

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA CRIOMOLIENDA SOBRE LA MORFOLOGIA Y
PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS DE
POLIPROPILENO CON ORGANOARCILLAS**

PRESENTA:

ING. EDITH MARGARITA HERNANDEZ TORRES

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA CRIOMOLIENDA SOBRE LA MORFOLOGIA
Y PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS DE
POLIPROPILENO CON ORGANOARCILLAS**

PRESENTA:

ING. EDITH MARGARITA HERNANDEZ TORRES

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “EFECTO DE LA CRIOMOLIENDA SOBRE LA MORFOLOGIA Y PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON ORGANOARCILLAS”, realizada por la alumna EDITH MARGARITA HERNANDEZ TORRES, con número de matrícula 1216674, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Director de tesis
Dra. Sofía Vázquez Rodríguez

Co-director de Tesis
Dr. Francisco J. Rodríguez González

Revisor
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

Vo.Bo.
Dr. Moises Hinojosa Rivera
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Diciembre 2012

Dedicatoria

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres, María de la Luz Torres Hernández y Mario Alberto Hernández Sánchez, por su infinito amor y apoyo durante cada etapa de mi vida, por su dedicación para conmigo, su paciencia, confianza y tenacidad para salir siempre adelante a pesar de cualquier adversidad. Gracias a todo esto he podido llegar hasta donde estoy.

A mi hermana Sindi Alejandra Hernández Torres por su compañía, comprensión y apoyo en los momentos difíciles así como el cariño que siempre nos demuestra.

A mi Esposo, Victor Manuel Pérez Garza, por estar a mi lado siempre en los momentos importantes de mi vida, por ser mi apoyo, gracias por tu gran paciencia y amor, gracias por tu ayuda, por impulsarme y apoyarme en mis proyectos profesionales, por enseñarme el maravilloso arte del amor, gracias por tu hermosa nobleza y por las inolvidables experiencias que hemos vivido. Te amo.

A mi hermoso bebecito, mi hijo Leonardo, por alegrarme siempre los días con su hermosa sonrisa, con sus muestras de amor tan especiales. Es por ti hago mi mejor esfuerzo para salir adelante día con día, para poder darte lo mejor del mundo y cuando puedas leer estas líneas sepas que todo esto y lo que viene es realizado por ti y para ti.

A mi familia, tios, primos, sobre todo a mis abuelos que sin ellos no estaría en estos momentos aquí. A mi familia política que también ahora forman parte de cada etapa de mi vida.

A mi grupo de amigos quienes me han brindado su sincera amistad, siempre apoyándome y animándome durante esta etapa profesional y en otros momentos de mi vida. Por los momentos especiales y divertidos que hemos pasado.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Maestría. Además, por el apoyo recibido al Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 106176.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios de Maestría en esta institución, dándome la oportunidad de forjarme un futuro.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por las facilidades prestadas para la realización del trabajo experimental de éste proyecto, especialmente a la coordinación de microscopía y de materiales avanzados.

A la Incubadora de Nanotecnología del Estado de Nuevo León, en especial al Dr. Servando Aguirre T. y a la Dra. Fátima Pérez R. por las facilidades prestadas para la extrusión de los materiales compuestos.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, en especial a Ma. Guadalupe Méndez Padilla por la ayuda recibida en el análisis de Difracción de Rayos X.

A mi asesora de tesis, la Dra. Sofía Vázquez Rodríguez, por la orientación y ayuda que me brindó para la realización de esta tesis, por su gran apoyo y amistad que me permitieron aprender mucho más que lo estudiado en el proyecto. Gracias por ayudarme en mi crecimiento profesional.

A mis sinodales, la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y el Dr. Francisco Javier Rodríguez González, por su valioso tiempo empleado en la revisión de este documento, así como sus sugerencias y conocimiento brindado para la realización del mismo.

A mis profesores, de quienes aprendí tanto de la profesión como de la vida durante este tiempo, impulsándome a salir siempre adelante.

A mis compañeros de maestría, que nos apoyamos mutuamente durante esta etapa de crecimiento profesional, y que hasta ahora a muchos los considero más que compañeros.

Indice

CAPÍTULO 1	3
INTRODUCCIÓN	3
1.1 El Polipropileno y sus materiales compuestos.....	5
1.2 Materiales compuestos poliméricos utilizando cargas nanométricas. ..	7
1.2.1 Nanoarcillas de montmorillonita	8
1.2.2 Métodos de procesamiento.	12
1.3 Procesamiento de polímeros por criomolienda.....	15
1.4 Materiales nanocompuestos de polipropileno con organoarcillas.....	20
1.5 Materiales compuestos poliméricos obtenidos por criomolienda.....	21
1.6 Hipótesis.....	24
1.7 Objetivo general	24
1.8 Objetivos específicos.....	24
CAPÍTULO 2	25
EXPERIMENTACIÓN	25
2.1 Materiales	25
2.2 Metodología Experimental	26
2.2.1 Preparación de materiales compuestos poliméricos en estado sólido a temperaturas criogénicas.	26
2.2.2 Preparación de materiales compuestos por mezclado en estado fundido.....	28
2.2.3 Preparación de películas mediante moldeo por compresión.....	30
2.3 Caracterización.....	31
2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)..	31
2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
2.3.3 Difracción de Rayos-X.....	33
2.3.4 Propiedades Mecánicas	33
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido.....	34

CAPÍTULO 3	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Cambios estructurales y morfológicos de la organoarcilla provocados por la criomolienda	35
3.2 Caracterización de los materiales compuestos de los polvos de PP/OMMT y PPgAM/OMMT obtenidos por criomolienda	38
3.2.1 Caracterización de los grupos funcionales	38
3.2.2 Efecto del criomolido en las propiedades fisicoquímicas del polipropileno.	42
3.3 Caracterización de las películas PP/OMMT y PPgAM/OMMT obtenidos por criomolienda y extrusión.....	47
3.3.1 Influencia del procesamiento en la distribución y estructura cristalina de la OMMT en el polímero	47
3.3.2 Caracterización de los grupos funcionales de las películas por espectroscopía de FTIR.....	51
3.3.3 Propiedades fisicoquímicas de las películas.	54
3.3.4 Propiedades mecánicas de las películas de PP/ OMMT	60
CAPÍTULO 4	63
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA.....	65

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la Montmorillonita (MMT) ^[6]	9
Figura 2. Esquema de la modificación orgánica de la nanoarcilla.	10
Figura 3. Representación de los tres tipos de dispersión de las nanoarcillas en los materiales compuestos. ^[2]	12
Figura 4. Representación del molino de bolas con movimiento mecánico por magneto (tomada de referencia ^[14]	16
Figura 5. Representación del proceso de extrusión en frío (tomada de sitio web Torkelson y col, Northwestern University).....	17
Figura 6. Representación de los posibles efectos del mezclado mecánico de polímeros en estado sólido. ^[17]	18
Figura 7. Configuración de los husillos del extrusor Rondol.	29
Figura 8. Imagen de SEM sobre la morfología de Cloisite 20A (OMMT) antes de la criomolienda.....	35
Figura 9. Imagen de SEM de Cloisite 20A después de moler durante 30 min en el criomolino.....	36
Figura 10. Difractogramas de la OMMT a) antes de ser molida y b) después de 30 min de criomolienda	37
Figura 11. Espectro de Infrarrojo de Cloisite 20A (OMMT) en modo transmitancia. Espectro obtenido en pastilla de KBr.....	39
Figura 12. Espectros FTIR de las mezclas de PP con 2, 4, y 8% de OMMT obtenidos del criomolino. Muestra obtenida en pastilla de KBr.....	40
Figura 13. Espectros FTIR de las mezclas de PPgAM con 2, 4, y 8% de OMMT obtenidos del criomolino. Muestra obtenida en pastilla de KBr.....	41
Figura 14. Endotermas (pico de fusión) del primer calentamiento de a)PP y b) PPgAM con OMMT obtenidos por criomolienda	44
Figura 15. Morfología de la superficie de fractura de la película a,b) MPP-8 y c,d) CPP-8	48

Figura 16. Morfología de la superficie de fractura de la película de a,b) MPPgAM-8 y c,d) CPPgAM-8	49
Figura 17. Patrones de difracción de rayos X de las películas de polipropileno/8% OMMT procesados por a,c) criomolienda y b,d) extrusión. ...	50
Figura 18. Espectros de FTIR en la región de 1900 a 400 cm^{-1} de películas de PP y PP/ 8% OMMT del material obtenido por criomolienda y extrusión.....	52
Figura 19. Espectros FTIR en la región de 1900 a 400 cm^{-1} de películas de PPgAM y PPgAM/ 8% OMMT del material obtenido por criomolienda y extrusión	53
Figura 20. Endotermas del segundo calentamiento de películas PP/OMMT a las diferentes concentraciones de OMMT. Material obtenido por a) criomolienda y b) extrusión	55
Figura 21. Endotermas del segundo calentamiento de películas CPPgAM y CPPgAM con OMMT a las diferentes concentraciones de OMMT. Material obtenido por criomolienda.....	58
Figura 22. Modulo de Young de las películas de polipropileno/OMMT obtenidos de material extruido y criomezclado.....	61
Figura 23. Resistencia tensil de las películas de polipropileno /OMMT obtenidas del material extruidos y criomezclado	62

Índice de Tablas

Tabla 1. Características finales y desventajas al utilizar nanopartículas en polímeros	8
Tabla 2. Características principales del PP y PPgAM.....	25
Tabla 3. Propiedades de la Montmorillonita Cloisite20A.....	26
Tabla 4. Mezclas de PP y PPgAM con OMMT realizadas por criomolienda.....	27
Tabla 5. Mezclas de PP y PPgAM con OMMT realizadas en el extrusor.....	30
Tabla 6. Valores de DSC del pico de fusión (primer calentamiento, T_{m1}) y pico de cristalización (T_{conset}) de los polímeros procesados por criomolienda.	45
Tabla 7. Valores de DSC del pico de fusión (segundo calentamiento, T_m) y pico de cristalización (T_{conset}) de los materiales compuestos con PP.....	56
Tabla 8. Valores de DSC del pico de fusión (segundo calentamiento, T_m) y pico de cristalización (T_{conset}) de los materiales compuestos con PPgAM.	59

RESUMEN

En esta tesis se reporta la preparación y caracterización de materiales compuestos formados por una organoarcilla tipo montmorillonita y dos tipos de polipropileno, el primero es un homopolímero y el segundo un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico. La preparación de los materiales compuestos se realizó mediante extrusión y una nueva técnica de mezclado en estado sólido a temperaturas criogénicas (criomolienda). Las concentraciones de organoarcilla en los dos tipos de polipropileno fueron de 2, 4 y 8% con respecto al peso del polímero. Al evaluar el efecto del criomezclado en la morfología y estructura de la organoarcilla, se observó un tamaño de partícula menor con un carácter ligeramente amorfo. La estructura química del polímero criomolido no se modificó por el proceso, y se observó tanto un aumento en la cristalinidad del polipropileno que contiene grupos anhídrido maleico como un efecto nucleante de la organoarcilla.

Las características morfológicas y estructurales de las películas de los materiales compuestos polipropileno/organoarcilla mostraron la formación de aglomerados de organoarcilla dentro del polímero, impidiendo una exfoliación de la OMMT, lo cual fue independiente del tipo de procesamiento. En el caso del polipropileno funcionalizado, no se observó formación de aglomerados de organoarcillas, y aparentemente esta se encuentra con un arreglo amorfo dentro del polímero, causado por procesos de intercalación de las láminas o por

un modificación del arreglo cristalino de la arcilla. Las propiedades fisicoquímicas de las películas mostraron que la organoarcilla favorece un aumento de la cristalinidad del polipropileno, mientras que en el polipropileno funcionalizado disminuye, posiblemente a restricciones de movilidad molecular. Finalmente, hay un aumento en el modulo de Young de las películas del material criomolido, afectando su resistencia tensil.

En general se observó una mejora en la dispersión de la organoarcilla dentro del polímero durante el proceso de criomolienda debido en su mayor parte a una reducción del tamaño de la partícula.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos poliméricos son utilizados en diferentes campos de la industria como la aeroespacial, automotriz, marina, militar, electrónica, empaque de alimentos, entre otras. Estos materiales están formados por polímeros de gran demanda y partículas de tamaño macrométrico como filosilicatos, carbonato de calcio, grafito, negro de humo, fibra de vidrio, fibra de carbono, etc. ^[1]

Sin embargo, las cargas o reforzantes resultan en ocasiones en un aumento en la fragilidad y la opacidad del material, las cuales son poco deseables para estos materiales. Además, las concentraciones requeridas para obtener mejoras en las propiedades son de alrededor de 20-40%, lo que incrementa el peso del material.^[1] Los materiales compuestos con cargas que poseen al menos una de sus dimensiones a escala nanométrica son una clase de materiales que se han desarrollado desde hace varios años, pero que recientemente están siendo utilizadas en la industria. Estas nanopartículas presentan una relación de aspecto (longitud/espesor) muy grande, lo que produce una gran área superficial de contacto entre éstas y el polímero. Una ventaja de las nanopartículas es la baja concentración que se necesita de éstas para lograr la mejora deseada en las propiedades del polímero. Las cargas de arcillas tipo montmorillonita, tienen grandes ventajas, ya que con una reducida cantidad de arcilla se puede obtener un aumento considerable en propiedades

como dureza, resistencia tensil, estabilidad dimensional, propiedades barreras a gases, conductividad eléctrica y retardancia a la flama, por mencionar solo algunas.^[1]

La montmorillonita (MMT) es una arcilla tipo silicato laminar, siendo la más utilizada para la preparación de nanocompósitos poliméricos. Está compuesta por capas o láminas, las cuales están formadas por una hoja de alúmina que se encuentra entre dos hojas de sílice. Las láminas se apilan en forma ordenada, habiendo un espacio entre ellas llamado galería o espacio interlaminar. El espesor de cada lámina es de alrededor de 1 nm. La MMT es de naturaleza hidrofílica, lo que hace difícil su exfoliación dentro de la matriz polimérica. Por lo tanto es necesario que se lleve a cabo un tratamiento superficial de la arcilla para hacerla más hidrofóbica y facilitar su exfoliación en polímeros como el polipropileno (PP).^[2] Aún con la modificación orgánica de la arcilla de montmorillonita (OMMT), es posible que el PP no tenga la suficiente compatibilidad con ésta, por lo que otra opción es la de utilizar un PP funcionalizado, como el injertado con anhídrido maleico (PPgAM).^[1]

Hasta ahora, los métodos convencionales por los cuales se preparan los nanocompósitos poliméricos son: 1)polimerización in-situ, 2)mezclado en estado fundido y 3)mezclado en solución.^[2, 3] Sin embargo, la adición de estas nanopartículas dentro de matrices poliméricas, pueden provocar inconvenientes durante el procesamiento. Por ejemplo, puede generar un aumento en la viscosidad dificultando el mezclado en estado fundido, y también impactando en altos costos que pueden provocar los solventes utilizados en el procesamiento

por solución o polimerización in-situ. Una alternativa para preparar materiales compuestos poliméricos podría ser el mezclado en estado sólido a temperaturas criogénicas, también llamado criomolienda. Este método consiste en procesar los materiales en un ambiente a muy bajas temperaturas de aproximadamente -150°C .

