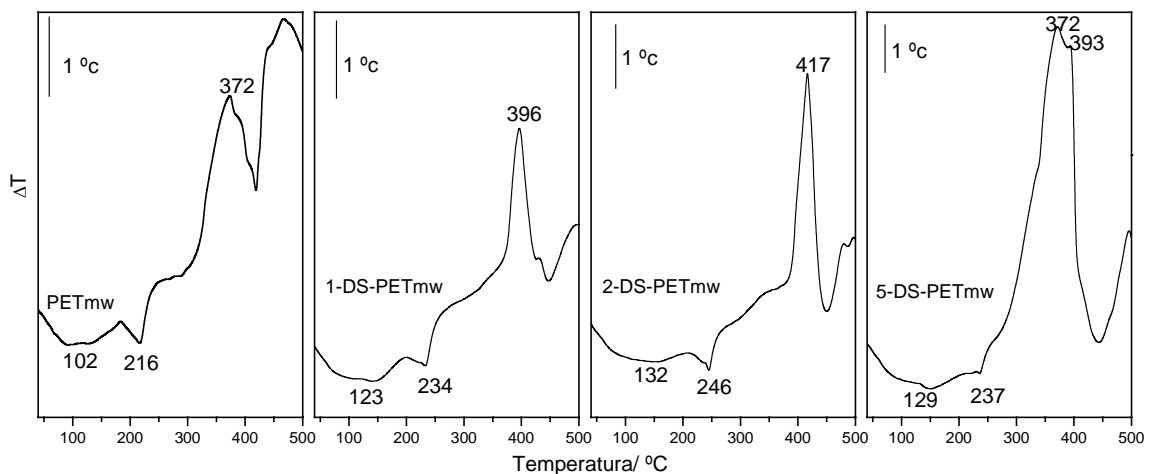


Figura V.6. Curvas de análisis térmico diferencial del PET y de algunos de los nanocomposites obtenidos mediante radiación microondas

Las curvas DTA tanto del PET como de los nanocomposites presentan tres picos: dos endotérmicos y uno exotérmico. El primero de ellos va desde temperatura ambiente hasta unos 150 °C, y corresponde a la transición vítrea (T_g), solapado además con algún otro proceso como puede ser la eliminación del agua fisisorbida. El segundo de ellos se registra a aproximadamente

220 °C y corresponde a la fusión del polímero (T_m). Por último, el pico exotérmico, que en algún caso aparece desdoblado, tiene lugar entre 370-395 °C y es debido a la descomposición parcial del polímero.

Como se comentó para el sistema anterior, T_g es la temperatura por debajo de la cual el polímero es un sólido rígido, vítreo, debido a que la movilidad de las cadenas está muy restringida. Por lo tanto, los factores que afectan a la T_g son todos los que afectan a la movilidad de las cadenas, como por ejemplo el peso molecular o grado de polimerización, flexibilidad o rigidez de la cadena principal, etc.³²

El máximo del pico correspondiente a la T_g aumenta de 102 a 132 °C al incrementar el contenido de LDH del 0 al 2%. Este aumento puede ser atribuido a dos factores. El primero de ellos, el efecto de la pequeña cantidad dispersa de láminas de LDH en la matriz polimérica.³³ El segundo factor, es la interacción de las cadenas de polímero intercaladas en el espacio interlaminar del LDH con las láminas del mismo, es decir, mejora la interacción entre el polímero y el compuesto inorgánico. Las partículas nanométricas restringen el movimiento de las cadenas poliméricas en las zonas cercanas a la interfase orgánica- inorgánica. Este es un efecto típico de la introducción de un sólido laminar en una matriz orgánica.³⁴

Al aumentar el contenido de LDH del 2 al 5 %, se observa el efecto opuesto, es decir, la temperatura de transición vítrea disminuye de 132 a 129 °C. Esta disminución parece provenir de la presencia de pequeños aglomerados de LDH. Estos aglomerados bloquean grupos finales, necesarios para el crecimiento de las cadenas durante la polimerización, disminuyendo así la densidad de puntos de crecimiento de la cadena en las muestras con altos contenidos de LDH.³⁵ La disminución de la densidad de estos puntos de crecimiento debería disminuir por tanto la T_g .

En cuanto al pico correspondiente a la temperatura de fusión o reblandecimiento, está directamente relacionado con la cantidad de fase cristalina. Es decir, T_m está determinada por las interacciones entre macromoléculas próximas, y además depende de la flexibilidad de la cadena; por lo tanto, los factores que le afectan son los mismos que para T_g . Los valores de T_m varían de 216 °C para el PET puro a 245 °C para el nanocomposite con un 2 % de LDH. Estos resultados sugieren que pequeñas cantidades de LDH aumentan el grado de cristalización del polímero, la fase inorgánica que actúa como agente de nucleación provocando una mejor cristalización, según estudios llevados a cabo por Cho y Paul.³⁶ Este comportamiento también ha

sido observado por Desharun y col.³⁷ para nanocomposites de Al_2O_3 y polietileno de baja densidad (LLDPE).

En cuanto a la temperatura de descomposición, presenta el mismo comportamiento que la temperatura de transición vítrea y la de fusión, aumentando la temperatura a la que se registra el pico exotérmico unos 40 °C al pasar el contenido en LDH del 0 al 2%. Este aumento se corresponde con el observado previamente mediante análisis termogravimétrico, corroborando que las láminas de LDH dispersas obstaculizan la difusión de compuestos volátiles y ayudan a la formación del residuo carbonoso después de la descomposición del polímero.³⁸

V.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

En este sistema se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para complementar las deficiencias que presenta la difracción de rayos X a la hora de determinar cualitativamente la distribución de las láminas en la matriz polimérica. La microscopía electrónica de transmisión permite entender de modo cualitativo la estructura interna, distribución espacial de varias fases y observar mediante visualización directa defectos en la estructura.³⁹ Esta técnica, junto con la difracción de rayos X, es esencial para evaluar la estructura de los nanocomposites.⁴⁰

En la Fig. V.7., se recogen las microfotografías de transmisión electrónica de algunas muestras representativas.

Las microfotografías corresponden al PET puro obtenido con radiación microondas (PETmw) (Fig. V.7a) y al nanocomposite 5-DS-PETmw (Fig. V.7b). En la fotografía del PET se puede observar un fase continua y amorfa del polímero; sin embargo, para la muestra con un 5 % de LDH se observan líneas oscuras, que indican la presencia de láminas de LDH dispersas de 1 nm de espesor, orientadas perpendicularmente a la dirección del observador. Esta microfotografía se corresponde con la típica de un nanocomposite en el que la fase dispersa es un sólido laminar y la estructura apilada se ha perdido casi totalmente en la matriz polimérica. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos previamente por PXRD, donde se observa la desaparición del pico correspondiente a la difracción d_{003} del LDH indicativo de una estructura totalmente exfoliada.

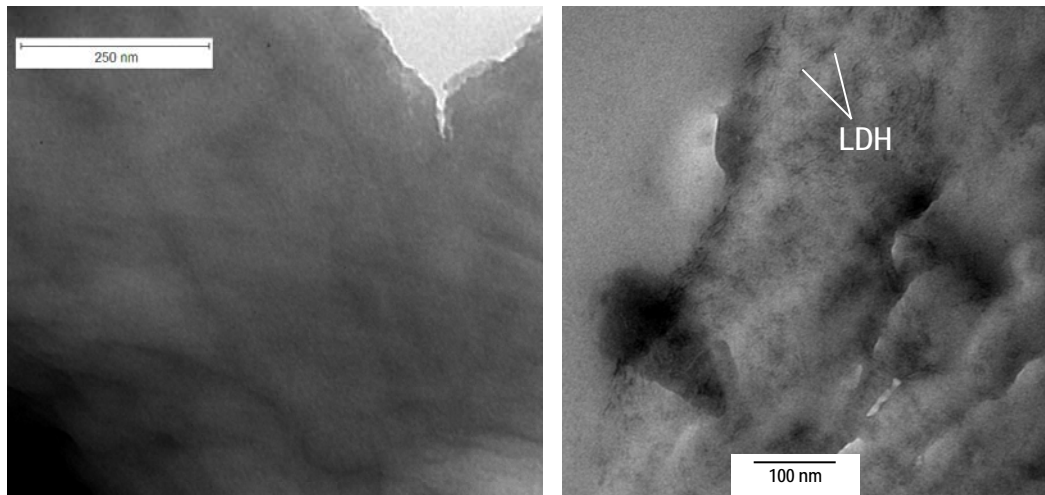


Figura V.7. Microfotografías TEM del PET puro y del nanocomposite con un 5% de LDH (5-DS-PETmw) obtenidos mediante radiación microondas.

V.4- Caracterización de nanocomposites Tf-LDH/PET.

V.4.1. Difracción de Rayos X

En la Fig. V.8 se recogen los difractogramas de los nanocomposites obtenidos a partir de compuestos tipo hidrotalcita intercaladas con tereftalato, utilizando porcentajes de LDH similares a los utilizados en el apartado anterior. Estos materiales han sido preparados tanto por el método convencional (izda.) como bajo radiación microondas (dcha.).

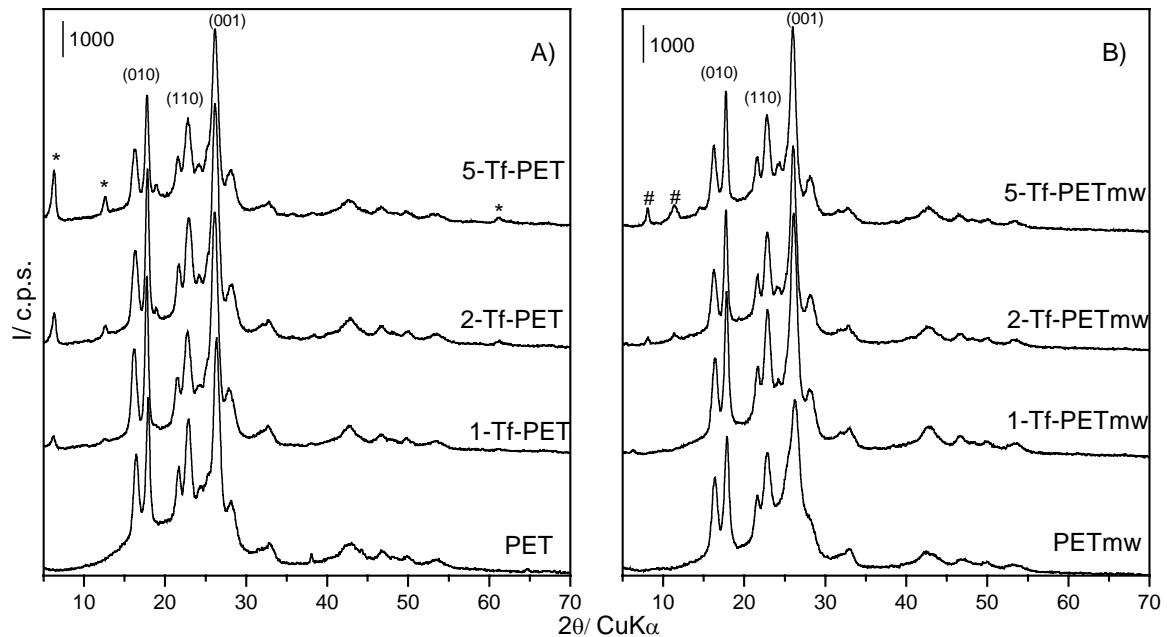


Figura V.8. Difractogramas de los diferentes nanocomposites LDH/ PET obtenidos mediante calefacción convencional (izquierda) y con radiación microondas (derecha). * Tf-LDH, # fase no identificada.

En los difractogramas se observan las difracciones características del PET, indicando que la polimerización ha tenido lugar. En todos los nanocomposites obtenidos mediante calentamiento convencional se observan los picos correspondientes a las difracciones (003) y (006) del LDH, y en alguno de ellos, los de mayor contenido en LDH (2 y 5 % en peso), también se observa el doblete alrededor de 60° correspondiente a las reflexiones no basales (110) y (113). Estos resultados indican la presencia de aglomerados de hidrotalcita en la matriz de PET. La intensidad de los picos correspondientes al LDH aumenta, como era de esperar, con el contenido del material laminar en la matriz de PET. Este resultado puede estar relacionado con la presencia del anillo aromático, hidrófobo, entre las láminas del compuesto tipo hidrotalcita, que

favorece el proceso de difusión del polímero en el espacio interlaminar, dando lugar a una estructura parcialmente exfoliada y parcialmente intercalada.⁴¹

Los nanocomposites obtenidos bajo radiación microondas presentan un comportamiento diferente. En la muestra con 1 % de carga de LDH no se detectan picos correspondientes al compuesto laminar; por lo tanto en esta muestra podemos confirmar que el compuesto laminar está totalmente exfoliado y bien disperso en la matriz polimérica. Es decir, la radiación microondas no solamente ayuda a mejorar y a reducir el tiempo del proceso de polimerización, como había sido observado previamente, sino que en este caso ayuda de algún modo a dispersar la hidrotalcita en la matriz de PET y probablemente a que penetren moléculas de PET en el espacio interlaminar de la misma. Al aumentar el contenido de LDH hasta un 2 % se registran dos nuevos picos a aproximadamente $2\theta=8.5$ y 11.4° . Estos nuevos picos pueden ser atribuidos a la existencia de una tercera fase del PET, la cual está parcialmente ordenada, es decir, estaría entre la fase amorfa y la fase cristalina.^{42,43}

Esta diferencia de comportamiento, en cuanto a la intercalación y dispersión del compuesto laminar, con las muestras obtenidas a partir de LDHs intercalados con dodecil sulfato, puede deberse, al contrario de lo esperado, a una menor interacción entre el tereftalato y la matriz de PET (consecuencia de una menor polaridad del tereftalato frente al dodecilsulfato),⁴⁴ aunque parece bastante o poco probable, o bien a que la menor longitud del tereftalato frente al dodecil sulfato impida en cierto modo la dispersión de algunas partículas de Tf-LDH.