En este estudio, se prepararon materiales compuestos de PP y PPgAM con una organoarcilla (OMMT) mediante el proceso de criomolienda y para comparar con los métodos tradicionales se elaboraron también materiales por extrusión. Se estudió el efecto de la criomolienda en las características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de los materiales.

1.1 El Polipropileno y sus materiales compuestos

El polipropileno es un polímero muy versátil ya que posee una buena resistencia química con alta resistencia a muy bajo costo, por lo que es uno de los materiales más utilizados en aplicaciones automotrices, domésticas, etc. Esto se debe a las grandes modificaciones que se han realizado al polímero, como el reforzamiento con cargas, la incorporación de grupos funcionales, aditivos. Por lo que el polipropileno puede ser utilizado en una amplia variedad de aplicaciones en industrias en las cuales materiales como los polímeros no solían ser considerados, tales como la industria automotriz, electrodomésticos y la aeronáutica, por dar algunos ejemplos. Generalmente las propiedades que se buscan mejorar en el polipropileno son la dureza, resistencia mecánica,

tenacidad, conductividad, permeabilidad, resistencia ultravioleta, y retardancia a la flama.^[4]

Varias cargas y refuerzos, tales como la fibra de vidrio, la mica, el talco y el carbonato de calcio, son ingredientes típicos agregados al polipropileno para obtener propiedades superiores al polímero virgen. Los materiales compuestos fibrosos tienden a incrementar propiedades mecánicas y térmicas, tales como la resistencia tensil, resistencia al impacto, módulo de flexión, temperatura de deflexión de calor.^[4] Las cargas como el talco y el carbonato de calcio son frecuentemente utilizados para producir un material de costo más bajo, pero también mejoran la rigidez y la resistencia al impacto.^[4] Otras cargas, como el hidróxido de magnesio, se utilizan para proporcionar resistencia a la flama al polímero.^[4] En general, las cargas y reforzantes tienen dimensiones de partícula micrométrica, por lo que su relación de aspecto (longitud/espesor) es pequeña, ocasionando que el área superficial de contacto entre la partícula de la carga con la matriz de polímero sea menor. La cantidad utilizada en este tipo de cargas macrométricas en una matriz polimérica es del 20 al 40% en peso, incrementando así el peso del material, lo cual para algunas aplicaciones no es conveniente.^[1]

1.2 Materiales compuestos poliméricos utilizando cargas nanométricas.

El desarrollo de materiales compuestos poliméricos con partículas, con al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica, ha tenido mucha atención en las últimas décadas. La transición de macropartículas a nanopartículas produce cambios dramáticos en las propiedades físicas de la matriz. ^[5] Esto debido a la relación de aspecto muy grande, generando una gran área superficial de contacto entre la carga nanométrica y la matriz. Un punto a favor al utilizar este tipo de carga es la cantidad requerida para obtener buenas propiedades finales, la cual va entre 5-10% en peso en la composición del material compuesto, incrementando mínimamente el peso del material.^[1]

En la Tabla 1, se muestran algunas ventajas y desventajas que se presentan al incorporar nanopartículas a un polímero para la obtención de un material nanocompuesto.^[2] Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen en gran medida de obtener una buena dispersión en el tamaño nanométrico de la carga, de lo contrario se obtendrá un material con cargas macrométricas y poco reforzamiento.

Tabla 1. Características finales y desventajas al utilizar nanopartículas en polímeros

Propiedades Mejoradas	Desventajas
Propiedades Mecánicas (resistencia a tensión, rigidez, dureza)	Incremento de viscosidad (limitando la procesabilidad)
Barrera a gases	Dificultad de dispersión
Retardancia a la flama	Sedimentación
Estabilidad dimensional	Opacidad de la muestra al no haber buena dispersión y/o exfoliación.
Expansión térmica	
Conductividad térmica	
Resistencia química	
Reforzamiento	

Los tipos de nanocargas o nanopartículas comúnmente utilizados para la elaboración de materiales nanocompuestos (ó nanocompósitos) utilizando PP como matriz son:^[2]

- Silicatos laminares (Organoarcillas tipo Montmorillonita (OMMT))
- Nanofibras de carbono (CNF's)
- Nanotubos de carbono
- Nanosilica, entre otros.

1.2.1 Nanoarcillas de montmorillonita

Los silicatos laminares son arcillas minerales, como lo es la montmorillonita, la cual se ha utilizado como carga nanométrica en la mayoría de los estudios sobre nanocompósitos poliméricos. Es una esmectita

expandible perteneciente a la familia de los filosilicatos 2:1 (esta relación es debido a que está formada por dos capas tetraédricas y una capa octaédrica en medio de las otras dos). Su fórmula general es $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ y su estructura cristalina (Figura 1) consiste en grupos de capas aluminosilicato apiladas de 1 nm de espesor con un espacio regular entre ellas (espacio intercapa o galería). Cada capa consiste de una hoja central octaédrica de alúmina unida a dos hojas de sílica tetraédrica. Las sustituciones isomórficas de aluminio por magnesio en la hoja octaédrica, genera cargas negativas, las cuales son balanceadas por iones de sodio localizados en las galerías.^[6]

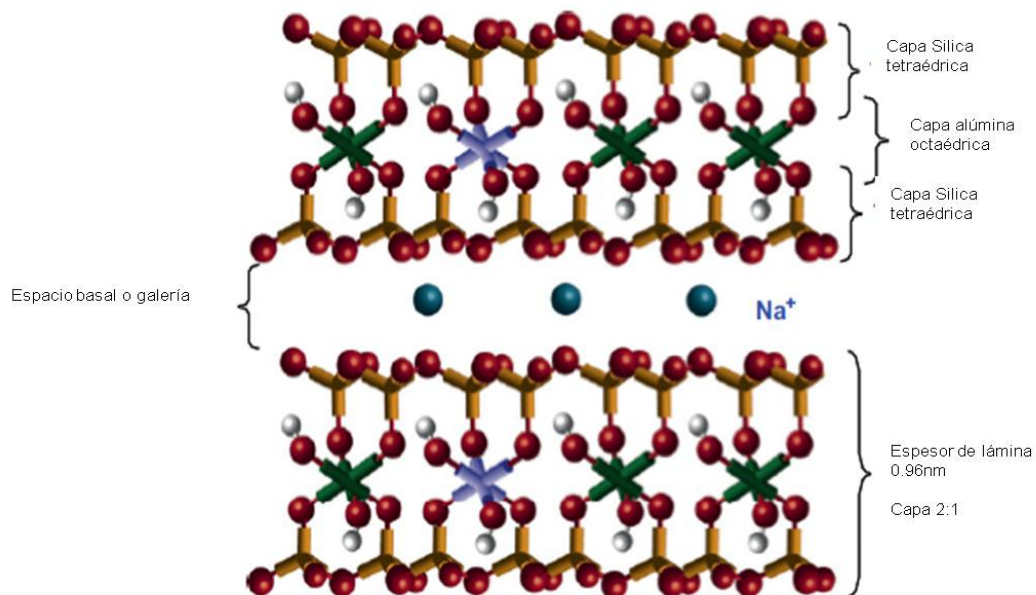


Figura 1. Estructura de la Montmorillonita (MMT)^[6]

Este tipo de silicato laminar es caracterizado por una moderada carga de superficie negativa conocida como la capacidad de intercambio catiónico (CEC),

expresado en mequiv/100 g. Este valor de carga no es constante, varía de capa en capa, y debe ser considerada como un valor promedio sobre todo el cristal. La electrostática e interacciones de Van der Waals, las cuales son interacciones débiles, provocan que láminas de la montmorillonita se mantengan unidas, y su distancia interlaminar dependa del radio del catión presente y su grado de hidratación. El conjunto de láminas se expande con el agua, haciendo que el ancho de cada lámina (1 nm), puede ser fácilmente exfoliado por esfuerzos de corte. Desafortunadamente, sus superficies son altamente hidrofílicas, haciéndolas incompatibles con muchos polímeros, los cuales son de características hidrofóbicas. Sin embargo, los iones inorgánicos presentes en la montmorillonita pueden ser fácilmente intercambiados (Figura 2) con iones orgánicos (por ejemplo sales alquil-amonio) para resultar en una montmorillonita orgánicamente modificada (OMMT). Con esta modificación orgánica se reduce la dificultad de compatibilidad entre polímero y carga nanométrica.^[2, 7]

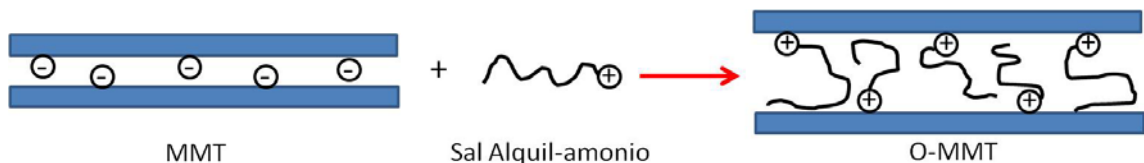


Figura 2. Esquema de la modificación orgánica de la nanoarcilla.

Dependiendo de la naturaleza de los componentes (tipo de polímero, carga, tratamiento orgánico de la carga, etc.), así como de las condiciones de procesamiento, se pueden obtener tres tipos de dispersiones de las nanoarcillas en el polímero^[8]:

a) Inmiscible o fase separada, en la cual hay muy poca interacción del polímero con la organoarcilla, las cadenas de polímero simplemente rodean las galerías de la organoarcilla, provocando pobres propiedades mecánicas del compuesto.

b) Intercalada, caracterizada por la existencia de cierta interacción del polímero con las láminas de la organoarcilla. Las macromoléculas poliméricas logran introducirse dentro del espacio interlaminar, sin embargo hay una estructura multicapa bien ordenada de capas inorgánicas y poliméricas alternantes, con una distancia repetida, separadas por unos pocos nanómetros entre ellas.

c) Exfoliada, donde la introducción del polímero entre las capas de la organoarcilla logra una separación total originando una dispersión uniforme dentro de la matriz polimérica, maximizando así las interacciones polímero-organocilla.

La representación de las tres posibles distribuciones de las nanoarcillas se presenta en la Figura 3.

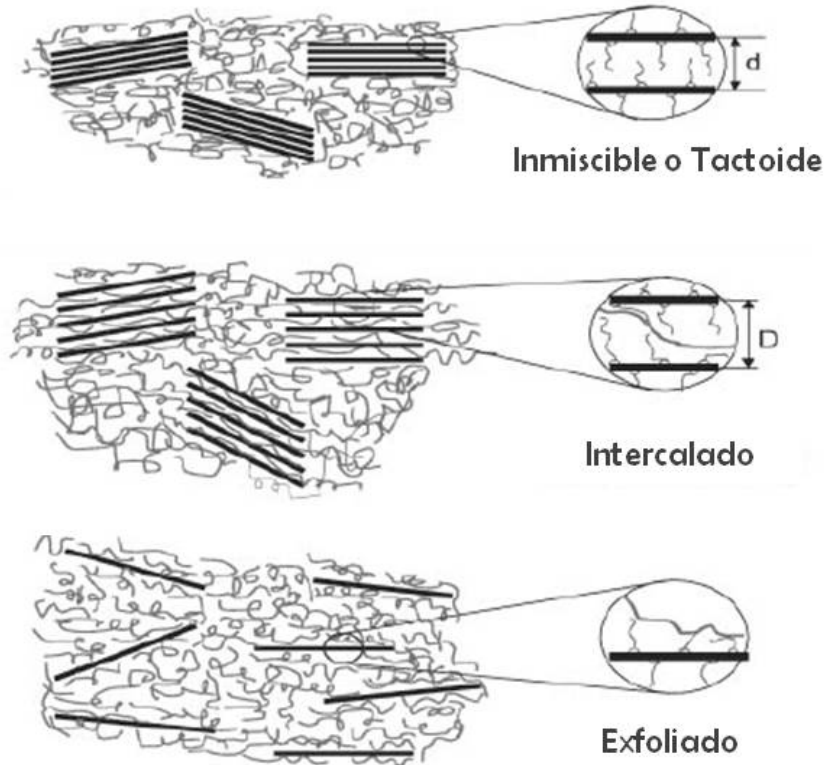


Figura 3. Representación de los tres tipos de dispersión de las nanoarcillas en los materiales compuestos.^[2]

1.2.2 Métodos de procesamiento.

Existen varias técnicas de procesamiento para la obtención de materiales compuestos poliméricos, entre las más convencionales se encuentran ^[2]:

- a) *Mezclado en solución:* donde la organoarcilla se dispersa en la matriz polimérica utilizando como medio un solvente en el cual el polímero es soluble. Debido a las interacciones débiles de las láminas de silicato, estas pueden ser dispersadas en un solvente adecuado. El polímero se adsorbe sobre las capas

delaminadas o dispersas, y cuando el solvente se evapora o precipita la mezcla, la capa se vuelve a unir, quedando el polímero entre dos capas formando una estructura multicapa ordenada, obteniendo una intercalación del polímero dentro de las capas de la organoarcilla.

- b) *Intercalación por polimerización in-situ*: Las capas de la organoarcilla son separadas dentro del monómero líquido o en solución, así que la formación del polímero puede ocurrir entre las capas intercaladas. La polimerización puede ser iniciada por diferentes métodos de polimerización tales como calor, catalizador, radiación, entre otros.
- c) *Intercalación por fusión o mezclado en fundido*: La matriz de polímero sólida es mezclada con la organoarcilla, para ser fundidas en un extrusor. Si las superficies de la lámina de arcilla son suficientemente compatibles con el polímero seleccionado y además se generan esfuerzos de corte, el polímero puede intercalarse dentro del espacio interlaminar y formar un compuesto intercalado ó exfoliado.

Una ruta alternativa de procesamiento es el mezclado de alta energía en estado sólido, el cual es una opción de procesamiento para evitar los problemas de viscosidad y degradación termomecánica del polímero al incorporar cargas nanométricas.^[9-12]

El mezclado en fundido es el método de procesamiento más utilizado a nivel industrial. Actualmente, existe una gran cantidad de conocimientos acerca de este tipo de procesamiento, así como del moldeo por inyección, moldeo por soplado, etc. Dicho conocimiento científico se ha concentrado en el estudio de la reología del polímero, propiedades fisicoquímicas, morfología de las fases entre otros. Existe una gran cantidad de relaciones teóricas que involucran parámetros como tensión interfacial, la relación de viscosidades y el esfuerzo de corte, los cuales son utilizados para predecir, y en algunas ocasiones para controlar la estructura de una mezcla. Estas relaciones teóricas se han utilizado en las principales técnicas de procesado como son la cámara de mezclado por lotes y en el extrusor.

El mezclado en fundido presenta la ventaja de que no se requiere el uso de disolventes, comparada con la preparación de mezclas poliméricas en disoluciones. Esto reduce los costos asociados con la remoción, recuperación y pérdida del disolvente. Además, es posible obtener un producto con bajo contenido de contaminantes, en cortos tiempos de reacción utilizando equipos de bajo costo. Desafortunadamente entre las desventajas de esta técnica de procesado destacan: a) la dificultad de lograr un mezclado íntimo; b) las altas temperaturas de reacción requeridas para fundir el polímero; y c) las reacciones de degradación o entrecruzamiento que acompañan el proceso. Además, el tiempo de residencia alcanzado en los equipos de mezclado en fundido no son usualmente los necesarios para lograr una buena dispersión.

Por otro lado, la molienda mecánica con acción de corte horizontal, mediante el uso de un molino de bandeja (pan mill), se ha empleado para la preparación de nanocompuestos de partículas inorgánicas con PP. El gran esfuerzo de corte, así como la fuerte compresión y la fricción que se genera, puede pulverizar efectivamente materiales viscoelásticos y favorecer partículas de nivel macrométrico, inclusive nanométrico.^[12] Mediante el molino de bandeja, se han preparado materiales nanocompuestos de PP/BaTiO₃. El proceso presentó una reducción considerable en el tamaño de las partículas, además de promover la reducción de la cristalinidad del PP de 50% a un 35%. Sin embargo se ha sugerido que hay una relación íntima entre el polímero y la carga provocando una doble fusión del PP, concluyendo que mediante esta técnica es posible refinar la microestructura del polímero.^[12]

1.3 Procesamiento de polímeros por criomolienda.

La técnica de mezclado de alta energía a temperatura criogénica fue desarrollada por *Exxon Research and Engineering*, para preparar aleaciones de hierro con un tamaño de partícula fino en tiempos cortos de mezclado.^[13]

Los equipos criomezcladores utilizados comúnmente son: el molino de bolas (proceso por lotes), y extrusión en frío (proceso continuo). Se le denomina criomolino cuando se está procesando un solo tipo de material, y criomezclador cuando se está procesando dos ó más tipos de materiales. El principio de operación del criomezclador o del criomolino de bolas es muy simple (Figura 4):

se coloca la muestra dentro de un vial y se incorpora bolas que pueden ser de acero inoxidable, titanio etc., el movimiento de las bolas dentro del vial, provoca la pulverización de la muestra. El vial y la muestra son enfriados en un rango de temperatura de -196°C a -180°C , la cual se obtiene por nitrógeno líquido al exterior del vial. También existe el molino el cual pulveriza la muestra por el movimiento de un magneto colocado dentro de un vial. Los principales parámetros de proceso son: la frecuencia de mezclado (mediada en rpm o Hz), y la relación entre la masa de las bolas y del material a pulverizar. Los materiales molidos o mezclados en este proceso, son íntimamente mezclados en la escala molecular o atómica, con lo cual se obtienen aleaciones inorgánicas nanoestructuradas y metaestables.^[13]

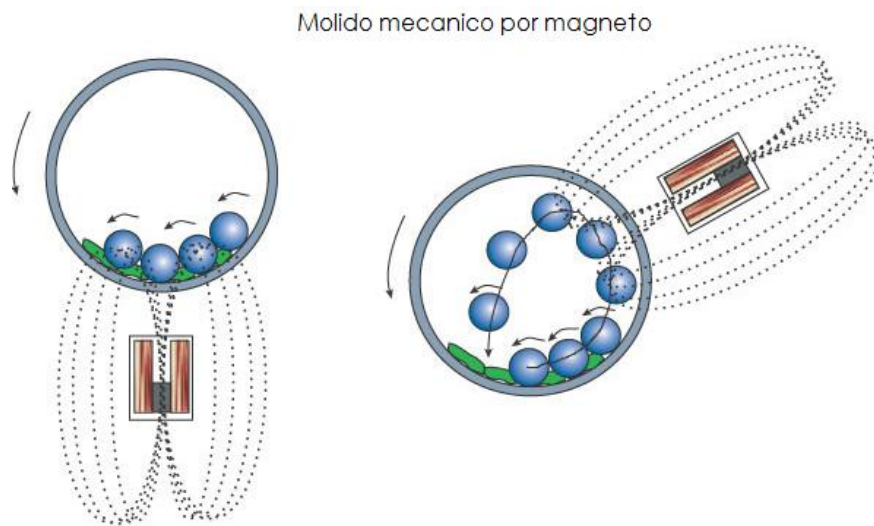


Figura 4. Representación del molino de bolas con movimiento mecánico por magneto (tomada de referencia ^[14])

El proceso de extrusión en frío se realiza en un extrusor doble husillo modificado con zonas de enfriamiento (Figura 5) para mantener el polímero en estado sólido durante el proceso de mezclado. La fragmentación y fusión del polímero se realiza a través de la aplicación de fuerzas de corte y compresión, con el cual se obtienen una buena dispersión de mezclas poliméricas y nanocompósitos.^[15]

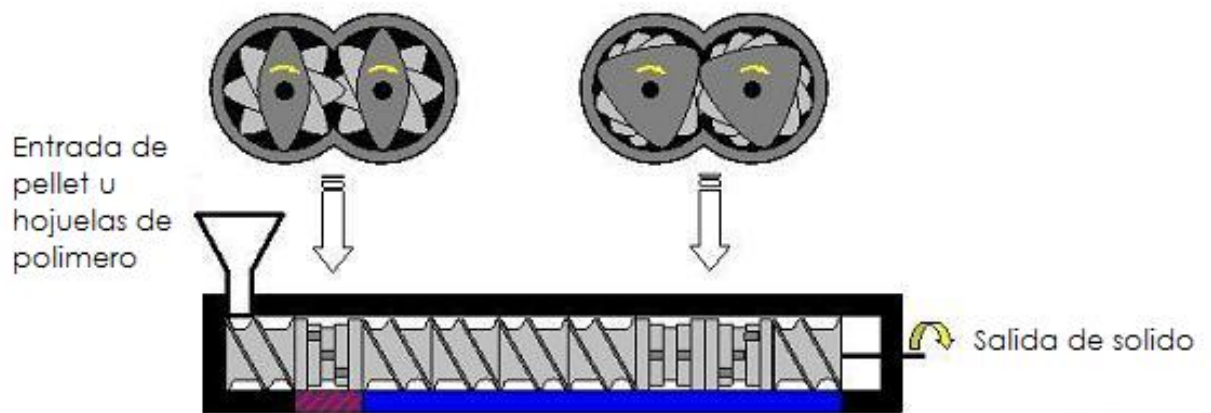


Figura 5. Representación del proceso de extrusión en frío (tomada de sitio web Torkelson y col, Northwestern University)

Las mezclas poliméricas obtenidas por mezclado de alta energía en estado sólido, pueden sufrir dos tipos de mecanismos. El primer mecanismo (Figura 6-a) se presenta cuando la alta energía producida por el molino de bolas logra pulverizar el polímero en partículas de menor tamaño. Aunque este resultado es de esperarse, existe un segundo comportamiento relacionado con

la posible formación de un acoplamiento químico *in situ* de cadenas, el cual resulta ser de mayor interés. La combinación de fenómenos que sufren las partículas de polímero durante el molido mecánico (como el desplazamiento en corte, fractura y unión en frío) puede inducir una ruptura de cadenas (por la pérdida de hidrógenos lábiles) (Figura 6-b).^[15, 16] Los macro radicales pueden reaccionar con cadenas del mismo tipo de polímero, afectando la miscibilidad y la cinética de coalescencia; mientras que la reacciones entre cadenas de diferente polímero podría favorecer la formación de copolímeros en bloque o injerto como agente compatibilizante bajo ciertas condiciones del proceso.^[17]

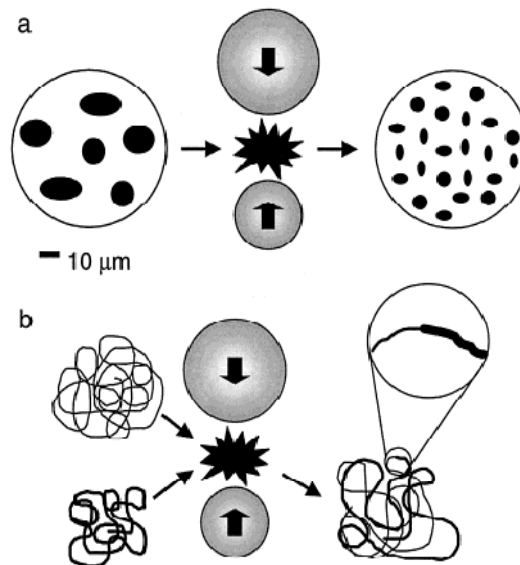


Figura 6. Representación de los posibles efectos del mezclado mecánico de polímeros en estado sólido.^[17]

Gran parte de los trabajos publicados respecto al procesamiento en criomolinos, corresponden a la mezcla de polímeros con diferencias en la viscosidades, en las cuales se promueve ruptura de cadenas con reacciones *in situ*^[15,18-21] entre macromoléculas. Por ejemplo, Smith y col.^[17] realizaron mezclas de poli(isopreno) (elastómero) con un poli(metilmecacrilato) (PMMA) (termoplástico), en el cual se logró una buena dispersión en tiempos cortos del mezclador criogénico. Sin embargo, la morfología obtenida cambió considerablemente durante el moldeo por compresión. Para reducir el efecto del alineamiento de las macromoléculas durante el calentamiento, se incorporaron dos tipos de copolímeros, el poli (metil metacrilato-*b*-isopreno) y el poli (etileno-*alt*-propileno). Los copolímeros favorecieron la dispersión, manteniendo dominios homogéneos de la fase dispersa en el PMMA, aún después de someter el material al moldeo por compresión a temperaturas cercanas a la Tg del PMMA.^[16, 22]

También se han publicado trabajos sobre las reacciones de transesterificación en mezclas de poliésteres aromáticos obtenidas mediante molienda criogénica.^[23, 24] La mezcla criogénica de poli(etilentereftalato) (PET) y poli(etilen 2,6-naftaleno) (PEN), fue sometida a un proceso de alineamiento mediante moldeo por compresión durante 2 min a 300°C, dando como resultado una mezcla altamente homogénea. El tamaño de las fases fue menor a 50 nm, la cual es dos veces menor que el tamaño obtenido en una mezcla preparada por mezclado en fundido.^[24] Sin embargo, para que exista una reacción de transesterificación se requiere de mayor tiempo (35 min) de alineamiento.^[24, 25]

1.4 Materiales nanocompuestos de polipropileno con organoarcillas

El material nanocompósito de PP y nanoarcillas tiene una alta viabilidad económica, tanto por los bajos costos del PP como por la variedad de aplicaciones, por ejemplo en la industria automotriz^[1], por ello ha sido un material investigado profundamente con el tiempo. La modificación del PP con grupos funcionales, puede facilitar la exfoliación de la nanoarcilla.

Wang y colaboradores propusieron que la dispersión de la OMMT en PP modificado con grupos amonio terminales en la cadena del polímero, promovía una mejor exfoliación de la OMMT. Mientras que si se encuentran ubicados a lo largo de la cadena o formando copolímeros, el sistema que se obtiene es intercalado.^[26]

La relación entre la distancia de separación de las láminas de OMMT con la temperatura de cristalización (T_c) del PP se evaluó al incorporar un agente compatibilizante ácido, como el anhídrido maleico.^[27] La distancia interlaminar aumentó linealmente con la T_c . La muestra con menor porcentaje de OMMT presentó un aumento en el espacio interlaminar, y la OMMT provocó una reducción en el tamaño de la esferulita del PP.