V.4.2. Espectroscopia FTIR

Con objeto de analizar las diferencias observadas en los difractogramas de los nanocomposites obtenidos a partir de Tf-LDH con respecto a los obtenidos con compuestos tipo hidrotalcita modificados con dodecil sulfato, en la Fig. V.9 se recogen los espectros FTIR del nanocomposite con el 5% de cada LDH diferente obtenido mediante calentamiento convencional.

Se observa cómo en ambos espectros se registran las principales bandas atribuidas en el apartado anterior al polímero. Ambas muestras presentan las mismas bandas y con intensidades relativas también similares. Sin embargo, la muestra obtenida a partir de hidrotalcita intercalada con tereftalato, 5-Tf-PET, presenta alguna banda adicional debida a la presencia de

pequeñas cantidades de LDH sin deslaminar. Alrededor de 1573 cm^{-1} se registra una pequeña banda atribuida a la vibración antisimétrica de los grupos carboxilato del tereftalato presente en el espacio interlaminar del compuesto tipo hidrotalcita. Del mismo modo, a 1384 cm^{-1} se registra otra pequeña banda, esta vez debida a la vibración simétrica de los grupos carboxilato.⁴⁵ En la zona de bajo número de ondas ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) se observan otras tres bandas adicionales, una de ellas, alrededor de 844 cm^{-1} , debida a vibraciones del anillo aromático, y las otras dos (506 y 436 cm^{-1}) debidas a las vibraciones Mg, Al-O de las láminas tipo brucita del compuesto laminar.⁴⁶

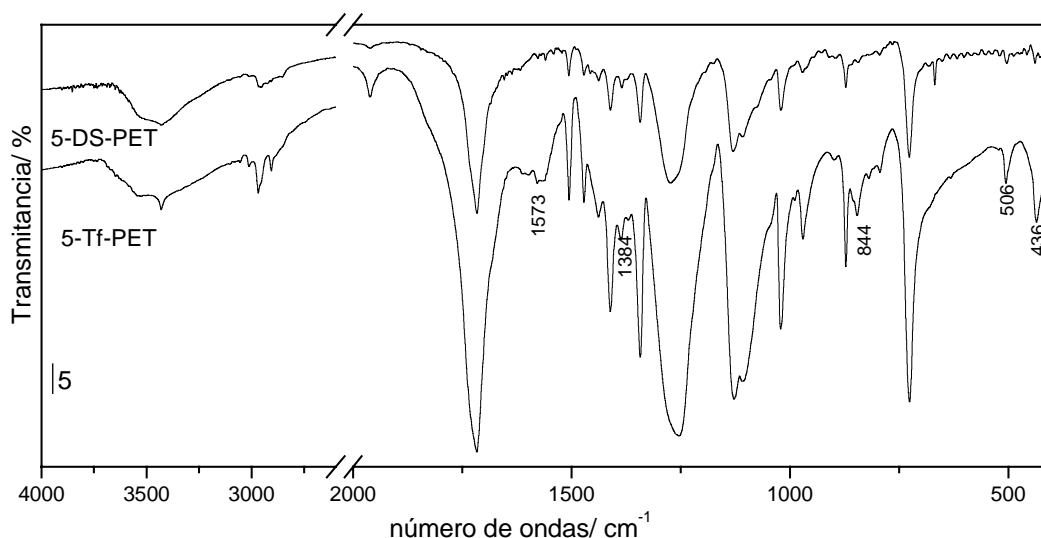


Figura V.9. Espectros FTIR de los nanocomposites con un 5 % de LDH obtenidos a partir de LDHs con distinto anión orgánico en el espacio interlaminar (DS-LDH y Tf-LDH) mediante calentamiento convencional.

De estos resultados podemos deducir que la polimerización ha tenido lugar, igual que ocurría en el sistema anterior, y que la presencia de agregados de LDH parece no influir de modo muy apreciable en este proceso.

Del mismo modo que para el sistema anterior, en la Fig. V.10. se recogen los espectros FTIR en el intervalo de $1080\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, con el fin de determinar cualitativamente los cambios conformacionales que tiene lugar en el PET al adicionar diferentes cantidades de Tf-LDH.

En este caso se observa que las bandas correspondientes al conformero *gauche* (bandas a 1050 y 890 cm^{-1}) apenas se modifican, indicando que en los nanocomposites obtenidos a partir de Tf-LDH, aunque la dispersión observada mediante difracción de rayos X sea considerablemente peor que en el caso de los nanocomposites obtenidos a partir de DS-

LDH, la adición de pequeñas cantidades de Tf-LDH no modifica el orden de corto alcance, relacionado en parte con la relación de conformero *trans* y *gauche*, de los materiales obtenidos.

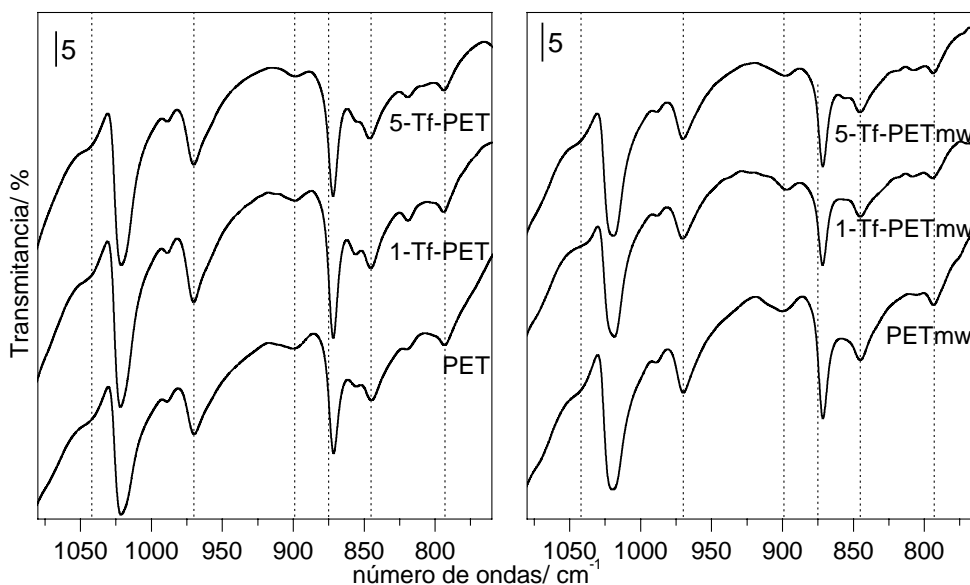


Figura V.10. Espectros FTIR del PET y de los nanocomposite 1-TF-PET y 5-TF-PET obtenidos mediante calentamiento convencional (izda) y calentamiento microondas (dcha) en el intervalo de 1080 a 760 cm^{-1}

V.4.3. Análisis térmicos

En la Fig V.11 se recogen las curvas de análisis termogravimétrico de algunos nanocomposites obtenidos a partir de LDHs modificados con tereftalato y obtenidos mediante calentamiento convencional y radiación microondas.

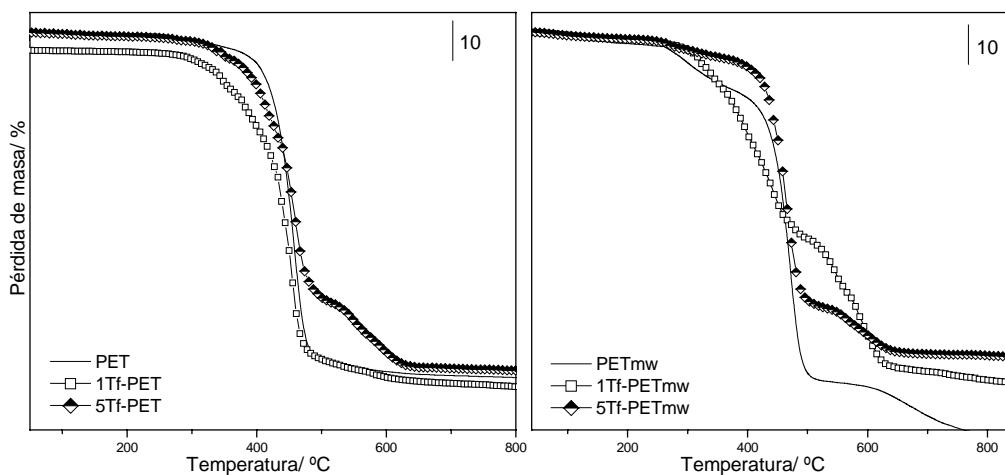


Figura V.11 Curvas termogravimétricas del PET y de los nanocomposites obtenidos mediante calefacción convencional (izda.) y con radiación microondas (dcha.).

Se observa que los nanocomposites obtenidos a partir de este LDH presentan algunas diferencias con respecto a los obtenidos a partir de DS-LDH.

En este caso los nanocomposites obtenidos mediante calefacción convencional no presentan ninguna mejora con respecto al PET puro cuando se calientan a temperaturas inferiores a 450 °C. Este comportamiento se debe posiblemente a la pronta degradación del tereftalato presente en el espacio interlaminar del LDH. Sin embargo, la muestra que contiene un 5% de Tf-LDH presenta un comportamiento diferente y una notable mejora cuando se ha perdido un 70 % de peso (a 450 °C, aproximadamente). En este punto presenta un pequeño *plateau*, que comienza a 450 °C y termina a aproximadamente 620 °C. Por lo tanto, esta muestra presenta un notable aumento de la temperatura a la cual se descompone totalmente el PET (mayor a 100 °C). Estos resultados sugieren que las cadenas de PET están protegidas por láminas de LDH, y que la pronta descomposición del tereftalato frente al PET facilita, de algún modo, el proceso de carbonización, mejorando por tanto su estabilidad frente al fuego.^{47,48}

En cuanto a las muestras obtenidas mediante radiación microondas, la muestra que contiene un 1% de Tf-LDH presenta un comportamiento similar al de la muestra preparada mediante calentamiento convencional con un 5% de Tf-LDH, aunque en este caso el *plateau* se observa cuando únicamente se ha perdido un 50 % de la masa inicial. La muestra obtenida con este método y que contiene un 5 % de Tf-LDH (5Tf-PETmw) presenta el mejor comportamiento térmico. Se obtiene una mayor estabilidad con respecto al PET puro tanto inicialmente, como a partir de 450 °C.

En la Fig. V.12 se compara la estabilidad térmica de los nanocomposites obtenidos a partir de LDHs modificados con dodecil sulfato y con tereftalato y obtenidos mediante calefacción convencional y microondas.

Podemos observar cómo a pesar de una menor dispersión del compuesto tipo hidrotalcita en la matriz polimérica, la estabilidad térmica a altas temperaturas de los nanocomposites obtenidos a partir de Tf-LDHs es superior a la de los nanocomposites obtenidos a partir de DS-LDHs. La cantidad de residuo carbonoso final es considerablemente superior en los nanocomposites obtenidos a partir de hidrotalcita modificada con tereftalato. Este comportamiento y mejora en las propiedades térmicas a altas temperaturas se debe a que la descomposición del tereftalato intercalado dentro del compuesto laminar comienza a una

temperatura considerablemente superior (550°C) que la descomposición del dodecil sulfato (300 °C).

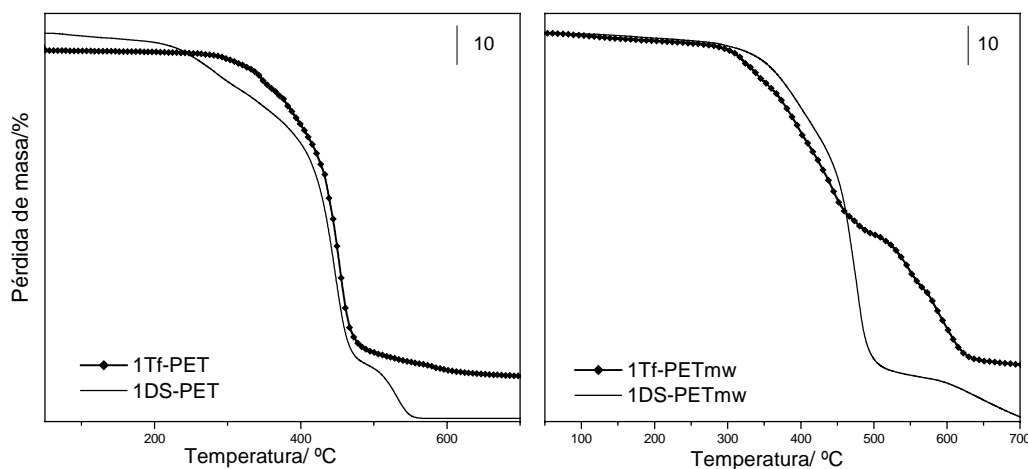


Figura V.12 Curvas termogravimétricas de los nanocomposites obtenidos a partir del 1% de DS-LDH y Tf-LDH mediante calefacción convencional (izda.) y con radiación microondas (dcha.).