La estructura cristalina de nanocompuestos de PP con diferentes contenidos de OMMT, presenta una distancia interlaminar más corta a mayor contenido de OMMT. El movimiento de las láminas de OMMT para exfoliarse en el polímero, se limita debido a los tactoides (o apilamiento de pocas láminas de OMMT con la misma dirección cristalina) que se encuentran intercalados en el polímero.^[28]

Las características mecánicas de los compuestos están muy relacionadas a su microestructura, las cuales son controladas por la dispersión y/o exfoliación de las nanoarcillas dentro de la matriz.^[29] La relación de exfoliación a intercalación juega un papel importante en la determinación del módulo de Young de los nanocompuestos de PP, pues al conseguir la exfoliación de la OMMT se pueden mejorar el módulo.^[30, 31]

También se han reportado técnicas de procesamiento de alto impacto, como mezcladores de alta energía a temperatura ambiente. La obtención de un nanocompuesto de polietileno de media densidad (MDPE) con una organoarcilla, utilizando el mezclado de alta energía, presentó diferencias en la cristalinidad de polímero. Los autores encontraron que hay una disminución de la fase cristalina del polietileno causada por los tiempos de molienda, así como por la adición de la carga. La disminución de la fase cristalina se da en tiempos cortos de molienda. Sin embargo no se muestran los cambios de cristalinidad y morfología de la arcilla.^[11]

1.5 Materiales compuestos poliméricos obtenidos por criomolienda

Mediante la técnica de mezclado de alta energía en estado sólido a temperaturas criogénicas se ha logrado obtener materiales nanocompósitos con buena exfoliación de la carga en la matriz polimérica.^[32-36] Por ejemplo, nanopartículas de SiO₂ en poli(etilenetereftalato) (PET), así como de Fe en el copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) han sido reportados.^[32, 33]

Los materiales presentan una buena dispersión de los nanocompuestos en la matriz polimérica debido a que se logra una reducción en el tamaño de partícula reforzante, sugiriendo así que esta técnica es favorable para la producción de nanocompuestos poliméricos con cargas inorgánicas.

Un nanocompuesto de polianilina/Fe se ha estudiado el fin de evaluar el efecto de las partículas de Fe sobre las propiedades eléctricas y magnéticas del polímero, al obtener una dispersión de las mismas en la matriz polimérica. En un molino de bolas, a una temperatura de -150°C con una frecuencia de 900 rpm, se llevo a cabo la incorporación de los materiales. Los autores obtuvieron un material con buena conductividad eléctrica, la cual varía de acuerdo al tamaño y grado de dispersión de las partículas de Fe. ^[34]

La eficiencia del procesamiento por molienda criogénica para la obtención de nanocompósitos poliméricos utilizando como carga reforzante nanotubos de carbono (CNT) de multi-pared altamente aglomerados fueron estudiado por Terife y Narh ^[35] en el 2009. Los nanocompuestos evaluados fueron oxido de polietileno (PEO) y polietileno (PE) con CNT. Mediante SEM se observó que los esfuerzos de corte ocasionados por las bolas del molino durante la molienda originó una deformación plástica en algunas zonas de la matriz polimérica. Esto al observar algunas estructuras fibrilares, así como un mayor espesor de los CNT. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó que no hubo una variación en la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero ni de la temperatura de fusión (T_m) del nanocompuesto PEO/CNT. La temperatura de fusión tiene una ligera variación para el

nanocompuesto de PE/CNT. Sin embargo se observó un efecto nucleante de los CNT sobre la matriz de polímero, el cual es restringido por los cambios estructurales que tiene la molienda criogénica en las matrices de los polímeros. Los agregados de la carga disminuyen su tamaño al aumentar el tiempo de molienda obteniendo una mejor dispersión y distribución de la misma.^[36] También se observó que el método de criomolienda favorece un aumento en el modulo de Young del nanocompósito PE/CNT, lo cual no se obtiene por otras técnicas de procesamiento.^[36]

1.6 Hipótesis

Mediante el uso del criomezclado se puede obtener una buena dispersión de la organoarcilla en polipropileno, debido a la modificación del tamaño de la organoarcilla y su posible delaminación durante el procesamiento.

1.7 Objetivo general

Elaborar un material compuesto de polipropileno con organoarcilla mediante criomolienda, para estudiar la modificación química, propiedades fisicoquímicas y cambios estructurales del material compuesto.

1.8 Objetivos específicos

- Identificar los cambios morfológicos y estructurales de la organoarcilla al ser procesada en el criomolino.
- Evaluar los cambios fisicoquímicos, estructurales y morfológicos del material compuesto polipropileno/organoarcilla al ser procesados por extrusión y por criomolienda.
- Analizar la interacción del grupo anhídrido maleico en la distribución de la organoarcilla en los materiales obtenidos por criomolienda

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTACIÓN

2.1 Materiales

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron dos tipos de polímeros: un polipropileno homopolímero (PP) grado extrusión marca Valtec HS013 de Indelpro México, y un polipropileno injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM) marca Polybond 3200 de Chemtura. Algunas de las propiedades de los polímeros se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características principales del PP y PPgAM.

	Índice de Fluidez (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)	Temperatura de Fusión (°C)
Polipropileno Homopolímero (PP)	11	0.9	160
Polipropileno injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM)	115	0.91	157

La organoarcilla utilizada fue la montmorillonita Cloisite 20A (OMMT), la cual esta modificada con una sal de amonio cuaternaria, obtenida de Southern Clay Products. Algunas de sus características se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de la Montmorillonita Cloisite20A

Modificador orgánico	Capacidad de intercambio de catiónico (meq/100gr arcilla)	% Humedad	Pérdida de peso por ignición	Espacio interlaminar d001 (Å)
2M2HT*	95	<2%	38%	24.2

*Modificada con una sal de amonio cuaternario con cadenas alquílicas

2.2 Metodología Experimental

2.2.1 Preparación de materiales compuestos poliméricos en estado sólido a temperaturas criogénicas.

La preparación de los materiales compuestos en estado sólido a temperatura criogénica ($\sim -150^{\circ}\text{C}$), se realizó en un molino criogénico SPEX 6770 Freezer/Mill. Previo a la preparación, tanto la OMMT como el polímero fueron secados en una estufa a vacío durante 12 horas a una temperatura de 80°C , con el objetivo de eliminar la cantidad de agua absorbida en los materiales.

Previo al procedimiento de molienda, tanto el PP y el PPgAM fueron sometidos a un proceso de purificación, lo cual ayudó a un mejor manejo de la muestra. El proceso consistió en disolver el polímero en xileno a aproximadamente 130°C , manteniendo el sistema en reflujo durante 30 min. La solución polímero-xileno fue precipitada en acetona fría, para posteriormente filtrarla. El material obtenido fue secado en una estufa de vacío por 12 h a una temperatura de 80°C .

Se prepararon dos tipos de materiales compuestos, uno con PP/OMMT, y un segundo tipo utilizando PPgAM/OMMT. La cantidad de polímero fue de 1 g con porcentajes de OMMT 2,4 y 8% en peso con respecto al polímero. En la Tabla 4 se presenta la identificación de los diferentes materiales compuestos preparados en el molino criogénico, las cuales serán identificadas con la letra C antes de la abreviatura del polímero, y el número siguiente a la abreviación se refiere al porcentaje en peso de OMMT.

Tabla 4. Mezclas de PP y PPgAM con OMMT realizadas por criomolienda

Código	Matriz de Polímero	% OMMT
CPP	PP-Homopolímero	0
CPP-2	PP-Homopolímero	2
CPP-4	PP-Homopolímero	4
CPP-8	PP-Homopolímero	8
CPPgAM	PPgAM	0
CPPgAM-2	PPgAM	2
CPPgAM-4	PPgAM	4
CPPgAM-8	PPgAM	8

*Nota: la letra C, indica el proceso de preparación criogénico, PP y PPgAM indican el tipo de resina y los números representan el porcentaje arcilla (OMMT) dentro material compuesto.

Tanto los polímeros como la OMMT se colocaron dentro del vial de molienda el cual se encuentra sumergido en una cámara llena de nitrógeno líquido. El proceso de molienda criogénica consistió en hacer oscilar un impactador de acero dentro del vial de molienda, a una frecuencia de 15 Hz por un tiempo 3 min, al cual se le denominó ciclo. El procedimiento de molienda consistió en un pre-enfriamiento de 10 min, para continuar con 10 ciclos de 3 min de molienda con pausas de 2 min entre cada ciclo para enfriar nuevamente el material. El tiempo total de molienda fue de 30 minutos. Al finalizar el tiempo de molienda, el material es retirado del vial en forma de polvo fino.

2.2.2 Preparación de materiales compuestos por mezclado en estado fundido.

La elaboración de los materiales compuestos de la OMMT con los polímeros en estado fundido, se realizó en un extrusor doble husillo co-rotatorio marca Rondol, con un diámetro de tornillo de 10 mm y una relación longitud – diámetro, L/D, igual a 25:1. La configuración de los husillos del extrusor se muestra en la Figura 7.

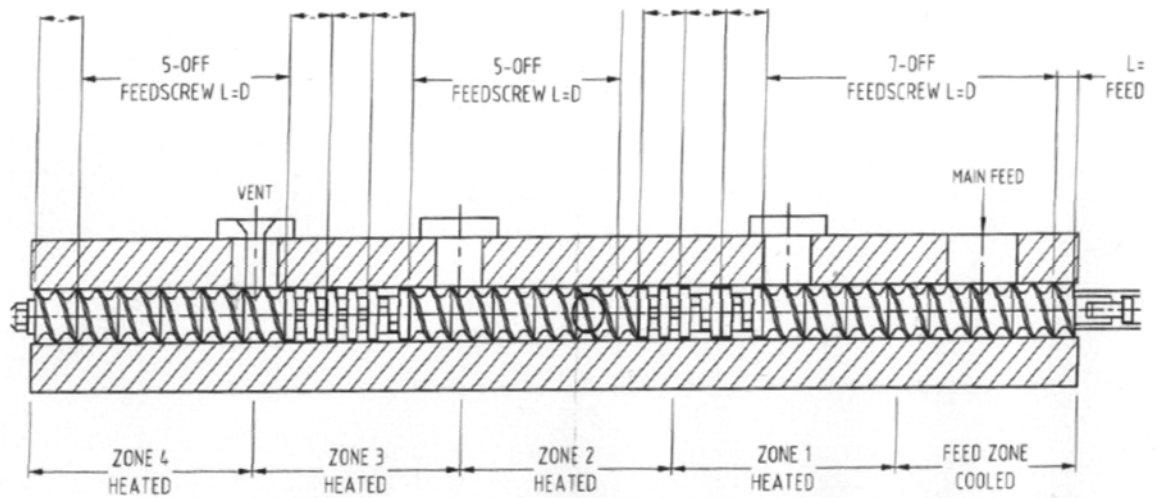


Figura 7. Configuración de los husillos del extrusor Rondol.

El perfil de temperaturas utilizado durante la extrusión fue la siguiente: 140°C a la entrada del extrusor, 165°C, 165°C, 185°C y 185°C, en la zona 1, 2, 3 y 4, respectivamente. En la zona de dosificación la temperatura fue de 190°C. La velocidad del giro de los husillos se mantuvo en 100 rpm. En la zona de alimentación, se introdujo la OMMT con el polímero, para lo cual se utilizó aceite mineral para impregnar los gránulos de polímero con la OMMT. El material extruído, fue enfriado en un baño con agua y posteriormente cortado. En la Tabla 5, se presenta la identificación de cada una de las muestras procesadas mediante extrusión. A cada formulación se colocó la letra M para identificar que se realizó en proceso en fundido (por la palabra en ingles *melt*)

Tabla 5. Mezclas de PP y PPgAM con OMMT realizadas en el extrusor

Código	Matriz de Polímero	% OMMT
MPP	PP-Homopolímero	0
MPP-2	PP-Homopolímero	2
MPP-4	PP-Homopolímero	4
MPP-8	PP-Homopolímero	8
MPPgAM	PPgAM	0
MPPgAM-2	PPgAM	2
MPPgAM-4	PPgAM	4
MPPgAM-8	PPgAM	8

*Nota: la letra M, indica el proceso de preparación en fundido (melt), PP y PPgAM indican el tipo de resina y los números representan el porcentaje de arcilla (OMMT) dentro del material compuesto

2.2.3 Preparación de películas mediante moldeo por compresión.

Las películas de las mezclas obtenidas en el criomolino y en el extrusor se elaboraron mediante moldeo por compresión utilizando una prensa Carver. La temperatura de moldeo fue de 170°C para los materiales compuestos de PPgAM/OMMT, y de 190°C para los materiales de PP/OMMT. Se colocaron aproximadamente 0.5 g de muestra entre dos placas de acero (15 cm x 15 cm) calentadas a la temperatura de moldeo correspondiente para cada polímero. Posteriormente se reblandece el material por 1 ó 2 minutos sin ejercer presión,

para después ejercer una presión de 22 MPa durante 2 min para el PPgAM y 2 min con 30 s para el PP. El enfriamiento se realizó con la presión sostenida mediante recirculación de aire en el sistema de placas.

2.3 Caracterización

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)

Las muestras obtenidas del criomolino fueron caracterizadas por FTIR para determinar los grupos funcionales del polímero después de la molienda. Los espectros fueron analizados mediante la preparación de pastillas de KBr con la muestra (polvo) obtenido de la criomolienda, a una relación de 5:1 de KBr:muestra (aproximadamente 50 mg de KBr y 10 mg de muestra). La obtención de los espectros se realizó en un espectrómetro Thermo Nicolet 6700, a una resolución de 4 cm^{-1} , realizando 32 barridos por muestra en un rango de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. También se obtuvieron los espectros FTIR de las películas obtenidas mediante moldeo por compresión provenientes del material criomolido y el obtenido por extrusión.

2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El estudio de los cambios en la temperatura de fusión y cristalización de los materiales compuestos con respecto a los polímeros originales fueron evaluados por DSC. Se evaluaron el material obtenido por criomolienda y de las

películas del material criomolido y extruído. El equipo utilizado para el análisis térmico fue un calorímetro Diamond DSC de Perkin Elmer con el software Pyris para el análisis de las curvas, calibrado con un estándar de Indio. La cantidad de muestra analizada fue de aproximadamente 5 mg, la cual fue encapsulada en un portamuestra de aluminio. El barrido de temperatura se realizó a 10°C/min, siguiendo las siguientes condiciones:

- 1) Un primer calentamiento de 40°C a 220°C, para borrar la historia térmica del polímero.
- 2) Se mantuvo la muestra a una temperatura de 220°C, durante tres minutos para completar la fusión del polímero.
- 3) Se realizó un enfriamiento de 220°C a 40°C para evaluar las características de cristalización del material.
- 4) Se mantuvo la muestra a 40°C por un tiempo de tres minutos.
- 5) Por último, se realiza un segundo calentamiento de 40°C a 220°C para evaluar las características de fusión del material.

A partir de los termogramas obtenidos se determinaron los siguientes parámetros: temperatura de cristalización (T_C) tomada como el máximo del pico exotérmico; la temperatura de fusión (T_m) tomada como el máximo del pico endotérmico y las entalpías de fusión (ΔH_m) y de cristalización (ΔH_C), respectivamente. También se determinó el parámetro $T_{C_{onset}}$, el cual se refiere a la temperatura de inicio de la cristalización.

La variación de los experimentos por DSC se realizó evaluando tres muestras de PP con los mismos parámetros experimentales, obteniendo los siguientes valores de desviación: para T_{m1} fue de ± 0.26 °C, $T_c \pm 0.21$ °C, el ΔH_{m1} varió ± 13.18 J/g.

2.3.3 Difracción de Rayos-X

Se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X de las películas de PP/OMMT y PPgAM/OMMT de los materiales criomolidos y extruidos. Las mediciones se realizaron en un difractómetro Siemens. El tipo de radiación utilizada fue $CuK\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$). El rango de ángulos registrados es de $2\theta=2^\circ$ hasta $2\theta=12^\circ$.

2.3.4 Propiedades Mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las películas de los materiales compuestos de PP y PPgAM obtenidos por la criomolienda y por extrusión. Las películas, con dimensiones de 9 cm x 5 cm con 1 mm de espesor, fueron evaluadas en una máquina de tensión modelo Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 1000 Kgf. Los ensayos de tensión se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de deformación de 50 mm/min.

2.3.5 Microscopía electrónica de barrido

El análisis de la morfología del polímero, en películas fracturadas en nitrógeno líquido, fue evaluado en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo. Las muestras fueron observadas a un voltaje de 5 KV y una distancia de trabajo de 5 mm.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cambios estructurales y morfológicos de la organoarcilla provocados por la criomolienda

La influencia de la criomolienda en la morfología y arreglo cristalino de la organoarcilla cloisite 20A (OMMT) será discutida a continuación. En la Figura 8, se muestra la morfología de la OMMT antes de la criomolienda. Se observa que la OMMT sin moler presenta una morfología laminar con pliegues en las orillas, con un tamaño de partícula aproximado de entre 20 y 50 μm .

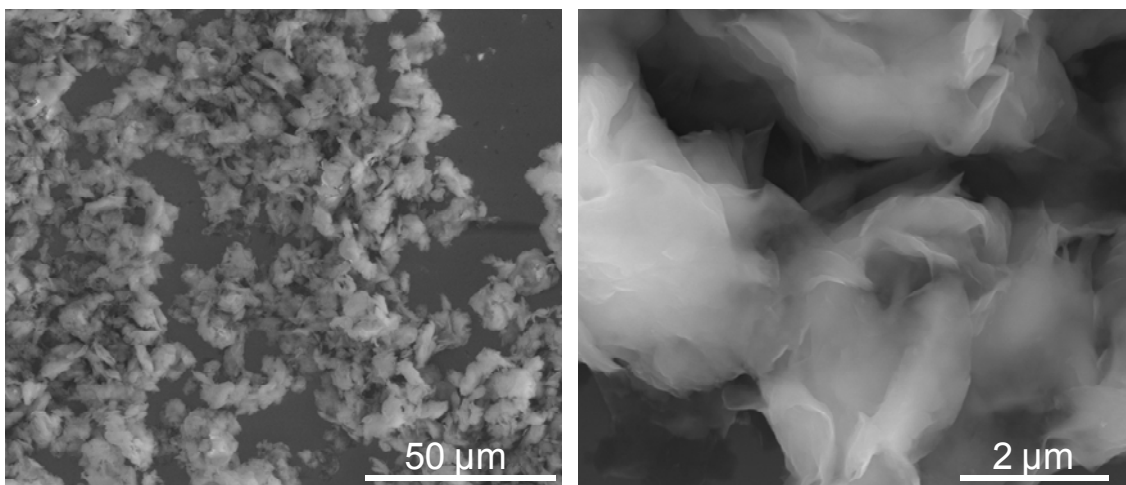


Figura 8. Imagen de SEM sobre la morfología de Cloisite 20A (OMMT) antes de la criomolienda

Después de haber criomolido la OMMT durante 30 min (Figura 9), se observó una reducción no uniforme en el tamaño de las partículas. Aparentemente los tactoides de láminas de arcilla han sido compactados, perdiendo los pliegues de la OMMT. Este cambio morfológico es consecuencia de los altos impactos a los que fue sometida la OMMT durante el proceso de criomolienda.

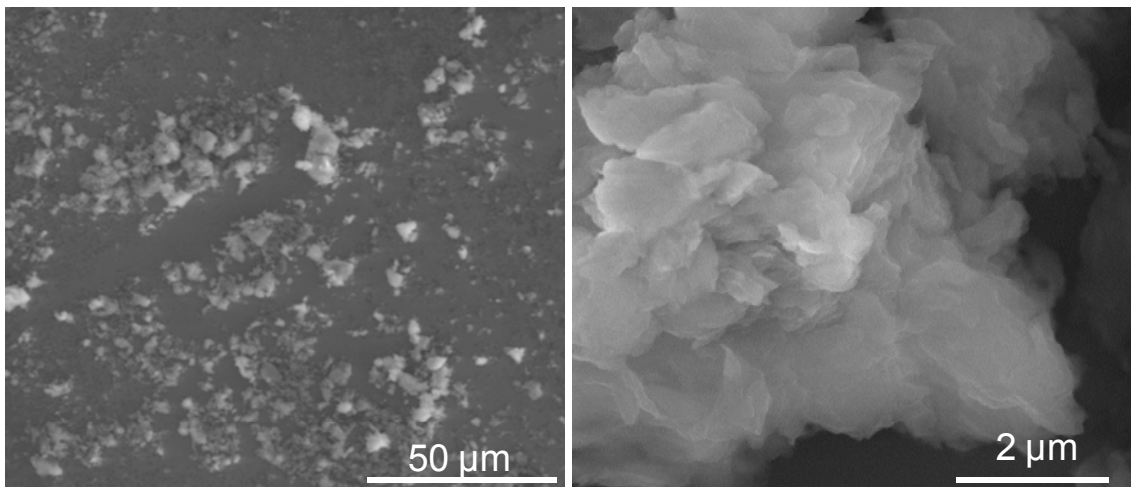


Figura 9. Imagen de SEM de Cloisite 20A después de moler durante 30 min en el criomolino

Los cambios en el arreglo cristalino de la OMMT, analizados por difracción de rayos X (DRX), se muestran en la Figura 10. El patrón de difracción de la OMMT antes de la criomolida (Figura 10a) presenta el pico de difracción a 2θ de 3.5° asociada al espacio interlaminar del plano 001 de láminas de silicato modificadas^[37], además se observa un pico a 7° que corresponde al espaciamiento interlaminar del plano 001 de la arcilla que

contiene grupos sodio en la superficie.^[37, 38] Después de haber criomolido la OMMT durante 30 min (Figura 10b), se observa que el pico 2θ de 7° ha disminuido su intensidad considerablemente, y el pico a 2θ de 3.66° tiene una forma más ancha, lo cual indica que hay un cambio en la estructura cristalina de las partículas de OMMT. Es probable que durante la criomolienda, se hayan introducido imperfecciones cristalinas a la partícula de OMMT, lo cual también es asociada a la disminución de tamaño de partícula que sufrió durante la criomolienda.^[32, 33]

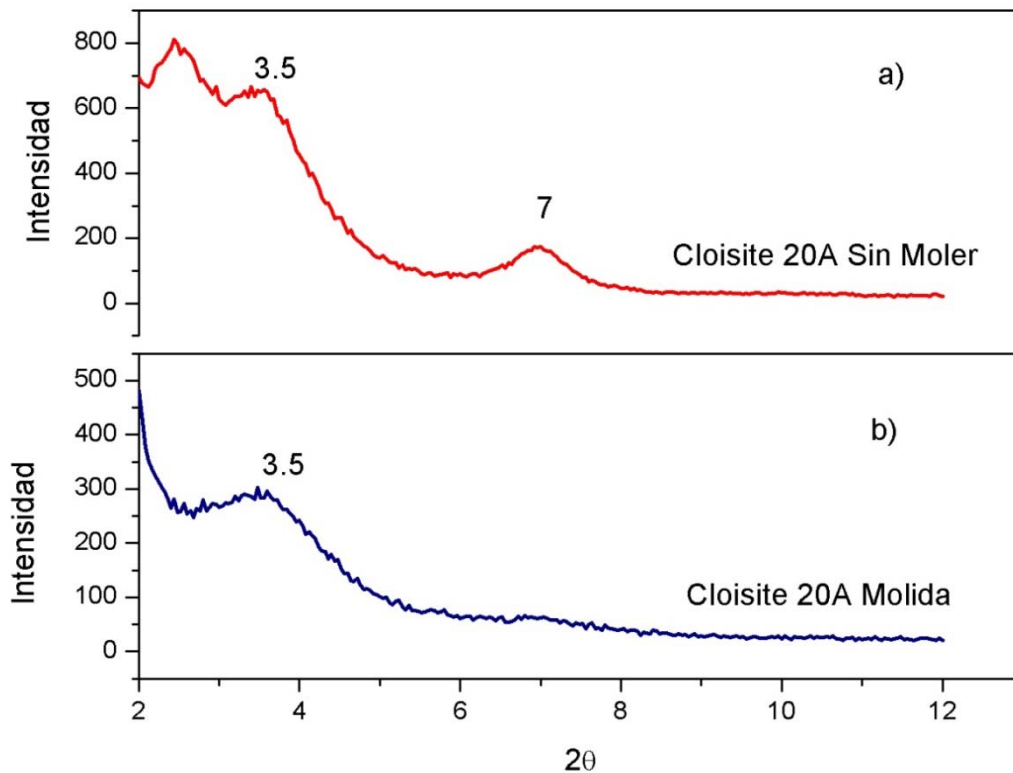


Figura 10. Difractogramas de la OMMT a) antes de ser molida y b) después de 30 min de criomolienda

3.2 Caracterización de los materiales compuestos de los polvos de PP/OMMT y PPgAM/OMMT obtenidos por criomolienda

El material compuesto de PP y PPgAM con la OMMT, obtenidos en el criomolino en forma de polvo, fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), para determinar los cambios en los grupos funcionales del polímero y evaluar las propiedades fisicoquímicas del polímero por calorimetría diferencia de barrido.

3.2.1 Caracterización de los grupos funcionales

La estructura química de los grupos funcionales en los materiales compuestos de PP/OMMT y PPgAM/OMMT preparados por la criomolienda, se evaluaron por FTIR utilizando pastilla de KBr. En la Figura 11, se muestra el espectro FTIR de la OMMT dispersa en KBr sin moler, en el cual se pueden observar las señales características de la OMMT^[39,40]: 3620 cm^{-1} que corresponde al enlace entre el hidrógeno del agua interlaminar con los oxígenos superficiales de la arcilla, 1038 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O de la arcilla, 525 cm^{-1} y 473 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Mg, respectivamente. Las señales de mayor intensidad (1038 cm^{-1} y las bandas en el rango de $470\text{-}530\text{ cm}^{-1}$), serán de gran ayuda para determinar la presencia de la arcilla dentro del polímero.

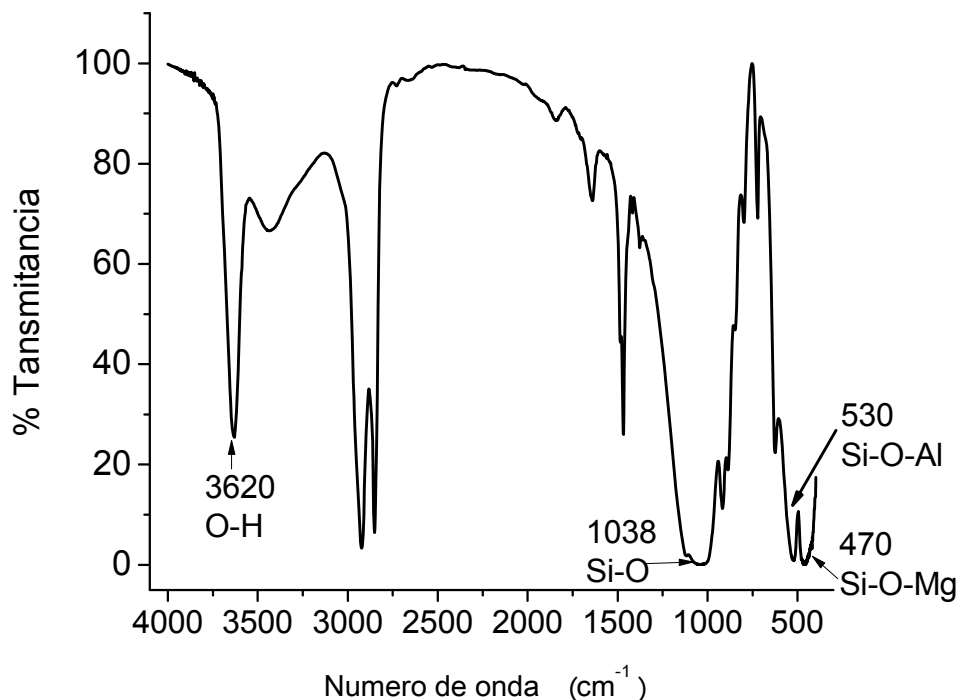


Figura 11. Espectro de Infrarrojo de Cloisite 20A (OMMT) en modo transmitancia. Espectro obtenido en pastilla de KBr.