En el capítulo anterior se observaba una mejora de las propiedades térmicas de los nanocomposites obtenidos a partir de compuestos tipo hidrotalcita intercalados con dodecil sulfato frente a los preparados a partir de LDHs modificados con adipato, y esta diferencia se atribuía principalmente a la diferencia de longitud de la cadena carbonada.⁴⁹ Sin embargo, no se descartaban factores tales como afinidad entre el polímero y el compuesto orgánico utilizado para modificar el LDH, diferencia de polaridad entre los diferentes surfactantes, etc..., de los cuales, teniendo en cuenta los resultados incluidos en la Fig. V.12, parece que la afinidad entre el polímero y el compuesto orgánico intercalado en el compuesto tipo hidrotalcita es el factor más influyente en la modificación de las propiedades térmicas. No tanto así en el grado de dispersión o exfoliación del compuesto laminar en la matriz polimérica, donde parece que el factor clave es la longitud de la cadena hidrocarbonada.

En la Fig V.13 se recogen las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) del PET y de algunos nanocomposites obtenidos mediante radiación microondas a partir de compuestos tipo hidrotalcita intercalados con terfeftalato.

Al igual que ocurría para las muestras obtenidas a partir de LDHs modificados con dodecil sulfato, las curvas DTA tanto del PET como de los nanocomposites presentan tres picos: dos endotérmicos y uno exotérmico. El primero de ellos va desde temperatura ambiente hasta unos 160 °C y en él se incluyen dos procesos, la transición vítrea (T_g) y la eliminación de agua fisiorbida. El segundo de ellos, que tiene lugar entre, aproximadamente 215 y 235 °C, corresponde a la fusión del polímero (T_m). Por último, el pico exotérmico, que en algún caso aparece desdoblado, tiene lugar entre 370-400 °C y es debido a la descomposición parcial del polímero.

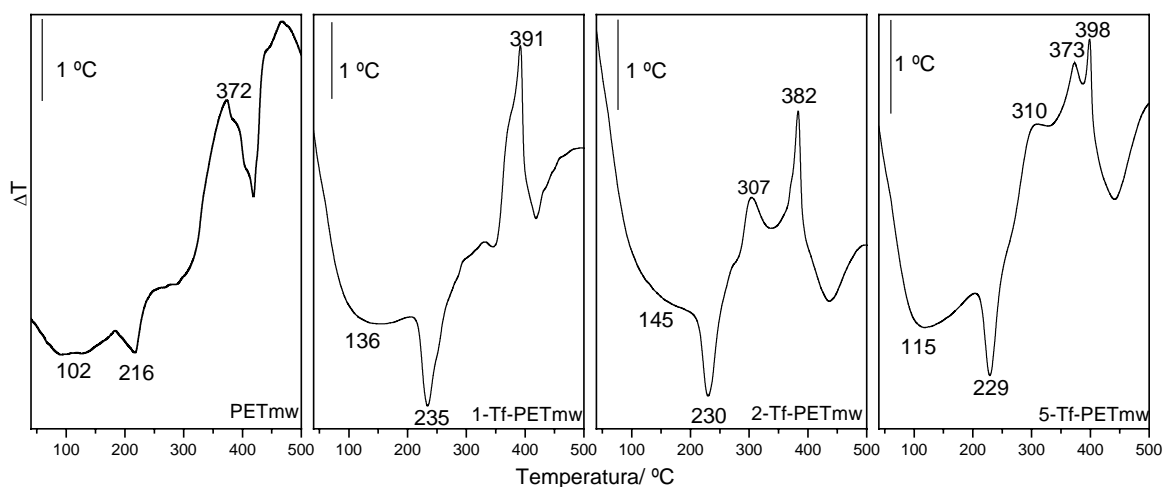


Figura V.13. Curvas de análisis térmico diferencial del PET y de algunos de los nanocomposites obtenidos a partir de Tf-LDH mediante radiación microondas.

El máximo del pico correspondiente a la T_g aumenta de 102 a 136 y 145 °C al incrementar el contenido de LDH del 0 al 1 y 2%, respectivamente. Este aumento, como se comentó anteriormente, se atribuye al efecto de la pequeña cantidad dispersa de láminas de LDH en la matriz polimérica y a la mejora de la interacción entre el polímero y el compuesto inorgánico. Hay que destacar que este aumento de la T_g es más acusado en las muestras obtenidas a partir de Tf-LDH que en las obtenidas a partir de compuestos tipo hidrotalcita modificados con dodecil sulfato. Este aumento en la T_g se cree que es debido a una dispersión heterogénea del compuesto tipo hidrotalcita en la matriz de PET, donde la movilidad de las cadenas del polímero está restringida al estar parcialmente intercaladas dentro de las láminas del compuesto laminar.¹²

Al aumentar el contenido de LDH del 2 al 5 %, se observa el efecto opuesto, es decir, el máximo del pico endotérmico donde está incluida la transición vítrea, disminuye de 145 a 115 °C.

Esta disminución proviene de un exceso de pequeños aglomerados que bloquean grupos finales, necesarios para el crecimiento de las cadenas durante la polimerización, disminuyendo así la densidad de puntos de crecimiento de la cadena con altos contenidos de LDH.

En cuanto al pico correspondiente a la fusión o reblandecimiento, directamente relacionado con la cantidad de fase cristalina, presenta el mismo comportamiento que la temperatura de transición vítrea. Se registra alrededor de 216 °C para el PET puro, y aumenta hasta los 235 y 230 °C al añadir un 1 y 2% de Tf-LDH, respectivamente. En este caso, al contrario de lo esperado, la dispersión heterogénea del LDH, y por tanto el aumento del número de sitios de nucleación, no incrementa la temperatura de fusión tanto como era de esperar. El aumento de la temperatura de fusión en los nanocomposites Tf-LDH/PET es ligeramente inferior.

En cuanto a la temperatura de descomposición, presenta el mismo comportamiento que la temperatura de transición vítrea y la de fusión, aumentando la temperatura a la que se registra el pico exotérmico unos 20 °C al pasar de un contenido en LDH del 0 al 1%. Este aumento se corresponde con el observado previamente mediante análisis termogravimétrico, corroborando que las láminas de LDH dispersas obstaculizan la difusión de compuestos volátiles y ayudan a la formación del residuo carbonoso después de la descomposición del polímero.

V.5. Bibliografía

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate
- [2] Besnoin, J.-M., Lei, G.D., Choi, K.Y., *AIChE Journal* **35** (1989) 1445.
- [3] Köpnick, H., Schmidt, M., Brüggling, W., Rüter, J., Kaminsky, W. en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc (2000).
- [4] Lu, X.F., Nay, J.N., *Polymer* **42** (2001) 9432.
- [5] Banj, H.J., Lee, K.J., Lee, K.H., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **38** (2000) 2625.
- [6] Sánchez Mora, J.J., Tesis Doctoral *Comportamiento térmico y mecánico del poli(etilén tereftalato) modificado con resinas fenólicas basadas en bisfenol-A*. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (2003)
- [7] Loyens, W., Groeninckx, G., *Polymer* **43** (2002) 5679.
- [8] Chen, X., Li, C., Shao, W., Du, H. L., Burnell-Gray, J.S., *J. Appl. Polym. Sci.* **105** (2007) 1490.
- [9] Göschel, U., Deutscher, K., Abetz, V., *Polymer* **37** (1996) 1.
- [10] Lee, W.D., Im, S.S., Lim, H.-M., Kim, K.-J., *Polymer* **47** (2006) 1364.
- [11] Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., Hu, G.-H., Pessan, L.A., *J. Polym. Sci. B* **45** (2007) 3084.
- [12] Chang, J.H., Mun, M.K., Lee, I.C., *J. Appl. Polym. Sci.* **98** (2005) 2009.
- [13] Feldmann, C., Metzmacher, C., *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2603.
- [14] Tu, W.X., Liu, H.F., *Chem. Mater.* **12** (2000) 564.
- [15] Chen, D., Tang, K., Shen, G., Sheng, J., Fang, Z., Liu, X., Zheng, H., Qian, Y., *Mater. Chem. Phys.* **82** (2003) 206.
- [16] Tobin M.C., *J. Phys. Chem.* **61**(1957)1392.
- [17] Domenech, S.C., Severgnini, V.L.S., Pinheiro, E.A., Avila, A.O.V., Borges, N.G., Lima, E., Drago, V., Soldi, V., *Polym. Degrad. Stab.* **88** (2005) 461.
- [18] Bellamy, L. J. en *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York (1962), pp 174.
- [19] Sammon, C., Yarwood, J., Everall, N, *Polym. Degrad. Stab.* **67** (2000) 149.
- [20] Cho, D.C., Yu, W.R., Youk, J.H., Yoo, J.H., *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 3562.
- [21] Wu, G., Yoshida, T., Cuculo, J.A., *Polymer* **39** (1998) 6473.
- [22] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Paul, D.R., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5** (2005) 1574.
- [23] Du, L., Qu, B., Zhang, M., *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 497.
- [24] Sammon, C.; Yarwood, J.; Everall, N. *Polym Degrad Stab.* **67** (2000) 149.
- [25] Oriakhi, C. O., Farr, I. V., Lerner, M. M., *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 103.
- [26] Costache, M.C., Heidecker, M.J., Manias, E., Wilkie, A., *Polym. Adv. Technol.* **17** (2006) 764.

- [27] Ye, L., Ding, P., Zhang, M., Qu, B., *J. Appl. Polym. Sci.* **107** (2008) 3694.
- [28] Lee, W.D., Im, S.S., *J. Polym. Sci. B* **45** (2007) 28.
- [29] Du, L., Qu, B., Meng, Y., Zhu, Q., *Comp. Sci. Technol.* **66** (2005) 913.
- [30] Benítez, R., Fuentes, A., Lozano, K., *J. Mater. Process. Technol.* **190** (2007) 324.
- [31] Wang, T., Liu, J., *J. Electron. Manuf.* **10** (2000) 181.
- [32] Ke, B., *J. Appl. Polym. Sci.* **6** (2003) 624.
- [33] Utracki, L. A., Sepehr, M., Boccaleri, E., *Polym. Adv. Technol.* **18** (2007) 1.
- [34] Agag, T., Koga, T., Takeichi, T., *Polymer* **42** (2001) 3399.
- [35] Kornmann, X., Berglund, L. A., Sterte, J., Giannelis, E. P., *Polym. Eng. Sci.* **38** (1998) 1351.
- [36] Cho, J. P., Paul, D. R., *Polymer* **42** (2001) 1083.
- [37] Desharun, C., Jongsomjit, B., Praserttham, P., *Catal. Comm.* **9** (2008) 522.
- [38] Chang, J.H., Kim, S.J., Joo, Y.L., Im, S., *Polymer* **45** (2004) 919.
- [39] Yalcin, B., Cakmak, M., *Polymer* **45** (2004) 6623.
- [40] Morgan, A. B., Gilman, J.W., *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2003) 1329.
- [41] Calcagno, C.I.W., Mariani, C.M., Teixeira, S.R., Mauler, R.S., *Polymer* **48** (2007) 966.
- [42] Youssefi, M., Morshed, M., Kish, M.H., *J. Appl. Polym. Sci.* **106** (2007) 2073.
- [43] Rastogi, R., Welinga, W. P., Rastogi, S., Schick, C., Meijer, H.E.H., *J. Polym. Sci. B* **42** (2004) 2092.
- [44] Gurmendi, U., Eguiazabal, J.I., Nazabal, J., *Macromol. Mater. Eng.* **292** (2007) 169.
- [45] Prevot, V., Forano, C., Besse, J.P., *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 3.
- [46] Klopogge, J.T., Frost, R.L., en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V. (ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York (2001) Cap. 5, pp. 139.
- [47] Kulla, T., Achara, H., Srivastava, S.K., Bhowmick, A.K., *J. Appl. Polym. Sci.* **108** (2008) 1329.
- [48] Chen, W., Feng, L., Qu, B., *J. Chem. Mater.* **16** (2004) 368.
- [49] Fomes, T.D., Yoon, P.J., Hunter, D.L., Keskkula, H., Paul, D.R., *Polymer* **43** (2002) 5915.

VI.-NANOCOMPOSITES
LDH-RESINA UP

VI.1. Introducción

Las Resinas Poliéster son una variedad de líquidos de diferentes viscosidades compuestos por una mezcla de:

- un poliéster insaturado producto de la condensación lineal de un diácido (maleico, ftálico, adípico) con un dialcohol (propilenglicol, etilenglicol, neopentilglicol).
- un monómero insaturado (generalmente estireno).

Estas resinas se conservan en estado líquido durante muchos meses, especialmente si son almacenadas en lugares frescos, pudiéndose prolongar su estabilidad por la adición de inhibidores de polimerización (usualmente hidroquinona).

El endurecimiento de la resina por polimerización es consecuencia de la unión de las cadenas lineales obtenidas por condensación del diácido con el dialcohol a través de las moléculas de monómero insaturado, proceso llamado *reticulación*, que se produce en la polimerización final, Fig.VI.1. El proceso de *curado* o *reticulación* del poliéster insaturado es muy complejo, ya que pueden ocurrir varias reacciones a la vez. En la primera etapa (*iniciación*) se generan radicales libres. En la *propagación* o etapa de polimerización estos radicales pueden reaccionar con el estireno o el poliéster. Las cadenas del polímero crecen y se anclan unas con otras siguiendo tres procesos de reacción diferentes: estireno-poliéster, estireno-estireno y poliéster-poliéster, dependiendo de las condiciones específicas de curado.¹

El proceso de iniciación puede llevarse a cabo de dos maneras distintas: por medio de una catálisis térmica o por un proceso de catálisis inducida químicamente. Ambos métodos dan como resultado un proceso de polimerización a través de radicales libres.² En la catálisis térmica, el material es sometido a temperatura elevada, de forma que, directamente o con ayuda de un iniciador, se inicia y se desencadena el proceso de reticulación. En la catálisis química, el sistema catalítico está formado por un catalizador y un acelerante. Como catalizador, se utilizan peróxidos orgánicos, como por ejemplo el peróxido de metiletilcetona (MEK), y otras sustancias que, al descomponerse, generan radicales libres, los cuales reaccionan con el poliéster y el estireno. El acelerante es una sustancia reductora que descompone al catalizador, incluso a baja temperatura, por ejemplo naftenato de cobalto.³

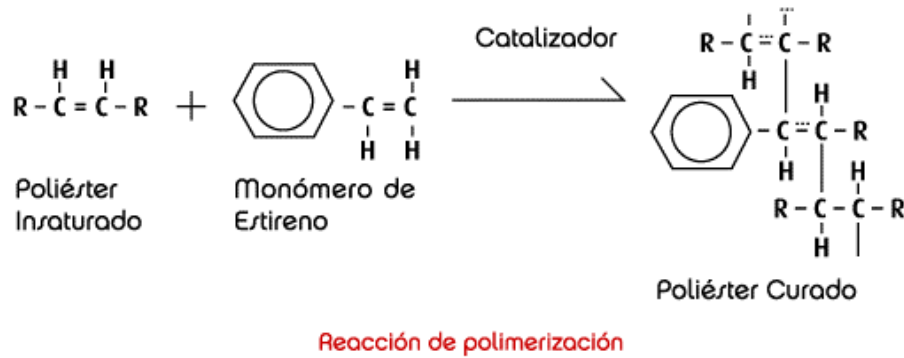


Figura VI.1. Esquema de la reacción de polimerización del poliéster insaturado

La resina poliéster endurecida por polimerización es un sólido, generalmente transparente, de propiedades mecánicas y químicas muy diversas dependiendo de las materias primas utilizadas, pero cuya aplicación se ve muy limitada por su poca resistencia a la tracción y al impacto. Para eliminar este inconveniente la resina poliéster se refuerza usualmente con fibra de vidrio y el conjunto presenta unas propiedades mecánicas excelentes.

Las propiedades físicas que posee la resina hacen que sea un material cada día más utilizado. Las fibras proporcionan más dureza o más flexibilidad, mejor resistencia a la intemperie, al agua o a diversos corrosivos. Todo esto sitúa a la resina como un material para infinitos desarrollos y múltiples usos.

VI.2.-Preparación de los nanocomposites LDH/UP.

Del mismo modo que en los dos sistemas descritos en los capítulos anteriores, se utilizó como refuerzo para el polímero un compuesto laminar tipo hidrotalcita modificado orgánicamente. En este caso, se utilizaron LDHs modificados con diferentes compuestos orgánicos, tales como dodecil sulfato, lactato, dodecil becen sulfato, adipato o 2-metil- 2- propen- 1- sulfonato. Sin embargo, una vez caracterizados química, mecánica y térmicamente los diferentes nanocomposites, se observó que los mejores resultados se obtenían con LDHs intercalados con adipato y 2-metil- 2- propen- 1- sulfonato. Por lo tanto, en este capítulo se estudiarán los nanocomposties obtenidos a partir de estos dos tipos de LDHs.

El procedimiento para la obtención de los nanocomposites basados en resina de poliéster insaturado, que es un polímero termoestable, es diferente al utilizado en la preparación de los sistemas anteriores, basados en polímeros termoplásticos.

La resina de poliéster insaturado (UP) se mezcló con la cantidad de LDH adecuada (1 y 5 % en peso) mediante agitación manual durante 10 min debido a la elevada viscosidad de la resina. Después la mezcla se trató con ultrasonidos durante 30 min, con el fin de mejorar la dispersión del LDH en la resina. Siguiendo el mismo procedimiento se preparó un blanco de resina pura, es decir, con el 0% en peso de LDH, para ser usado como referencia.

A continuación se adicionó el acelerante, octoato de cobalto, y el catalizador, peróxido de metiletilcetona, y se dejaron a temperatura ambiente durante 1 hora para que el proceso de curado tuviera lugar. Por último, las muestras se sometieron a un proceso de post curado en una estufa durante 3 horas a 80 °C al aire.

Las muestras obtenidas se nombraron como UP para el polímero puro y x-Y-UP para los diferentes nanocomposites, donde *x* es el porcentaje en peso de LDH añadido (1 ó 5), e *Y* indica el tipo de LDH adicionado, A cuando esta intercalado con adipato, y S cuando el anión interlamilar es el 2-metil- 2- propen- 1- sulfonato. A modo de resumen, en la Tabla VI.1 se incluye la denominación de las muestras.

Tabla VI.1. Resumen de todas las muestras preparadas en este capítulo

LDH utilizado	% LDH	MUESTRA
A-LDH	0	UP
	1	1-A-UP
	5	5-A-UP
S-LDH	0	UP
	1	1-S-UP
	5	5-S-UP

En este caso, debido a que únicamente se prepararon dos nanocomposites, 1 y 5 % en peso, con cada compuesto tipo hidrotalcita, la caracterización de todos los sólidos obtenidos se resumirá en un único punto. Por otro lado, en este capítulo habrá dos puntos adicionales que se refieren al estudio de las propiedades mecánicas y comportamiento frente al fuego de estos materiales. Estos dos últimos estudios se han realizado en colaboración con el Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) de Porto (Portugal).

VI.3.-Caracterización de los nanocomposites LDH/UP.

VI.3.1. Difracción de Rayos X

Del mismo modo que para los dos sistemas anteriores, se utilizó la Difracción de rayos X para determinar el espaciado basal del compuesto laminar antes y después de ser incorporado a la matriz polimérica, lo que proporciona información sobre el grado de dispersión y exfoliación presente en el nanocomposite. En la Fig. VI.2 se recogen los difractogramas del LDH de partida, del poliéster insaturado (UP) y de los diferentes nanocomposites LDH/UP.

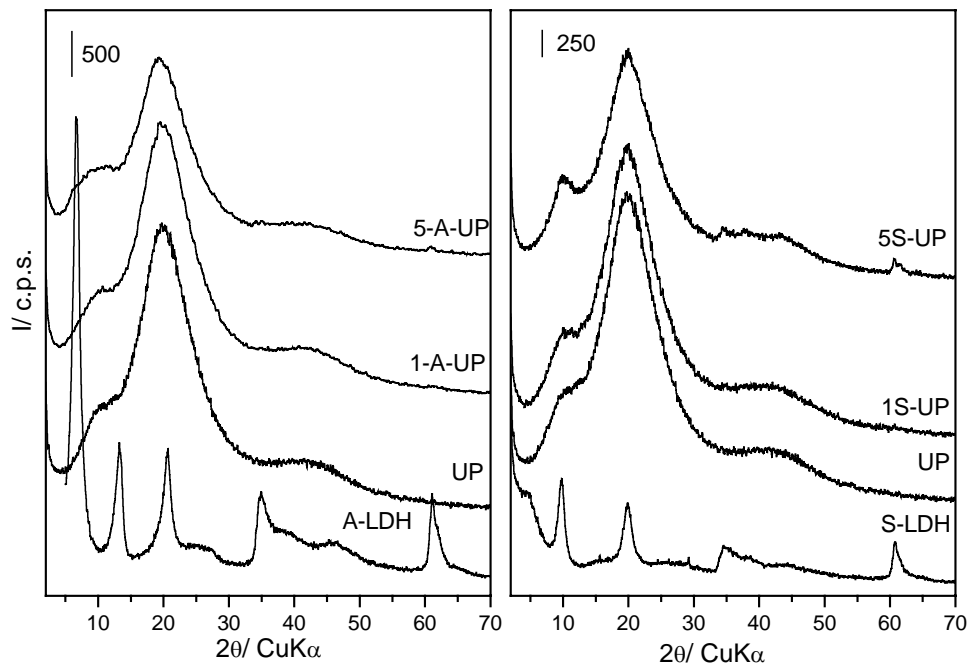


Figura VI.2. Difractogramas del LDH modificado con adipato (izda.) y con 2-metil 2-propen 1-sulfonato (dcha), junto con el de la resina de poliéster insaturado y de sus respectivos nanocomposites.

En ambas series, se observa que el nanocomposite que contiene un 1% en peso de LDH no presenta el pico correspondiente a la difracción basal d_{003} del correspondiente sólido laminar ($d_{003} = 13.8 \text{ \AA}$, $2\theta = 6.6^\circ$ para A-LDH y $d_{003} = 9 \text{ \AA}$, $2\theta = 9.8^\circ$ para S-LDH). Este comportamiento indica una buena dispersión del material inorgánico en la matriz polimérica,⁴ además de la posible penetración de moléculas de UP entre las láminas del LDH y la consiguiente exfoliación del mismo, debido a una mejor compatibilidad entre las láminas del compuesto tipo hidrotalcita y el poliéster o el estireno presente en la resina. Según Wang y col.,⁵ la exfoliación de los compuestos laminares dentro de la matriz polimérica se consigue cuando la velocidad de

polimerización fuera del espacio interlaminar es similar a la velocidad de polimerización dentro de la interlámina del compuesto tipo hidrotalcita.

En los difractogramas del nanocomposite con un 5 % de LDH se registra para ambos sistemas, un pico muy ancho y débil en la posición correspondiente a la difracción d_{003} . En este caso, la anchura y baja intensidad del pico son características de una estructura muy desordenada;⁶ se puede deducir que el LDH ha sido parcialmente intercalado y parcialmente exfoliado, quedando pequeños aglomerados de LDH característicos de un composite convencional. En los difractogramas de estas muestras también se registra un pico alrededor de $2\theta=60^\circ$, que se asigna a la difracción d_{110} del compuesto laminar, lo que indica que la estructura laminar se mantiene dentro de la matriz de poliéster. Hay que destacar que tanto este pico como el correspondiente a la difracción basal d_{003} son considerablemente más intensos para la muestra obtenida a partir del LDH modificado con 2-metil-2-propen-1-sulfonato, 5-S-UP, que para la obtenida a partir de A-LDH, 5-A-UP. Este comportamiento se atribuye al mayor tamaño del adipato frente al 2-metil-2-propen-1-sulfonato, lo que hace que el primero sea más adecuado para la intercalación de la resina UP, debido a que la interacción atractiva entre las láminas del compuesto tipo hidrotalcita es más débil en el caso del compuesto intercalado con adipato.^{7,8}

Debido a la imposibilidad de obtener microfotografías de TEM para las muestras de este sistema, y que una simple inspección visual proporciona una idea sobre el grado de dispersión del LDH en la matriz de UP, en la Fig. VI.3 se recogen las fotografías realizadas a fragmentos de probetas de los diferentes materiales preparados.

En ellas se observa cómo tras la adición de un 1% de A-LDH, éste se dispersa totalmente en la matriz polimérica, produciendo un ligero cambio de color del polímero puro. Un aumento de la cantidad de A-LDH desde un 1 hasta un 5 % da lugar a pequeños agregados de LDH dentro de la matriz polimérica. Estos resultados estarían en concordancia con los obtenidos mediante PXR, pues el difractograma de la muestra 5-A-UP presenta en picos correspondientes al LDH.

Sin embargo, en el caso de los nanocomposites preparados a partir de S-LDH, aunque mediante PXR la muestra 1-S-UP no presenta ningún pico correspondiente al LDH, en las fotografías se observa la presencia de gran cantidad de agregados de partículas de LDH independientemente de la cantidad de compuesto laminar añadida.

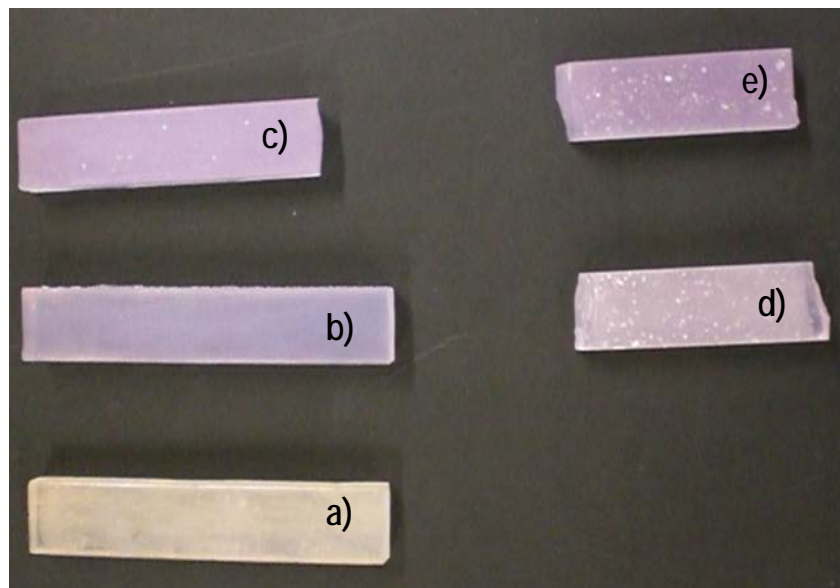


Figura VI. 3. Fotografías de las diferentes muestras obtenidas, a) UP, b) 1-A-UP, c) 5-A-UP, d) 1-S-UP y e) 5-S-UP.

VI.3.2. Espectroscopia FTIR

En este caso, del mismo modo que en los capítulos anteriores, la espectroscopia FT-IR se utilizó para confirmar que el proceso de curado había tenido lugar, así como para determinar si la cantidad o la naturaleza del anión orgánico intercalado en el LDH influye en este proceso. En la Fig. VI. 4 se recogen los espectros FTIR de la resina de poliéster, UP, después del proceso de curado y de los nanocomposites 1-A-UP y 1-S-UP.