En la Figura 12 se muestran los espectros de las mezclas de PP con OMMT, en pastilla de KBr, de los polvos obtenidos de la criomolienda. En todos los espectros se pueden observar las señales más características del polipropileno^[41]: 2950 cm⁻¹ las bandas del estiramiento simétrico y asimétrico de metilenos y metilos (-CH₂-, -CH₃), 1460 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ deformación de metilos y metilenos, 1160 cm⁻¹ estiramiento C-C, 990 y 972 cm⁻¹ flexión C-H fuera del plano del grupo vinilo. Al incrementar la cantidad de OMMT dentro del PP, se pueden observar la banda característica de la OMMT a 1038 cm⁻¹ (Si-O), además de observar una banda a 3620 cm⁻¹ asociada al estiramiento O-H del

agua interlamilar, el cual es de muy baja intensidad. Cabe mencionar que cada muestra fue evaluada por triplicado para verificar la homogeneidad de la distribución de la OMMT en el polímero, dando en todas las evaluaciones el mismo espectro para cada muestra.

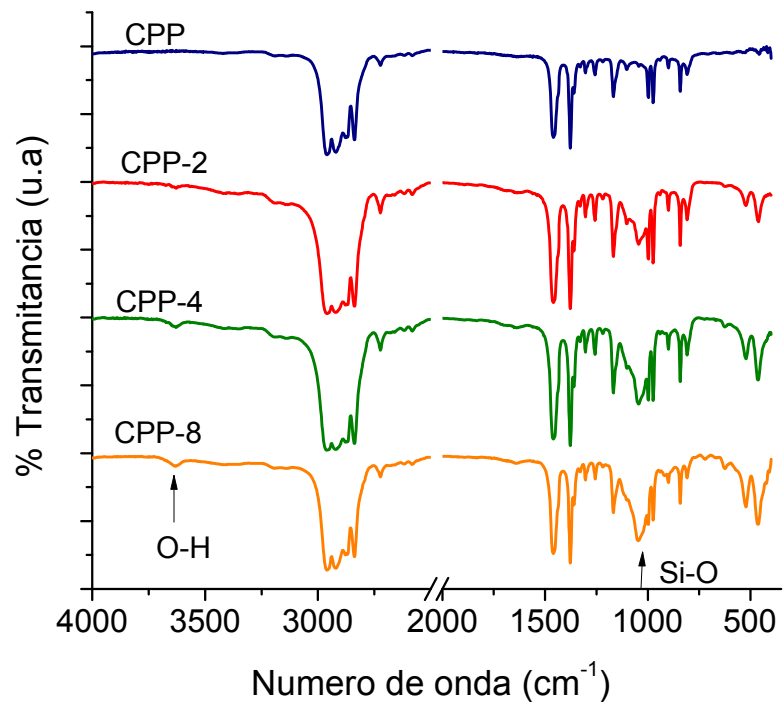


Figura 12. Espectros FTIR de las mezclas de PP con 2, 4, y 8% de OMMT obtenidos del criomolino. Muestra obtenida en pastilla de KBr

En la Figura 13 se muestran los espectros de las mezclas de OMMT con PPgAM (injertado con 1% en peso de anhídrido maleico), en pastilla de KBr, de los polvos obtenidos de la criomolienda. Al igual que en las muestras de PP/OMMT, se pueden observar las bandas características de la OMMT dentro

del PPgAM a 1038 cm^{-1} (Si-O). También se observan las bandas características del PP, así como las bandas características del grupo anhídrido maleico: a 1780 cm^{-1} asociada al estiramiento del carbonilo (C=O) del grupo anhídrido maleico, así como la banda a 1710 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del carbonilo de la forma diácido del anhídrido maleico cuando se encuentra hidratado. ^[42]

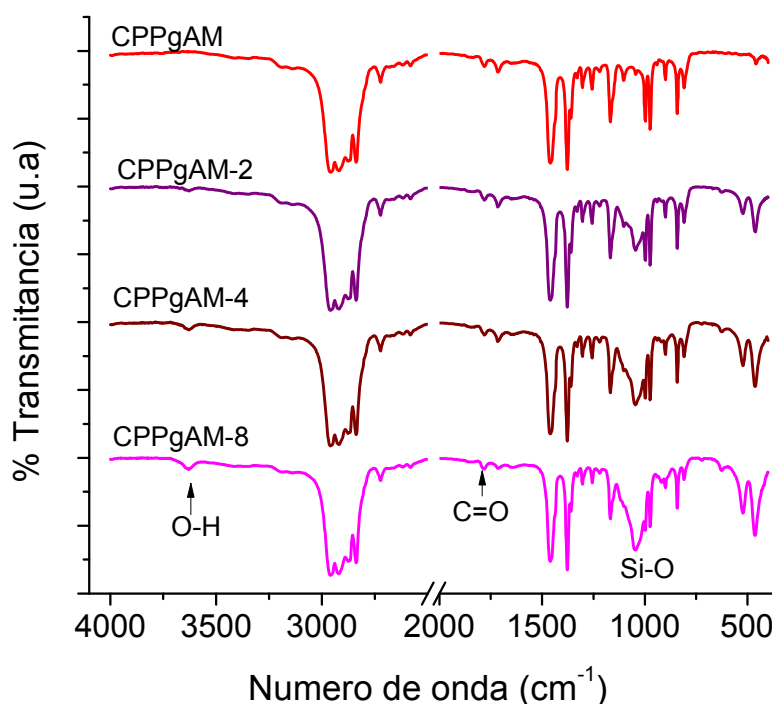


Figura 13. Espectros FTIR de las mezclas de PPgAM con 2, 4, y 8% de OMMT obtenidos del criomolino. Muestra obtenida en pastilla de KBr

Las muestras obtenidas del criomolino no presentaron algún pico de oxidación del polímero en el rango de $2000\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$, en la cual se presentan las bandas del grupo carbonilo asociados a la formación de grupos como

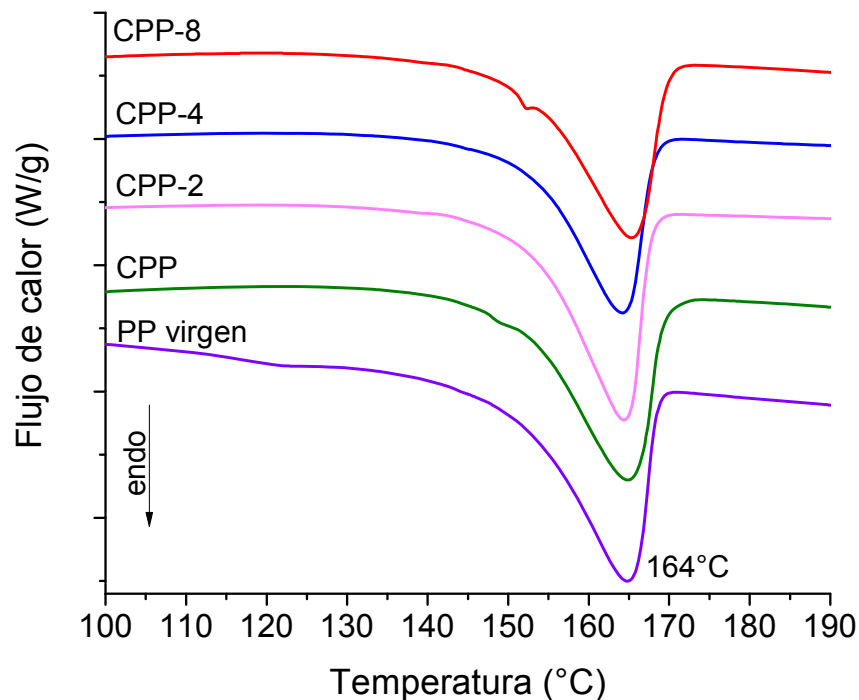
aldehídos, cetonas, lactonas, entre otros.^[43] Por lo tanto, el proceso de criomolienda no induce reacciones de oxidación, ni altera los grupos funcionales del polímero.

3.2.2 Efecto del criomolido en las propiedades fisicoquímicas del polipropileno.

El comportamiento térmico de los polvos obtenidos en el criomolino fue analizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se analizaran los valores de la temperatura de fusión (pico endotérmico) del primer ciclo de calentamiento (T_{m1}) y la entalpía de fusión (ΔH_{m1}). También se analizó la temperatura de cristalización en la base del pico, denominada $T_{C_{onset}}$, la cual fue obtenida en el ciclo de enfriamiento. Se utilizó el primer ciclo de calentamiento para determinar los cambios en la cristalinidad del polímero inducidos por la criomolienda, sin inducir una historia térmica al polímero durante en el segundo calentamiento. La historia térmica de los polímeros es la información de esfuerzos térmicos que memorizan las macromoléculas por la temperatura de calentamiento o enfriamiento al que es sometido un polímero.^[44] En este estudio, la historia térmica que se ha inducido al polímero por la criomolienda se evaluó con T_{m1} .

En la Figura 14a se muestran las endotermas del primer ciclo de calentamiento de los polvos CPP y CPP/OMMT. El CPP presenta un pico de fusión bien definido con un máximo en la temperatura de fusión (T_{m1}), de

alrededor de 164°C , el cual es muy cercano al valor del PP virgen (164.76°C). Los diferentes CPP/OMMT presentan valores semejantes al CPP, sin que haya una influencia considerable por la cantidad del OMMT en el polímero. En la Figura 14b se presentan las endotermas del primer calentamiento de los polvos de CPPgAM y los diferentes CPPgAM/OMMT. El valor de T_{m1} para el CPPgAM es de 162°C , y el del PPgAM virgen es de 163.3°C . Mientras que para los CPPgAM/OMMT es de alrededor 161°C , siendo muy semejante a la del CPPgAM. Estos valores nos indican que la incorporación de la OMMT no promueve cambios considerables en la temperatura de fusión del material criomolido.



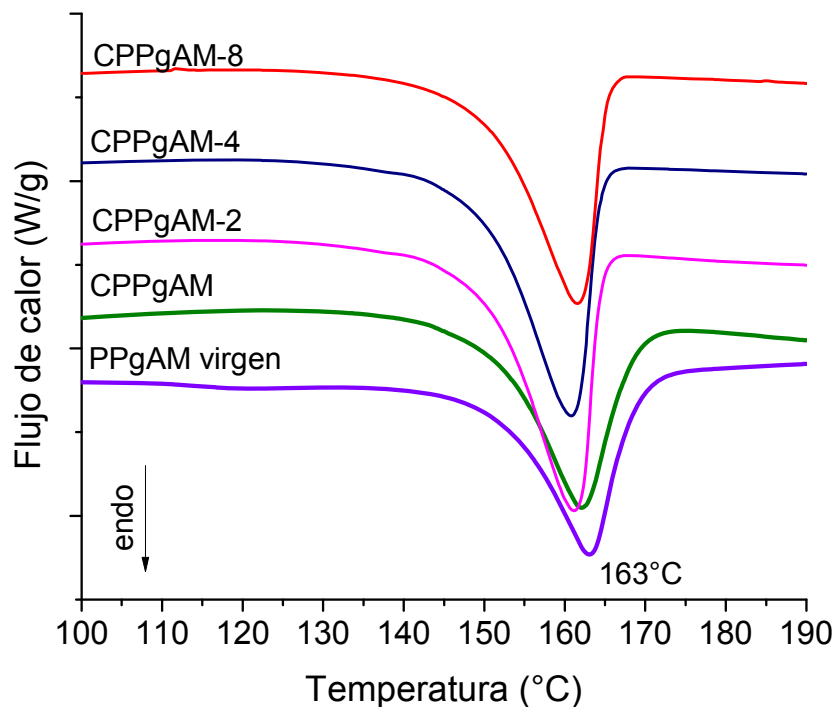


Figura 14. Endotermas (pico de fusión) del primer calentamiento de a) PP y b) PPgAM con OMMT obtenidos por criomolienda

Los valores de $T_{C_{onset}}$, ΔH_{m1} y % cristalinidad, se muestran en la Tabla 6. En general, la ΔH_{m1} del CPP (93.68 J/g) no cambia con respecto al PP virgen (94.99 J/g). Al incorporar la OMMT al polímero, los valores de ΔH_{m1} tienden a disminuir levemente, sugiriendo que la OMMT podría favorecer una disminución en la cristalinidad del PP. Por lo que respecta al CPPgAM, el ΔH_{m1} del CPPgAM (68.63 J/g) no cambia de manera considerable con respecto al PPgAM virgen (70.45 J/g). Al incorporar la OMMT, el valor de ΔH_{m1} aumenta, y por lo tanto la cristalinidad. Este resultado se debe al efecto que puede presentar el grupo anhídrido maleico en favorecer la interacción química con la superficie de la OMMT^[38] promoviendo un efecto nucleante en el polímero.

La T_{Conset} ayuda a determinar el efecto nucleante que puede tener una partícula inorgánica dentro de un polímero^[48]. La T_{Conset} del PP virgen fue de 120°C y después de haber sido criomolido CPP, el valor se desplaza a alrededor de 122°C al igual que para los diferentes CPP/OMMT. En el caso de PPgAM, la T_{Conset} fue de 115.8°C, y se desplazó a 121°C tanto para el CPPgAM como para el CPPgAM/OMMT. Aparentemente, la criomolienda induce un efecto nucleante en el polímero, lo cual ha sido observado por otros autores.^[46]

Tabla 6. Valores de DSC del pico de fusión (primer calentamiento, T_{m1}) y pico de cristalización (T_{conset}) de los polímeros procesados por criomolienda.

Propiedades	Muestra	Contenido de arcilla (%)				Material original	
		0	2	4	8	PP	PPgAM
T_{m1} (°C)	CPP	164.80	164.34	164.14	165.35	164.7	
	CPPgAM	162.00	161.12	160.80	161.59		163.1
ΔH_{m1} (J/g)	CPP	93.68	90.45	81.89	88.92	95.0	
	CPPgAM	68.63	83.36	82.89	78.17		70.4
Cristalinidad (%)	CPP	45	43	39	43	45	
	CPPgAM	34	40	40	37		34
T_{Conset} (°C)	CPP	122.11	123.31	123.46	122.64	120.1	
	CPPgAM	121.23	121.27	121.33	120.88		115.8

Las variaciones en la temperatura de cristalización, pueden estar asociadas a cambios en la distribución de pesos moleculares^[46] así como un efecto de la OMMT al haberse exfoliado dentro del PP.^[48] Se ha reportado^[46] que cuando el PP es sometido a criomolienda, la fase α -iPP se transforma a una morfología nanocristalina, la cual se confirma por la ausencia del pico de difracción de esa fase en el patrón de difracción de rayos X (DRX) del PP, pero con la presencia de un pico endotérmico en el termograma de DSC. La morfología es el resultado de la ruptura de las esferulitas en pequeños apilamientos de lamelas cristalinas, las cuales posteriormente se rompen en bloques para dar finalmente una estructura amorfa. Sin embargo, estas estructuras pueden ser reversibles, presentando cambios en la proporción de fases cristalinas del PP al realizar un post-proceso, como el moldeo por compresión.

Los resultados obtenidos por DSC confirman que la criomolienda no promueve la formación de un polipropileno amorfo, pues en todas las muestras se puede observar claramente el pico de fusión en el primer calentamiento realizado en el DSC. Una opción para corroborar este resultado sería el realizar análisis de difracción de rayos X a los polvos obtenidos de la criomolienda.

3.3 Caracterización de las películas PP/OMMT y PPgAM/OMMT obtenidos por criomolienda y extrusión

3.3.1 Influencia del procesamiento en la distribución y estructura cristalina de la OMMT en el polímero

En la Figura 15, se muestra la superficie de fractura de la película MPP-8 (PP/ 8%OMMT preparado por extrusión) obtenida en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Se observa en la Figura 15a, que el PP presenta una fractura dúctil, la cual ocurre en la mayor parte de la superficie observada. Además se observaron agregados de la OMMT (Figura 15b), los cuales presentan cierta compatibilidad con la matriz pues no se observa la formación de huecos en la interfase entre el aglomerado y la matriz. El aglomerado de la OMMT tiene una morfología alargada con apilamiento de las láminas de la OMMT, sugiriendo que el mezclado por extrusión logró modificar el apilamiento de las láminas de la OMMT, ya que no se observaron partículas completas como fase dispersa. En la Figura 15c, se muestra la superficie de fractura de las películas CPP-8 (PP/ 8%OMMT preparado por criomolienda), la cual presenta una superficie más lisa que la película de MPP-8. Este mecanismo de falla es característico de una fractura frágil. La formación de agregados de la OMMT en CPP-8 (Figura 15d), es de menor tamaño que los observados en la películas MPP-8.

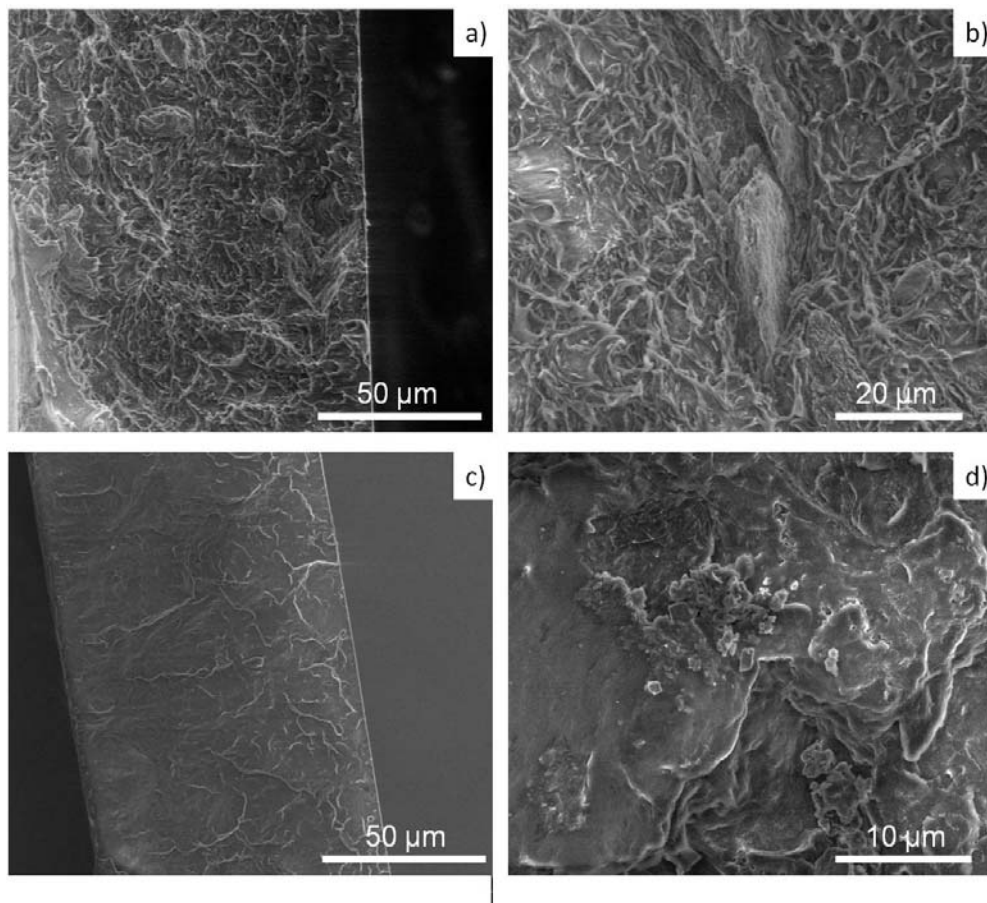


Figura 15. Morfología de la superficie de fractura de la película a,b) MPP-8 y c,d) CPP-8

En la Figura 16 se muestran las imágenes de la morfología que presenta la superficie de fractura MPPgAM-8 (PPgAM/ 8%OMMT preparado por extrusión). La superficie de fractura de la película (Figura 16a) muestra una superficie lisa con ligeras deformaciones plásticas, las cuales están presentes en la mayor parte de la superficie fracturada. Sin embargo, la formación de aglomerados en forma de pequeños tactoides podría estar presente, pero no se observaron con facilidad durante el análisis por SEM de la muestra a mayores magnificaciones (Figura 16b). En los materiales obtenidos por criomolienda,

CPPgAM-8, la morfología de la superficie de fractura de la muestra CPPgAM-8 también presenta una superficie lisa con una leve deformación plástica. Al igual que en MPPgAM-8, la formación de aglomerados de OMMT es difícil de observar. La deformación plástica que presenta la fractura de las películas con PPgAM y 8% de OMMT, podría asociarse a la alta fluidez del PPgAM virgen (115 g/10min), así como al efecto que presenta la OMMT como reforzamiento del polímero, haciendo al polímero frágil.^[49] Se ha reportado que el PPgAM presenta una buena interacción con los grupos funcionales de la OMMT^[38], mejorando la compatibilidad de la OMMT con el PP y reduciendo la formación de aglomerados.

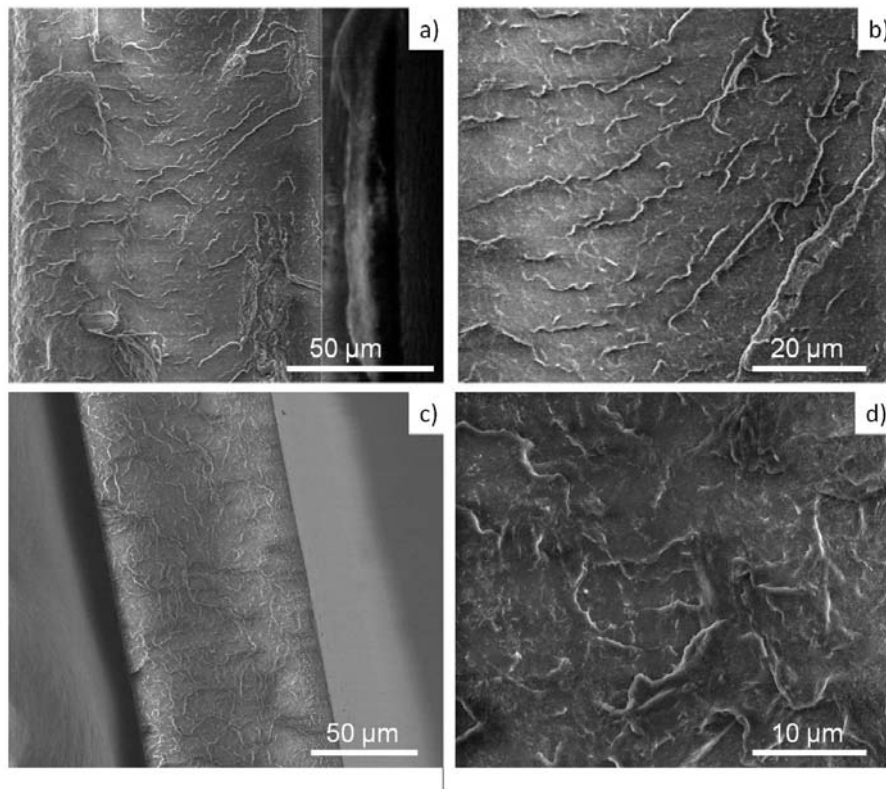


Figura 16. Morfología de la superficie de fractura de la película de a,b) MPPgAM-8 y c,d) CPPgAM-8

El análisis de DRX de las películas PP y PPgAM con 8% de OMMT procesados mediante extrusión y criomolido se muestran en la Figura 17. Las películas MPP-8 y CPP-8 presentan un ángulo $2\theta=3.5^\circ$, que corresponde al espacio interlaminar del plano 001 de láminas de la OMMT. De tal manera que ninguno de los dos procesamientos ayudo al proceso de una total exfoliación de las láminas de OMMT. Sin embargo, para la muestra criomolidada CPP-8, la intensidad del pico disminuye, lo que podría indicar que se haya alcanzado un grado mayor de intercalación ó se deba a un disminución en la cristalinidad de la OMMT.

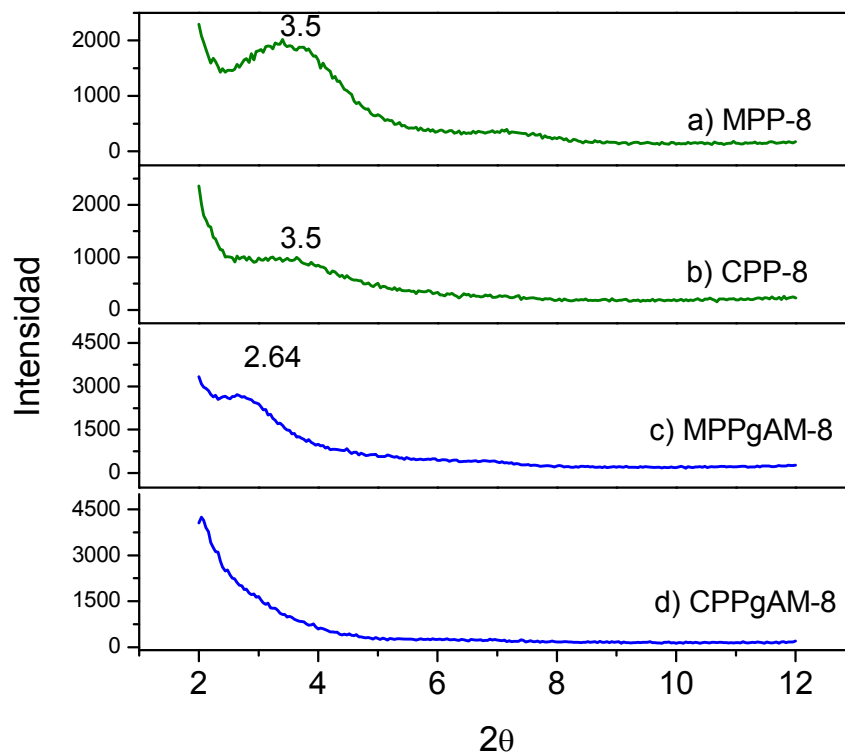


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X de las películas de polipropileno/8% OMMT procesados por a,c) criomolienda y b,d) extrusión.

Para los compuestos de PPgAM/OMMT, se observó un desplazamiento del pico 2θ a 2.64° para MPPgAM-8 y para CPPgAM-8 es difícil determinar un pico debido a la limitante por la resolución del equipo. Los resultados sugieren que el PPgAM favorece el incremento en el espacio interlaminar de las láminas de arcilla comparada con el PP. Esto se debe a que la interacción que hay entre el grupos anhídrido maleico del PPgAM y el grupo funcional de la OMMT aumenta el espacio interlaminar.^[28] Esto confirma los resultados de otros autores en el que existe un grado de intercalación más grande en los compuestos con una matriz de PPgAM que con una de PP.^[27,57]

Haciendo un comparativo entre los compuestos extruídos y los criomezclados, se puede observar que los compuestos criomezclados presentan cambios en el ángulo 2θ de la difracción del plano 001. Esto puede deberse a la inducción de imperfecciones en las partículas de la OMMT, como se observó en la criomolienda de la OMMT. También es posible una reducción en el número de apilamientos dentro del polímero debido a una intercalación. Y al utilizarse el PPgAM, hay una mejor interacción entre el polímero con las láminas de la OMMT, incrementando el espacio interlaminar, lo cual se da independientemente del tipo de proceso utilizado para el material compuesto.