Todos los espectros son similares y presentan las bandas características y previamente atribuidas al poliéster insaturado.^{9,10} En ellos se registra una banda muy ancha e intensa alrededor de 3500 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión de grupos hidroxilo.¹¹ Esta banda es mucho más intensa en los nanocomposites que en el polímero puro, debido a la presencia de grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita y quizá la presencia de una pequeña cantidad de moléculas de agua adsorbidas en la superficie de los materiales. En ningún caso se registra la pequeña banda alrededor de 1636 cm^{-1} atribuida a la deformación de los grupos OH de moléculas de agua, posiblemente por estar solapada con la banda a 1724 cm^{-1} , o por un contenido mínimo de agua por el elevado carácter hidrófobo de los compuestos.

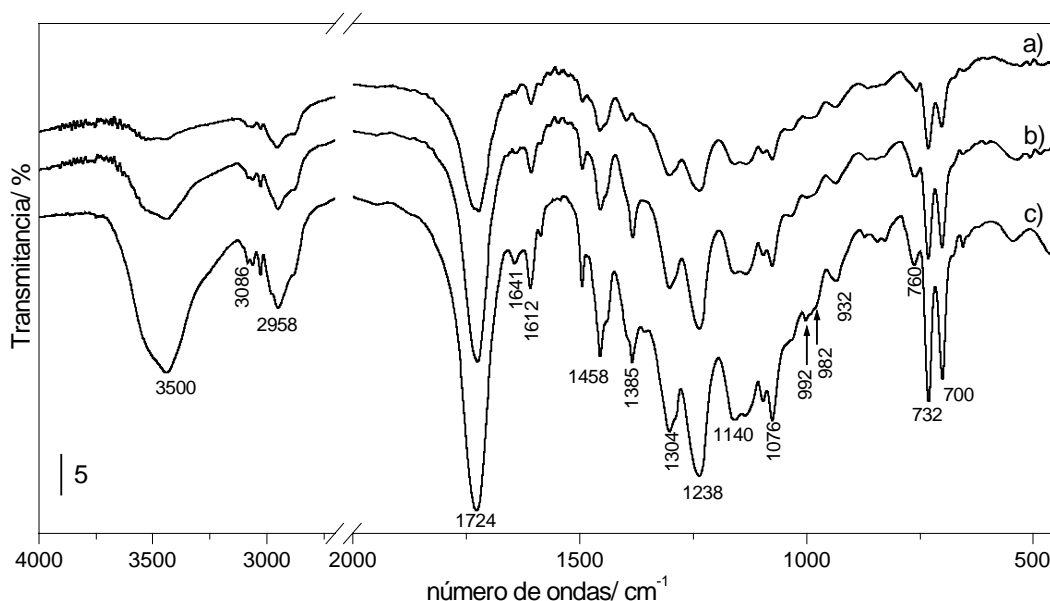


Figura VI.4. Espectros FTIR de a) el poliéster insaturado puro y de los nanocomposites b) 1-A-UP y c) 1-S-UP.

A 3086 y 2958 cm^{-1} se registran las bandas debidas a las vibraciones de los enlaces C-H aromático y alifático, provenientes tanto de la resina de poliéster insaturado, como, en el caso de los nanocomposites, de las moléculas orgánicas intercaladas en el espacio interlaminar del compuesto tipo hidrotalcita. La banda característica del grupo éster del UP debida a la vibración de enlace C=O se registra alrededor de 1724 cm^{-1} . Las bandas debidas a los dobles enlaces C=C de las cadenas de poliéster se registran a 1641 y a 982 cm^{-1} ,¹² mientras que las bandas debidas a los dobles enlaces C=C del poliestireno se recogen a 1612 , 992 y 760 cm^{-1} . En los espectros de todas las muestras también se recogen bandas a 1238 cm^{-1} , correspondiente a la vibración debida al los grupos C(O)-O, y a 932 cm^{-1} , atribuida a la vibración O-CH₂. En cuanto a las bandas correspondientes al anillo aromático, se registra un grupo de pequeñas bandas entre 1580 y 1400 cm^{-1} provenientes del esqueleto aromático, y a aproximadamente 850 cm^{-1} se registra una banda correspondiente a la deformación de grupos C-H del anillo aromático.¹¹

Una vez asignadas las bandas más características en los espectros de la Fig. VI.4, y debido a que la espectroscopia IR es una técnica muy útil a la hora de caracterizar la naturaleza y semi-cuantificar los enlaces implicados en la formación de diferentes especies moleculares, se estudiará la evolución de algunas bandas características del poliestireno y del poliéster que darán información acerca del proceso de curado.¹⁰ Para realizar este estudio todos los espectros fueron normalizados, utilizando el pico que se registra a 1724 cm^{-1} como patrón interno. En la Fig. VI.5 se recogen los espectros FTIR en el intervalo de 1800 - 650 cm^{-1} de todas las muestras estudiadas en este capítulo.

El pico a 1642 cm^{-1} indica el grado de conversión de los enlaces C=C en la cadena de UP, mientras que el registrado a 914 cm^{-1} es indicativo del grado de conversión del estireno presente en la resina. Se observa que estos picos son casi indetectables en el UP puro, mientras que en los nanocomposites se desarrollan y se hacen más intensos al ir aumentando el contenido de LDH. El comportamiento de ambos picos sigue la misma tendencia, indicando que tiene lugar la copolimerización entre el poliestireno y el poliéster.¹³ Hay que destacar que en los nanocomposites no ha tenido lugar la conversión total del estireno ni del éster, indicando que el LDH dificulta, de algún modo, el proceso de polimerización, siendo más acusado este impedimento en las muestras obtenidas a partir del LDH intercalado con 2-metil-2-propen-1-sulfonato.

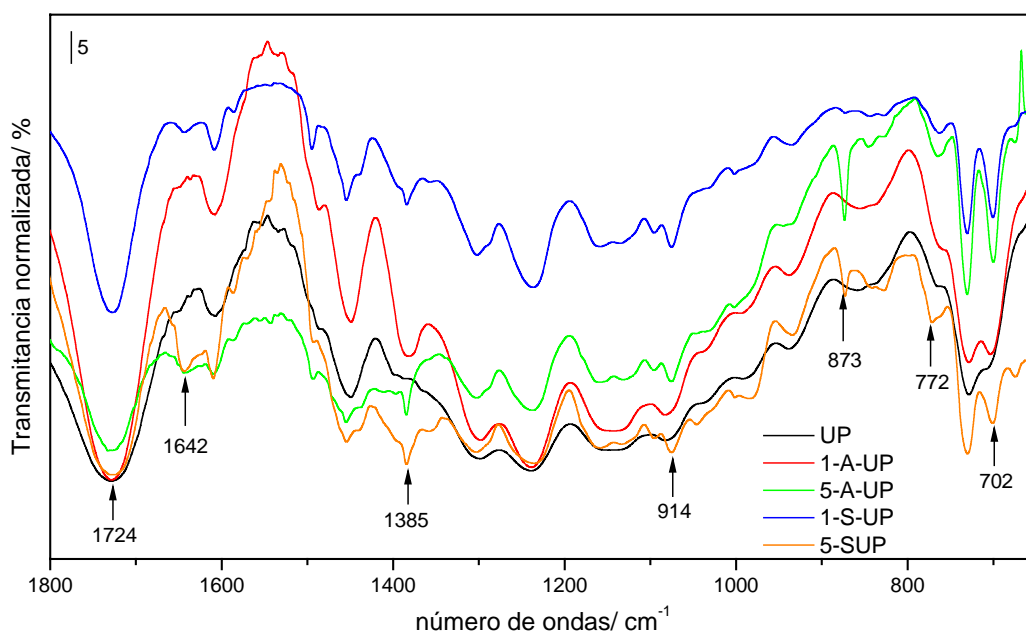


Figura VI.5. Espectros FTIR del el poliéster insaturado puro y de todos los nanocomposites en el intervalo de $1800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

En la Fig. VI.5 también se señalan otras bandas que se desarrollan o hacen más intensas con la adición del LDH, unas debidas al monómero del estireno (bandas a 772 y 702 cm^{-1}) y otras (bandas a 1385 y 873 cm^{-1}) que han sido observadas previamente en la resina antes de someterla al proceso de curado,¹⁴ confirmando que el LDH dificulta, de algún modo, el proceso de polimerización.

VI.3.3. Análisis térmicos

Las curvas de análisis termogravimétrico para la resina UP y los nanocomposites LDH/UP se muestran en la Fig. VI.6.

En ambas series, se observa una mayor estabilidad térmica de los nanocomposites frente al polímero puro. Este comportamiento se atribuye al impedimento de las láminas de LDH a la difusión de oxígeno y de los compuestos volátiles a través de los materiales nanocompuestos.¹⁵ Sin embargo, dependiendo del anión intercalado en el LDH utilizado se observa un comportamiento bastante diferente.

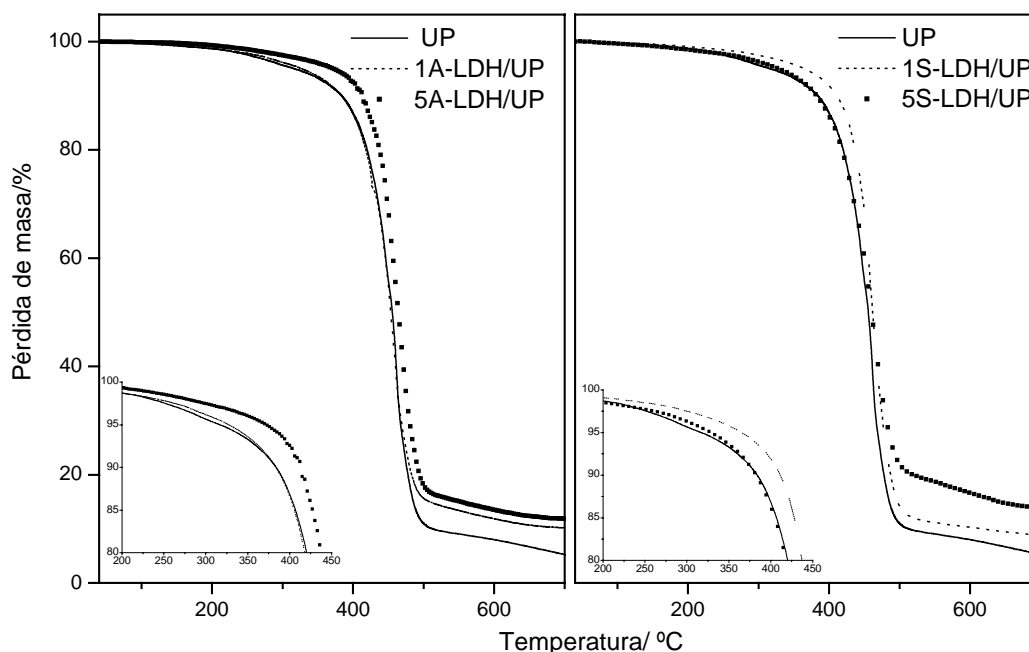


Figura VI.6. Curvas termogravimétricas de la resina UP y de los nanocomposites con A-LDH (izda.) y S-LDH (dcha.).

Para estudiar la mejora en la estabilidad térmica y la diferencia de comportamiento entre ambos sistemas, se tomó como punto de referencia la temperatura a la cual ha tenido lugar el 20 % de pérdida de masa, $T_{0.2}$.

En el caso de los nanocomposites obtenidos a partir de LDHs modificados con adipato, este valor se incrementa desde 420 °C para la resina pura a 438 °C para el nanocomposite con un 5% de LDH, sin observarse una mejora apreciable para la muestra que contiene un 1% de A-LDH, 1-A-UP, con respecto al polímero puro. Sin embargo, cuando el LDH se modifica con 2-

metil 2-propen 1-sulfonato, la adición de sólo 1% de este compuesto laminar aumenta el valor de $T_{0.2}$ hasta 437 °C. En este último caso, el incremento en la cantidad de LDH del 1 al 5% provoca una disminución del valor de $T_{0.2}$, dejando un valor próximo al presentado por la resina pura. Este comportamiento ha sido previamente observado por varios autores; tanto Qiu y col.¹⁶ como Paul y col.¹⁷ lo atribuyen a la formación de pequeños tactoides y a que la exfoliación total del LDH no tiene lugar dentro de la matriz polimérica, es decir, con alto contenido de relleno (no necesariamente tiene que ser el mismo para LDHs diferentes) la exfoliación completa es cada vez más difícil por falta de espacio en la matriz polimérica.

Por otro lado, hay que destacar el aumento de la cantidad de residuo generado por todos los nanocomposites con respecto al polímero puro, indicando que el LDH ayuda a la formación del residuo carbonoso, evitándose parcialmente la eliminación de los compuestos volátiles generados por la matriz polimérica.

Del mismo modo que para los sistemas anteriores, el análisis térmico diferencial se utilizó en este sistema para determinar la temperatura de fusión y cristalización, así como las temperaturas de transición vítrea (T_g) y de descomposición del polímero.

En la Fig. VI.7 se recogen las curvas DTA del polímero puro y de los diferentes nanocomposites obtenidos para este sistema. Hay que destacar que, al contrario de lo que ocurría para las muestras descritas en los dos capítulos anteriores, para la mayoría de las muestras no se registran los picos endotérmicos atribuidos a la T_g y a la fusión, solamente la muestra que contiene un 5 % de 2-metil 2-propen 1-sulfonato presenta dos pequeños hombros a 135 y 207 °C, que se deben probablemente a la deshidratación y al colapso de la estructura laminar dispersa en la matriz polimérica.

Entre 325 y 650 °C, todas las muestras presentan una curva DTA bastante compleja. Se observa un grupo de varios picos exotérmicos con algún pico endotérmico al final. El grupo de picos exotérmicos se atribuye a la degradación de la resina UP en varios pasos.¹⁸ Por otro lado, el pico endotérmico que se registra después del grupo de picos exotérmicos se atribuye a la unión o anclaje de nuevos grupos resultantes de la escisión de la cadena principal.¹⁹ Por último, se registra un nuevo pico exotérmico debido a la degradación total del polímero.

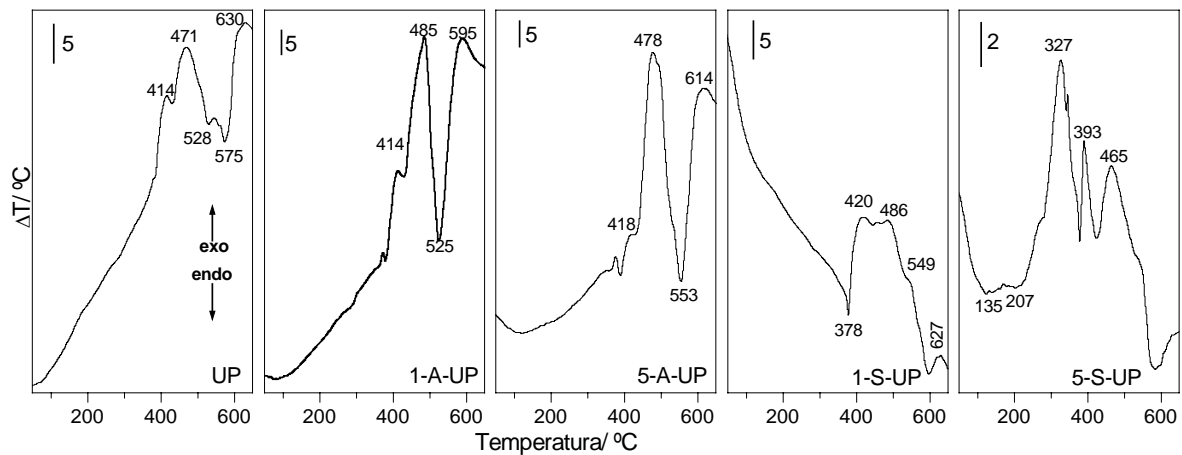


Figura VI.7. Curvas de análisis térmico diferencial para el polímero puro y cada uno de los nanocomposites preparados.

Hay que destacar que la temperatura a la que ocurren los primeros procesos de degradación es superior en los nanocomposites obtenidos a partir del LDH intercalado con adipato, independientemente de la carga adicionada, que en el polímero puro. En el caso de los nanocomposites obtenidos a partir del compuesto tipo hidrotalcita modificado con 2-metil 2-propen 1-sulfonato, los procesos de degradación comienzan a una temperatura inferior que en el caso del polímero puro; sin embargo, en la muestra que contiene un 1% en peso de este sólido laminar estos procesos de degradación ocurren en un intervalo de temperatura mayor y con menor intensidad, indicando que el proceso de combustión en este material es más lento que en el resto de sólidos obtenidos.

VI.4 Ensayos de tracción y análisis termomecánicos.

El ensayo de tracción de un material consiste en someter una probeta normalizada de dicho material a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. En el ensayo se mide la deformación (alargamiento) de la probeta entre dos puntos fijos de la misma a medida que se incrementa la carga aplicada, y se representa gráficamente en función de la tensión (carga aplicada dividida por la sección de la probeta).

En las Figuras VI.8 y VI.9 se muestran las curvas de tensión-deformación obtenidas para la resina UP y los nanocomposites (A-UP y S-UP). En estas figuras se observa que el UP puro presenta una mayor fuerza de tensión que los nanocomposites preparados. Por otro lado, los nanocomposites presentan una fuerza de tensión similar entre ellos.

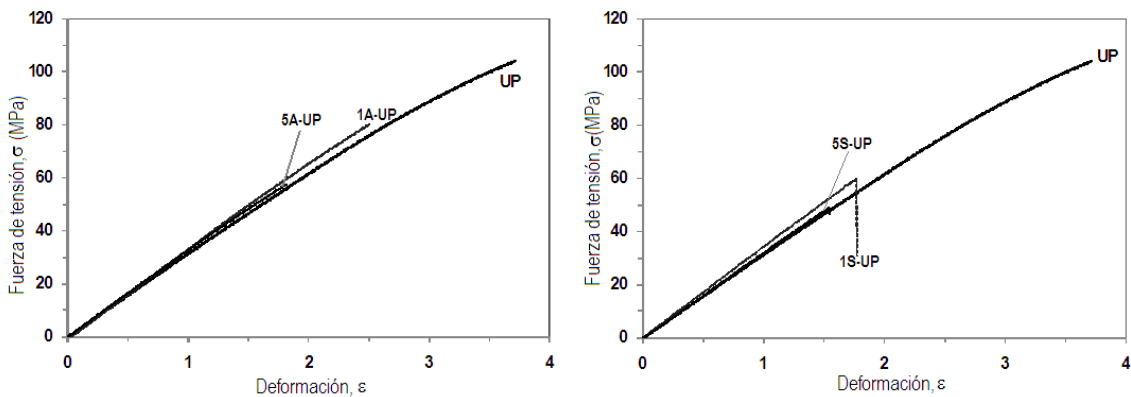


Figura VI.8. Curvas tensión- deformación para el polímero puro y para los nanocomposites obtenidos a partir de A-LDH (izda.) y S-LDH (dcha.).

A partir de las curvas de tensión-deformación se determinó la resistencia a la tracción y modulo de flexión del polímero puro y de todos los nanocomposites obtenidos, Fig. VI.9.

La resistencia a la tracción es la máxima tensión alcanzada en la curva de tensión-deformación.²⁰ Se puede observar cómo todos los nanocomposites presentan ligeramente una menor resistencia a la tracción que el polímero puro, Fig. VI. 9 (izda.). Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de defectos estructurales generados por la introducción del LDH, debidos probablemente a una baja interacción entre el compuesto laminar y la matriz polimérica. Hay que destacar que las muestras obtenidas a partir del compuesto tipo hidrotalcita intercalado con adipato presentan una mayor resistencia a la tracción que las obtenidas a partir de LDH modificados con 2-metil 2-propen 1-sulfonato. Estos resultados están de acuerdo con los

observados mediante PXRD y en la fotografía de la Fig.VI.3, donde se observa una mejor dispersión dentro de la matriz polimérica del LDH intercalado con adipato, generándose, por tanto, menos defectos estructurales dentro del polímero. Por tanto, los compuestos tipo hidrotalcita actúan como acumuladores de tensión y tienden a disminuir la resistencia del material para contenidos de LDH altos, tendencia previamente observada para otros nanocomposites arcilla/UP.^{21,22}

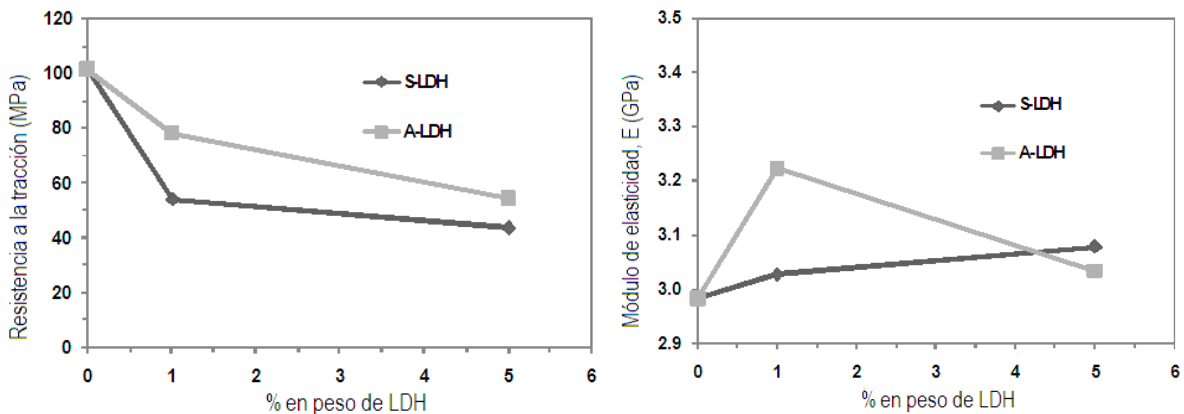


Figura VI.9. Gráficas de resistencia a la tracción (izda.) y módulo de elasticidad, E (dcha.) del UP y de los nanocomposites obtenidos.

El módulo de elasticidad, también denominado módulo de Young, E, es la pendiente de la curva de tensión-deformación en su región elástica. Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica de tensión-deformación en la zona de equilibrio indica que se requieren grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Se dice entonces que el material tiene un módulo de elasticidad alto. El módulo de elasticidad, es por tanto, una medida de la rigidez del material, considerando como rigidez la capacidad de un sólido o elemento estructural para soportar esfuerzos sin dar lugar a grandes deformaciones o desplazamientos. En la Fig. VI. 9 (dcha) se observa que la mayoría de los materiales estudiados presentan un módulo de elasticidad similar; únicamente la muestra 1-A-UP presenta un valor considerablemente superior, indicando que este material soporta mayores esfuerzos, debido probablemente a una mejor dispersión e interacción de la arcilla con la matriz polimérica.

El análisis termomecánico dinámico se ha empleado para determinar la variación de las propiedades dinamomecánicas de los nanocompuestos obtenidos en este capítulo, especialmente la temperatura de transición vítrea, determinada mediante DTA, y el módulo de

almacenamiento. La temperatura de todas las transiciones se define a partir de la curva $\tan \delta$ (factor de pérdida o desfase). El factor de pérdida o $\tan \delta$, también denominado amortiguamiento, es un parámetro que evalúa la razón entre el módulo de disipación (E'') y el módulo de almacenamiento (E'). Este pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida de la estructura polimérica; por tanto, pueden moverse grupos pequeños y segmentos de la cadena. Este movimiento ocurre a bajas temperaturas, en torno a la temperatura de transición vítrea, T_g .

En las Fig. VI.10 y en la Fig. VI.11 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento (E') y de $\tan \delta$ de las diferentes muestras estudiadas en este Capítulo. Se observan diferentes comportamientos para cada muestra, indicando que no todas las muestras presentan la misma rigidez, ni la misma textura.

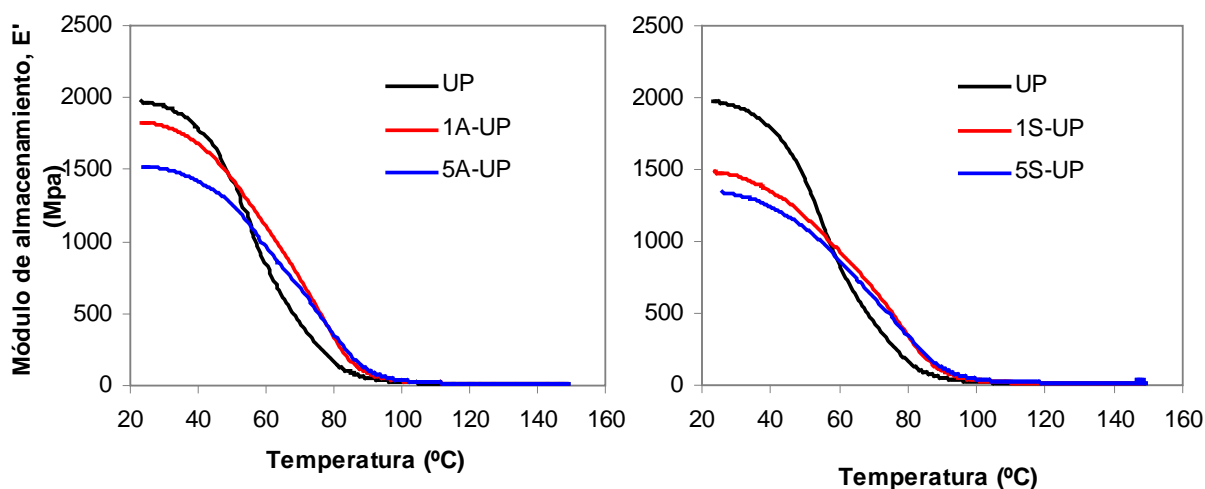


Figura VI.10. Curvas del módulo de almacenamiento (E') para el UP y los nanocomposites obtenidos a partir de A-LDH (izda.) y S-LDH (dcha.).

En la Fig. VI.10 se observa que los nanocomposites LDH/UP, independientemente del anión orgánico intercalado en el espacio interlaminar del LDH, presentan una mayor flexibilidad que el polímero puro a temperatura ambiente y son más rígidos a temperaturas superiores. Por otro lado, la Fig. VI.11 muestra cómo el pico de $\tan \delta$ se desplaza a mayores valores de temperatura para todos los nanocomposites obtenidos. El máximo de esta curva puede tomarse como la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, la altura de este pico está relacionada con la movilidad molecular y, al contrario de lo previamente observado por otros autores,^{23,24} la intercalación de moléculas de polímero entre las láminas del compuesto tipo hidrotalcita no parece disminuir apreciablemente la movilidad molecular en los nanocomposites obtenidos;

únicamente en la muestra 5-S-UP disminuye apreciablemente la altura del pico, indicando que más que la penetración del polímero entre las láminas del LDH, la presencia de tactoides o aglomerados del compuesto impide la movilidad del polímero.

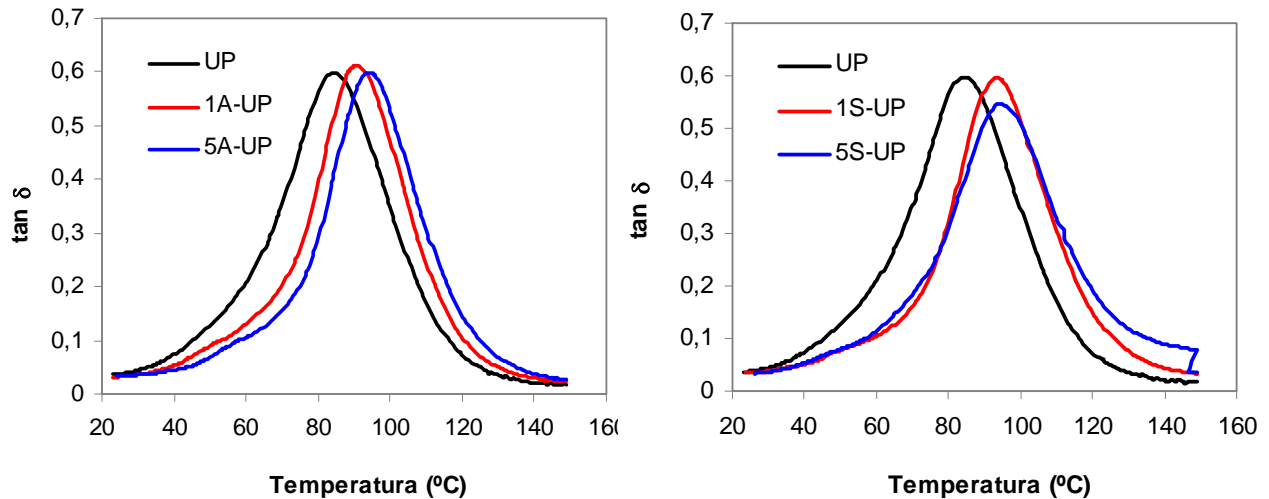


Figura VI. 11. Curvas de $\tan \delta$ para el UP y los nanocomposites obtenidos a partir de A-LDH (izda) y S-LDH (dcha).

En la Fig. VI.12 se recogen los valores de T_g para cada muestra preparada. Se observa que todos los nanocompuestos presentan una mayor T_g que el UP puro. En el caso de los nanocompuestos obtenidos a partir de S-LDH, este parámetro apenas se modifica al incrementar el contenido en LDH del 1 al 5%. Sin embargo, en el caso de los materiales preparados a partir de A-LDH, al incrementar el contenido de compuesto tipo hidrotalcita del 1 al 5%, la T_g experimenta un aumento considerable, pasando de 90 a casi 95 °C.

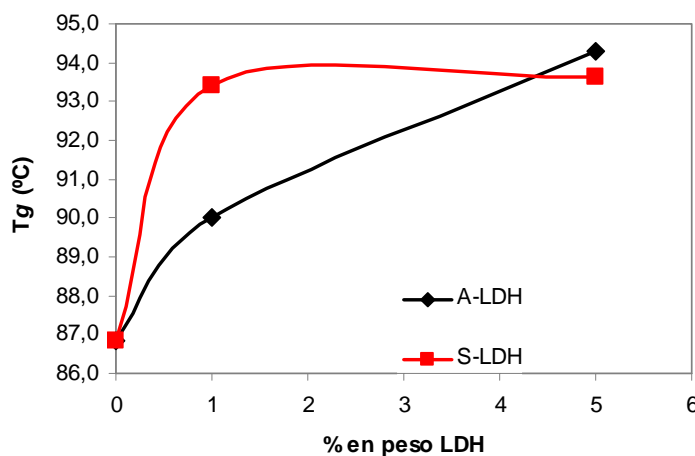


Figura VI.12. Temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero puro y de los diferentes nanocomposites determinada a partir de la $\tan \delta$.

Como se explicó en el Capítulo V este aumento en la T_g puede ser atribuido a dos factores. El primero de ellos, el efecto de la pequeña cantidad de láminas de LDH dispersa en la matriz polimérica.⁷ El segundo factor es la interacción de las cadenas de polímero intercaladas en el espacio interlaminar del LDH. Las partículas nanométricas de LDH restringen el movimiento de las cadenas poliméricas en las zonas cercanas a la interfase orgánica-inorgánica. Este es un efecto típico de la introducción de un sólido laminar en una matriz orgánica.²⁵

VI.5 Ensayos de fuego

El calorímetro cónico ha sido ampliamente utilizado en la evaluación del proceso de inflamación de los polímeros. La técnica, como se explicó en el Capítulo II, es particularmente útil para medir la tasa de liberación de calor (HRR), el calor total liberado (THR), la temperatura de ignición (TTI), la emisión de humos (SEA - área específica de extinción) y el promedio de CO y CO₂ liberados, que representan los parámetros más importantes para determinar el comportamiento frente al fuego.^{26,27}

Cuando un material se quema genera calor, calentando y quemando materiales adicionales.²⁸ El material se descompone dando lugar a una mezcla de gases inflamables. La determinación de la velocidad de liberación de calor de un material frente al fuego es un parámetro importante que determina el inicio de la ignición y el tiempo de combustión del material. La emisión de gases tóxicos y humo son algunos de los efectos secundarios de este proceso, los cuales crecen al aumentar la liberación de calor y la velocidad de extensión del fuego. Más del 50% de las víctimas de un fuego son por causa de la inhalación de humo o gases tóxicos; por lo tanto, el control y la reducción de estos dos últimos parámetros es esencial desde el punto de vista de la supervivencia.

Los datos de los ensayos de comportamiento frente al fuego realizados en un calorímetro cónico para el UP puro y los diferentes nanocomposites se recogen en la Tabla VI.2. Los resultados recogidos son la media de dos ensayos realizados para cada muestra.

En la Tabla se observa que, bajo las condiciones utilizadas en el calorímetro cónico y con un flujo de calor de 50 kW/m², el UP comienza a arder a los 38 s y se quema totalmente pasados 620 s, dando lugar a un pico de velocidad de liberación de calor de 720 kW/m² y una emisión de humo medio de 919 m²/Kg. Se observa que el tiempo de ignición permanece casi inalterado al añadir un 1 % de LDH, independientemente del anión orgánico intercalado en el espacio interlamilar, y disminuye ligeramente en las muestras obtenidas a partir de las muestras con un 5% en peso de LDH.

Por otro lado, hay que destacar que la mayoría de nanocomposites genera un residuo de mayor peso que el residuo generado por la resina pura, siendo destacable el obtenido a partir del nanocomposite 1-A-UP (donde la cantidad de residuo generada es 2.5 veces superior a la del

UP puro), indicando un aumento en la estabilidad de la estructura. Cuando se quema un nanocomposite, donde el LDH está bien disperso, se obtiene una nanoestructura intercalada de óxidos metálicos mixtos (provenientes de la degradación térmica del LDH) y carbón.²⁹ Esta estructura carbonosa se genera en la superficie del material durante el proceso de quemado, ralentizando la pérdida de masa y la velocidad de descomposición.³⁰

Tabla VI.2. Resultados del calorímetro cónico para la resina UP pura y para cada uno de los nanocomposites.

Muestra	Espesor (mm)	Peso (g)	Peso del residuo (%)	TI (s)	PHRR (kW/m ²)	TTP (s)	THR (kJ)	SEAm (m ² /kg)
UP	4.5	49	4	38	720	155	989	919
1-A-UP	4.8	51	10	35	382	140	900	859
5-A-UP	4.7	52	6	29	561	140	1006	933
1-S-UP	4.6	48	4	37	686	140	966	871
5-S-UP	4.5	50	6	29	486	175	940	732

TI: tiempo de ignición, PHRR: pico de velocidad de liberación de calor, TTP: tipo de aparición del pico (PHRR), THR: calor total liberado, SEA: área de extinción de humos.

En cuanto a los datos de velocidad de liberación de calor (PHRR) y la cantidad de humos emitidos, la adición de LDH a la matriz polimérica provoca una disminución de ambos parámetros. El PHRR se reduce entre el 47 % para la muestra 1-A-UP y el 5 % para la muestra 1-S-UP. La reducción de este parámetro depende principalmente del tipo de anión orgánico intercalado en el compuesto tipo hidrotalcita y de la cantidad de LDH disperso en la matriz polimérica.³¹ En cuanto a la cantidad de humo emitido, sólo se observa una ligera disminución, siendo la muestra 1-A-UP la que menos humo genera (se reduce un 7% con respecto al polímero puro).

En la Fig. VI.13 se recogen las curvas de evolución de la velocidad de calor liberado (PHRR), el peso del residuo, y la emisión de humos (SEA) para las diferentes muestras.

Todas las curvas de PHRR muestran un primer pico que indica el comienzo del proceso de quemado. Independientemente del tipo y cantidad de LDH añadido, el máximo del pico de velocidad de calor liberado disminuye, indicando que los nanocomposites obtenidos se queman con menor intensidad y en algunos casos, 1-A-UP y 5-S-UP, necesitan tiempos mayores para quemarse completamente. Por otro lado, hay que destacar que para los nanocomposites que presentan un mayor tiempo de quemado no aumenta la cantidad de humo emitida, Tabla VI.2.

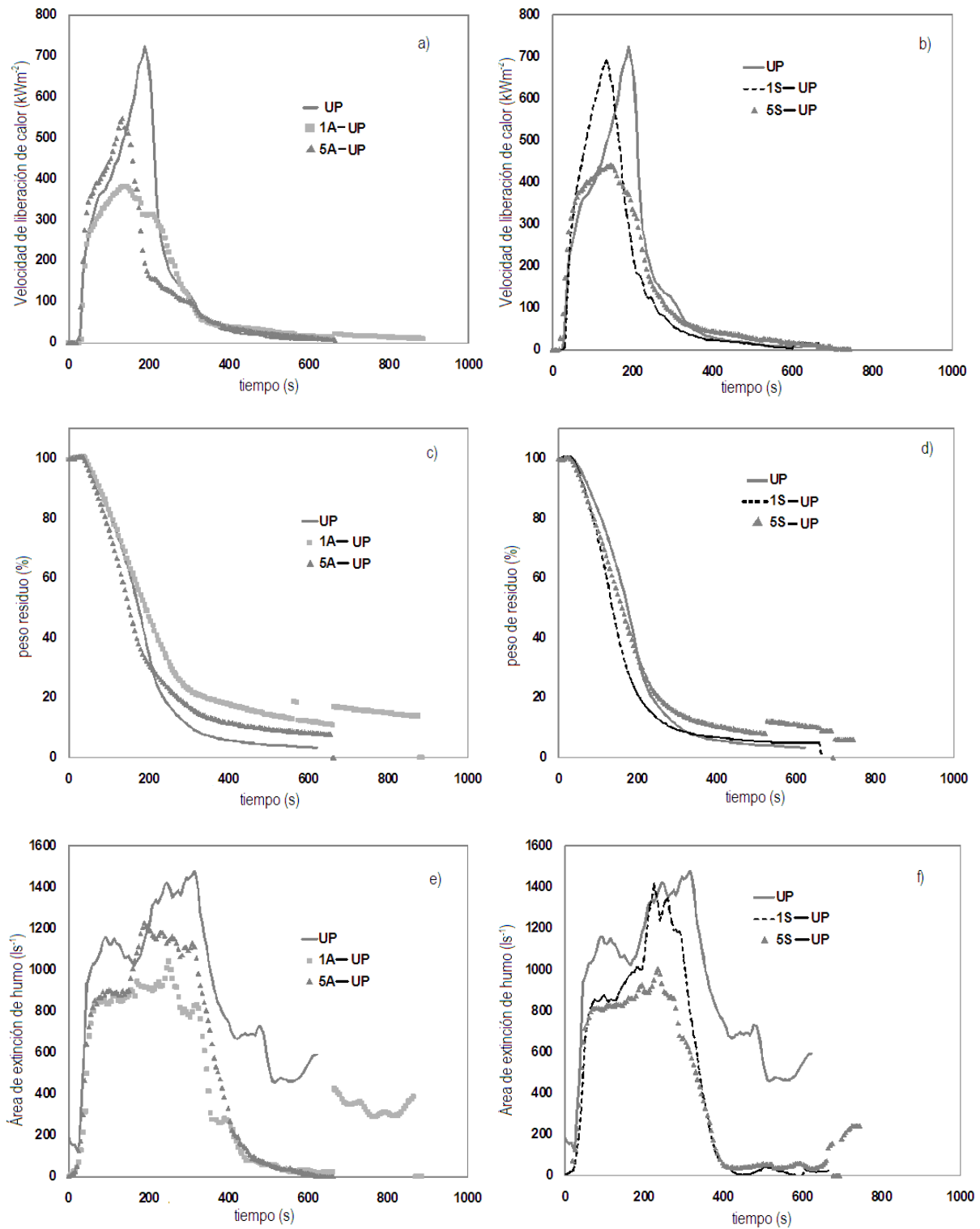


Figura VI.13. Curvas de la evolución de a) y b) pico de velocidad de calor liberado (PHRR), c) y d) peso del residuo e) y f) área de extinción de humos (SEA).

Como se comentó anteriormente, la intensidad y velocidad con las que se generan humos en un incendio son factores claves para la supervivencia en un fuego.³² El área de

extinción de humo (SEA) representa la relación entre la cantidad de componentes volátiles en la muestra y la emisión de humos. Así en la Fig. VI.13 (e y f) se observa que la resina conteniendo LDH, es decir los nanocomposites, liberan menor cantidad de humo que el polímero puro. Estos resultados son totalmente contrarios a los observados por Nazaré y col.,³³ quienes encuentran un incremento de la cantidad de humo liberado al incorporar arcillas tipo montmorillonita a la resina de poliéster insaturado. Por lo tanto, parece que los compuestos tipo hidrotalcita son más eficaces, formando una estructura tipo barrera que evita la evolución de los compuestos volátiles, que las arcillas convencionales.

El estudio de la reacción al fuego, utilizando un calorímetro cónico, sugiere una reducción de la inflamación de la resina UP del 46 y 32 % al incorporar un 1% en peso de A-LDH y un 5% en peso de S-LDH, respectivamente. Las curvas de pérdida de peso muestran un aumento de la formación del carbón con las diferentes cargas probadas.

Los datos del calorímetro cónico junto con los obtenidos por PXRD sugieren que la mejora de las propiedades de inflamabilidad no siempre depende de la formación de una estructura bien exfoliada o dispersa. El aumento de dichas propiedades puede estar relacionado con el anclaje térmico o físico de las láminas de arcilla y las cadenas de polímero o a la adsorción físico-química de los productos volátiles de degradación en el compuesto tipo hidrotalcita, la cual depende de la modificación orgánica del LDH.³³

VI.6. Bibliografía

- [1] Jacobs, P.M., Jones, F.R., *Polymer* 33 (1992) 1418.
- [2] Tollens, F.R., Lee, L.J., *Polymer* 34 (1993) 29.
- [3] Smith, W.F., *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw Hill (2004) Cap. 7, pp 200.
- [4] Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E.J., Giannelis, E.P., *Chem. Mater.* 8 (1996) 2628.
- [5] Wang, M.S., Pinnavaia, T.J., *Chem. Mater.* 6 (1994) 468.
- [6] Xu, L., Lee, L.J., *Polymer* 45 (2004) 7352.
- [7] Utracki, L.A., Sepehr, M., Boccarelli, E., *Polym. Advan. Technol.* 18 (2007) 1.
- [8] Fu, X-A., Qutubuddin, S., *Polym. Engin. Sci.* 44 (2004) 345.
- [9] Zhou, Y., Yang, X., Jia, D., *Polym. Int.* 56 (2007) 267.
- [10] Delahaye, N., Marais, S., Saiter, J.M., Metayer, M., *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 695.
- [11] Bellamy, L. J., *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York (1962), pp 174.
- [12] Mania, M.C., Larena, A., Ulagares de la Orden, M., Urreaga, J.M., *Macromol. Symp.* 94 (1995) 273.
- [13] Ramis, X., Salla, J.M., *J. Polym. Sci. B* 37 (1999) 751.
- [14] Pucić, I., Ranogajec, F., *Radiation Phys. Chem.* 67 (2003) 415.
- [15] Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazaro, M., Zammarano, M., *Polym. Degrad. Stab.* 74 (2001) 457.
- [16] Qiu, L., Chen, W., Qu, B., *Polymer* 47 (2006) 922.
- [17] Paul, M.-A., Alexandre, M., Degeé, P., Henrist, C., Rulmont, A. Dubois, P., *Polymer* 44 (2003) 433.
- [18] Agrawal, J. P., Sarwade, D.B., Makashir, P.S., Mahajan, R.R., Dendage, P.S., *Polym. Degrad. Stab.* 62 (1998) 9.
- [19] Parka, W.H., Lenzb, R.W., Goodwin, S., *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 287.
- [20] Askeland, D.R., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Paraninfo Thomson Learning. Madrid (2001).
- [21] Inceoglu, A.B., Yilmazer, U., *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 661.
- [22] Kornmann, X., Berglund, L.A., Sterte, J., Giannelis, E.P., *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1351.
- [23] Chozan, C.H., Alagar, M., Sharmila, R.J., Gnanasundaram, P., *J. Polym. Res.* 14 (2007) 319.
- [24] Ratna, D., Becker, O., Krishnamurthy, R., Simon, G.P., Varley, R.J., *Polymer* 44 (2003) 7449.
- [25] Agag, T, Koga, T., Takeichi, T., *Polymer* 42 (2001) 3399.

- [26] Brabauskas, V., *Fire Mater.* **8** (1984) 81.
- [27] Li, B., *Polym. Degrad. Stab.* **68** (2000) 197.
- [28] Manfredi, L.B., Rodríguez, E.S., Wlayka-Przybylak, M., Vázquez, A., *Polym. Degr. Stab.* **91** (2006) 255.
- [29] Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J.W., Meriani, S., *Polymer* **46** (2007) 9341.
- [30] Gilman, J. W., Kashiwagi, T., Harris, R. H., Lomakin, S. M., Lichtenhan, J. D., Bolf, A., Jones, P., en *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Malden, M.A., Ak-Malaika, S., Golovoy, A., Wilkie, C. A., (Eds). Blackwell Science Inc (1999) Cap.8.
- [31] Bartholmai, M., Schartel, B., *Polym. Adv. Technol.* **15** (2004)355.
- [32] Zhang, S., Horrocks, A.R., *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1517.
- [33] Nazaré, S., Kandola, B-K., Horrocs, A.R., *Polym. Advan. Technol.* **17** (2006) 249.

VII.-CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la preparación de nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos a partir de diferentes LDHs modificados orgánicamente. La elección de un LDH u otro dependió fundamentalmente del polímero utilizado; y la elección del polímero se basó fundamentalmente en la facilidad de sintetizar el mismo con los medios disponibles.

El trabajo ha sido estructurado de forma que comienza con la preparación, caracterización completa y optimización de los LDHs precursores, continuando con la preparación y caracterización estructural y térmica de los nanocomposites basados en polímeros termoplásticos, para finalizar con la obtención de híbridos de un polímero termoestable, caracterización estructural, térmica, mecánica y comportamiento frente al fuego de los mismos. Los resultados más relevantes se han descrito a lo largo de esta Memoria y pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

1.- La preparación de los diferentes hidróxidos dobles laminares (LDHs) modificados orgánicamente mediante el método de coprecipitación tuvo lugar exitosamente.

2.- El envejecimiento bajo radiación microondas de los sólidos obtenidos constituye un método sencillo y rápido para mejorar la cristalinidad de los materiales obtenidos, además de algunas otras propiedades relacionadas con el orden en el espacio interlaminar y en las láminas, homogeneidad de partícula, estabilidad térmica, etc.

3.- Respecto a la influencia del tiempo de tratamiento bajo radiación microondas sobre el tamaño de partícula de las muestras obtenidas, se ha observado que tiempos cortos de tratamiento con radiación microondas dan lugar a una curva de distribución de tamaño de partícula homogénea.

4.- El método de polimerización *in situ* resulta adecuado para la obtención de nanocomposites de PA6.6, tanto a partir de LDHs intercalados con adipato, como a partir de compuestos tipo hidrotalcita modificados con dodecil sulfato, obteniéndose, mayoritariamente en ambos casos, la fase α (fase más estable) de la PA6.6.

5.- La determinación de la estructura del nanocomposite (intercalada o exfoliada) se realizó a partir de los difractogramas de rayos X, en base a la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales correspondientes al LDH disperso en la matriz polimérica. Los resultados obtenidos, a partir de los dos LDHs diferentes utilizados, ponen de manifiesto que se ha conseguido una óptima dispersión del sólido laminar con porcentajes de LDH inferiores al 5%. En cualquier caso, parece que la inclusión de dodecil sulfato en el espacio interlaminar mejora la compatibilidad del compuesto inorgánico con la poliamida 6.6.

6.- La espectroscopia FTIR confirmó la polimerización de la sal de PA6.6. Además, esta técnica se utilizó para determinar cualitativamente el orden de corto alcance, indicando que la adición de LDH, independientemente del tipo adicionado, distorsiona ligeramente este orden.

7.- La longitud de la cadena alquílica presente en la región interlaminar del compuesto tipo hidrotalcita parece influir en la estabilidad térmica de los nanocomposites de PA6.6, observándose un mejor comportamiento térmico de las muestras preparadas a partir de DS-LDH con respecto a sus homólogas preparadas a partir de compuestos tipo hidrotalcita intercalados con adipato. Sin embargo, hay que destacar que son necesarios porcentajes de LDH inferiores al 1% para conseguir una mejora apreciable en la estabilidad térmica de la PA6.6, ya que cantidades superiores de LDH catalizan la descomposición de la cadena polimérica, debido a su pequeño contenido en agua y a su carácter básico.

8.- La técnica del haz focalizado de iones (FIB) proporciona un método sencillo y fiable para determinar la dispersión de partículas de A-LDH a escala nanométrica en la matriz de PA6.6. Además, hay que tener en cuenta que mientras que para preparar y obtener una fotografía de transmisión electrónica son aproximadamente necesarias 3 horas, en la toma de imágenes mediante FIB solamente se requiere media hora. Esta técnica demostró que existen diferentes grados de dispersión del LDH en la matriz polimérica, dependiendo de la cantidad de LDH adicionado.

9.- En el Capítulo V se describe la preparación de nanocomposites de LDH/PET, a partir de DS-LDHs y Tf-LDHs, por el método de polimerización *in situ* utilizando dos tipos de calentamiento (convencional y microondas). En todos los casos tuvo lugar la polimerización; además, la utilización de microondas permitió reducir considerablemente el tiempo de polimerización. Esta reducción del tiempo de polimerización es consecuencia del calentamiento

volumétrico proporcionado por la radiación microondas, mucho más eficiente que el calentamiento convencional, ya que está favorecido por la interacción con las microondas gracias a las propiedades dipolares del etilenglicol (EG).

10.- Los difractogramas de los nanocomposites preparados a partir de compuestos tipo hidrotalcita modificados con tereftalato muestran una menor intercalación y dispersión del compuesto laminar con respecto a las muestras obtenidas a partir de LDHs intercalados con dodecil sulfato. Este comportamiento se debe indudablemente a que la menor longitud del tereftalato frente al dodecil sulfato impide en cierto modo la dispersión de algunas partículas de Tf-LDH.

11.- Observando los difractogramas de los nanocomposites obtenidos a partir de Tf-LDH podemos concluir que la radiación microondas no solamente ayuda a mejorar y a reducir el tiempo del proceso de polimerización, sino que ayuda de algún modo a dispersar la hidrotalcita en la matriz de PET y probablemente a que penetren moléculas de PET en el espacio interlaminar de la misma. Sin embargo, un exceso de Tf-LDH (2 o 5 % en peso) y la calefacción microondas provocan la aparición de una tercera fase de PET.

12.- Los espectros FTIR de todos los nanocomposites presentan las bandas características del PET, confirmando de nuevo la polimerización. Además, gracias a la sensibilidad de la espectroscopia IR para detectar cambios conformacionales, un estudio detallado de diversas bandas características indica que la adición de LDH distorsiona ligeramente el orden de corto alcance de la matriz de PET.

13.- La estabilidad térmica de las muestras obtenidas a partir de Tf-LDH, a pesar de presentar una menor dispersión del compuesto tipo hidrotalcita en la matriz polimérica, es superior a la de los nanocomposites obtenidos a partir de DS-LDHs. La cantidad de residuo carbonoso final en estos materiales también es considerablemente superior. Este comportamiento y mejora de las propiedades térmicas se debe a que la descomposición del tereftalato intercalado dentro del compuesto laminar comienza a una temperatura considerablemente superior (550 °C) que la descomposición del dodecil sulfato (300 °C).

14.- El comportamiento térmico de las muestras obtenidas utilizando radiación microondas es totalmente diferente al comportamiento que presentan los sólidos obtenidos por calentamiento convencional. Estas diferencias se deben probablemente a las diferencias existentes entre los dos tipos de calentamiento aplicados. El calentamiento convencional sólo calienta la superficie externa del material, y el calor se transfiere a las zonas internas del sólido por conducción, proceso muy poco eficaz en materiales con baja conductividad térmica, como es el caso del PET. Por otro lado, la radiación microondas calienta el material a nivel molecular, dando lugar así al calentamiento volumétrico de la muestra, con lo que se evitan gradientes térmicos, y por tanto tensiones internas que podrían modificar las propiedades de los sólidos finales.

15.- Las imágenes obtenidas mediante microscopia TEM se corresponden con las típicas de un nanocomposite en el que la fase dispersa es un sólido laminar y se ha perdido la estructura apilada casi totalmente en la matriz polimérica.

16.- Los nanocomposites basados en poliéster insaturado (UP), polímero termoestable, presentan difractogramas que indican una buena dispersión del material inorgánico en la matriz polimérica, además de la posible penetración de moléculas de UP entre las láminas del LDH y la consiguiente exfoliación del mismo.

17.- Independientemente del LDH utilizado como fase dispersa en la matriz de UP, se observa una mayor estabilidad térmica de los nanocomposites frente al polímero puro. Este hecho se atribuye a la dificultad impuesta por las láminas de LDH a la difusión de oxígeno y de los compuestos volátiles a través de los materiales nanocompuestos.

18.- Todos los nanocomposites obtenidos a partir del UP presentan una menor resistencia a la tracción que el polímero puro, comportamiento atribuido a la presencia de defectos estructurales generados por la introducción del LDH, debidos probablemente a una baja interacción entre el compuesto laminar y la matriz polimérica.

19.- La temperatura de transición vítrea, T_g , de los nanocomposites LDH/UP se calculó a partir del análisis termomecánico dinámico, observándose un aumento esta temperatura en todos los nanocomposites obtenidos con respecto al polímero puro. Este aumento es consecuencia de la pequeña cantidad de láminas de LDH dispersa en la matriz polimérica y de la

interacción de las cadenas de polímero intercaladas en el espacio interlaminar del LDH. Las partículas nanométricas de LDH restringen el movimiento de las cadenas poliméricas en las zonas cercanas a la interfase orgánica- inorgánica.

20.- El estudio del comportamiento frente al fuego de los nanocomposites obtenidos sugiere que la mejora de las propiedades de inflamabilidad no siempre depende de la formación de una estructura bien exfoliada o dispersa. La mejora de dichas propiedades puede estar relacionada con el anclaje térmico o físico de las láminas de arcilla y las cadenas de polímero o a la adsorción físico-química de los productos volátiles de degradación en el compuesto tipo hidrotalcita, que depende de la modificación orgánica del LDH.