3.3.2 Caracterización de los grupos funcionales de las películas por espectroscopía de FTIR

En la Figura 18 se presentan los espectros FTIR de las películas de PP y PP/ 8%OMMT del material obtenido por criomolienda y extrusión. En los

espectros del CPP y MPP no se observa cambios en los picos característicos del polipropileno. En los espectros de las películas de CPP-8 y MPP-8 se observan las bandas características de la OMMT a 1038 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O de la OMMT, así como el conjunto de bandas entre 525 cm^{-1} y 473 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Mg, respectivamente.

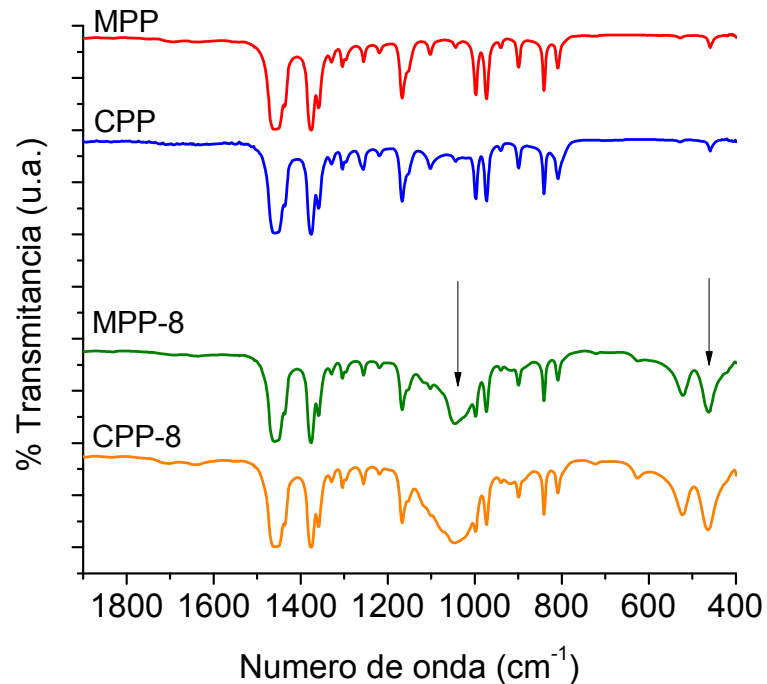


Figura 18. Espectros de FTIR en la región de 1900 a 400 cm^{-1} de películas de PP y PP/ 8% OMMT del material obtenido por criomolienda y extrusión.

En la Figura 19, se presentan los espectros FTIR de las películas de PPgAM y el PPgAM/ 8% OMMT del material obtenido por criomolienda y extrusión. Las películas de MPPgAM y CPPgAM, no presentan cambios en la

intensidad del pico a 1780 cm^{-1} asociada al C=O del anhídrido maleico. Esto se comprobó midiendo el área del pico a 1780 cm^{-1} y dividiéndolo con el área del pico a 1160 cm^{-1} , donde la relación de áreas para MPPgAM (0.137) y CPPgAM (0.131) se pueden considerar muy semejantes. En cambio, la relación de áreas $1780\text{ cm}^{-1} / 1160\text{ cm}^{-1}$ para los materiales CPPgAM-8 y MPPgAM-8 fue de 0.119 y 0.164, respectivamente. Este resultado se debe a que el grupo anhídrido maleico interactúa mediante fuerzas de van der Waals con la OMMT^[50] disminuyendo la intensidad del pico a 1780 cm^{-1} , siendo más evidente en la película de CPPgAM-8 que en la de MPPgAM-8.

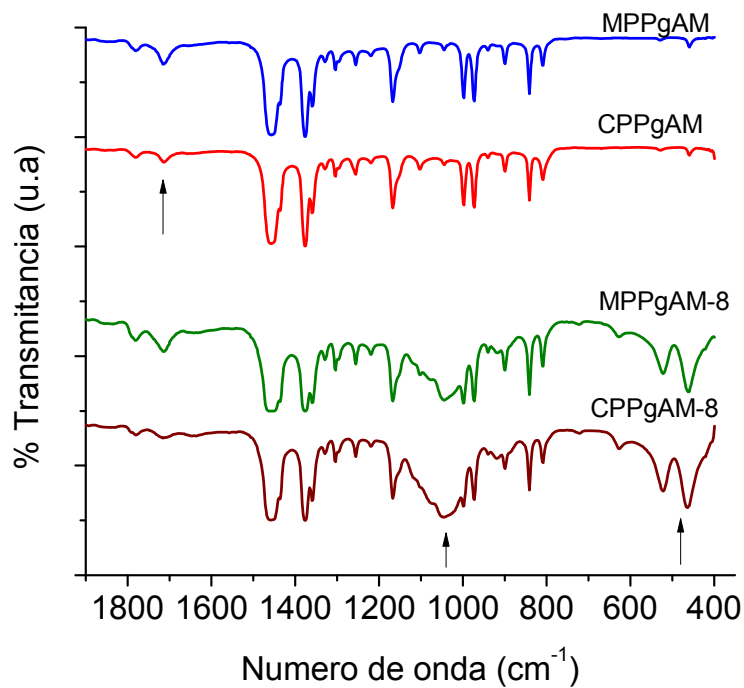
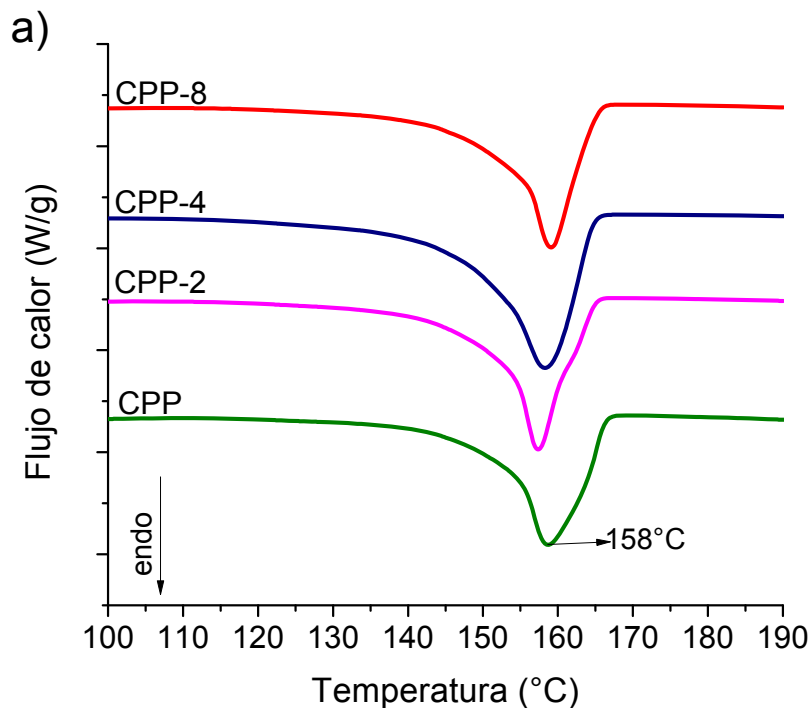


Figura 19. Espectros FTIR en la región de $1900\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ de películas de PPgAM y PPgAM/ 8% OMMT del material obtenido por criomolienda y extrusión

3.3.3 Propiedades fisicoquímicas de las películas.

Los cambios en las propiedades fisicoquímicas de las películas se evaluaron mediante DSC. Los materiales de PP y PPgAM con OMMT obtenidos por criomolienda y por extrusión, se discutirán a partir de cambios en el pico de fusión del segundo calentamiento (pico endotérmico, T_m), así como el pico de cristalización obtenido durante el ciclo de enfriamiento (pico exotérmico, $T_{C_{onset}}$).

En la Figura 20, se muestran las curvas del pico de fusión de las películas de PP/OMMT de los materiales obtenidos por criomolienda (Figura 20a) y extrusión (Figura 20b). Todas las películas presentaron un solo pico de fusión bien definido, con cambios casi despreciables en el máximo del pico T_m . La forma del pico en la muestra CPP-2 presenta un hombro a 162°C que podría deberse a una recristalización o reorganización de los cristales formados durante el ciclo de enfriamiento.^[51]



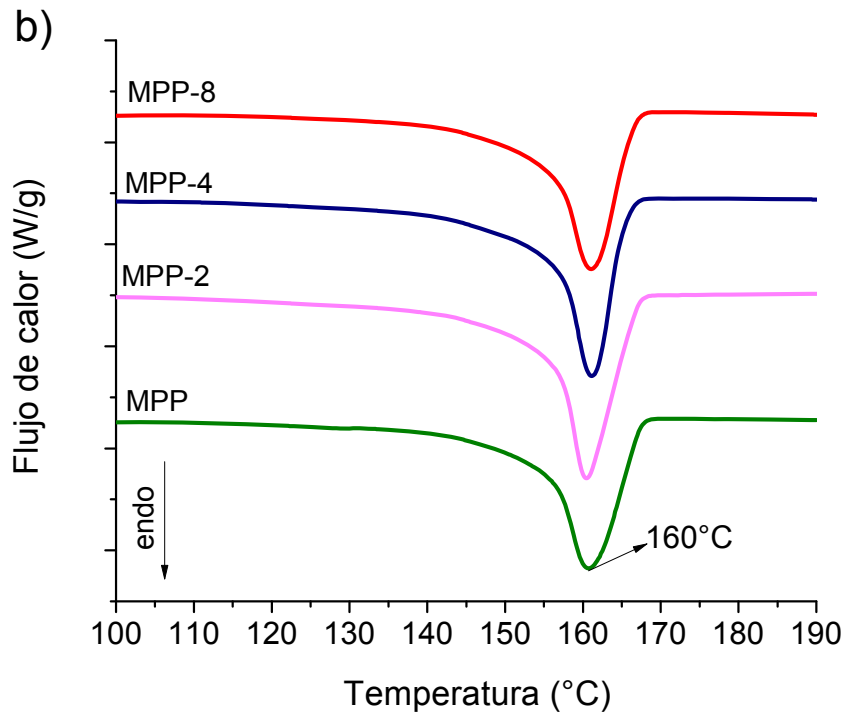


Figura 20. Endotermas del segundo calentamiento de películas PP/OMMT a las diferentes concentraciones de OMMT. Material obtenido por a) criomolienda y b) extrusión

Los valores de $T_{C_{onset}}$, ΔH_m y % cristalinidad de las películas de PP y PP/OMMT del material criomolido y extruído, se muestran en la Tabla 7. La $T_{C_{onset}}$ de CPP a las diferentes concentraciones de OMMT cambio en tan solo 1°C comparada con la del CPP, lo que sugiere que no hay efecto nucleante importante de la OMMT en el polímero. Las películas de MPP a las diferentes concentraciones de OMMT presentaron un aumento de 1 a 4°C en la $T_{C_{onset}}$, sin mostrar una dependencia con el contenido de OMMT. Cuando hay un efecto nucleante de partículas inorgánicas en el polímero, es común observar un cambio en la Tc a valores más altos de temperatura.^[47,52,53]

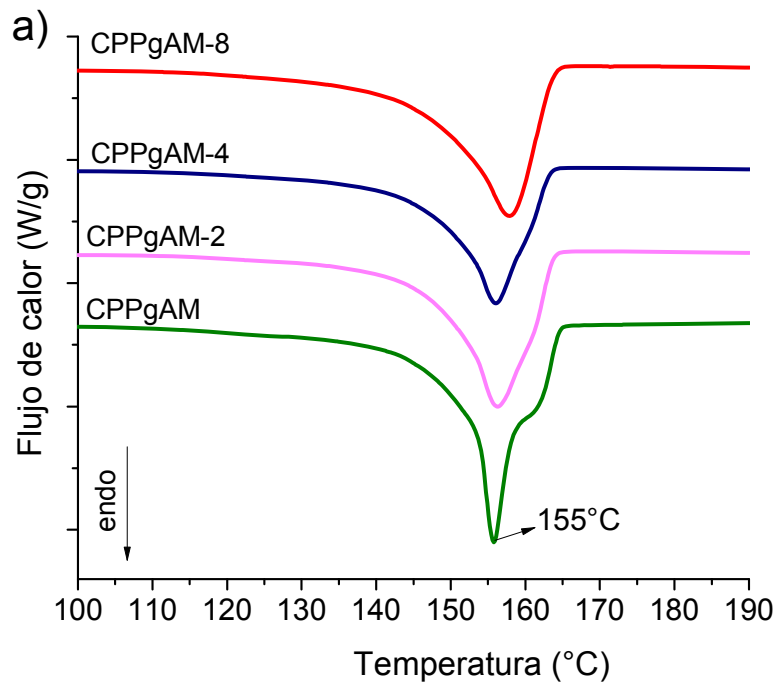
Tabla 7. Valores de DSC del pico de fusión (segundo calentamiento, **T_m**) y **pico de cristalización** (T_{conset}) de los materiales compuestos con PP.

Propiedades	Muestra	Contenido de arcilla (%)			
		0	2	4	8
T _m (°C)	CPP	158	156	157	158
	MPP	160	160	161	161
ΔH _m (J/g)	CPP	78.1	87.2	113.7	83.3
	MPP	96.2	112.3	101.3	87.2
Cristalinidad (%)	CPP	37	42	54	40
	MPP	46	54	48	42
T _{Conset} (°C)	CPP	123	123	124	124
	MPP	120	121	124	122

En cambio, el % de cristalinidad del PP y la entalpía de fusión (ΔH_m) de las películas, aumentó con el contenido de OMMT en el polímero, lo cual se observó en ambos tipos de procesamiento. Solo en el caso de las películas MPP, se observó que la cristalinidad de las películas disminuye al aumentar la concentración de OMMT. Mientras que las películas de CPP-4 y MPP-2, fueron las que mostraron un aumento más significativo en la cristalinidad respecto al CPP y MPP sin OMMT. Las variaciones en el grado de cristalinidad pueden deberse al confinamiento de aglomerados de pocas láminas de OMMT que se encuentran intercaladas o también a un ligero aumento en el núcleo de esferulitas debido a las láminas de OMMT exfoliadas y/o intercaladas.^[54]

Por lo que respecta al análisis de las películas con PPgAM/OMMT de los materiales obtenidos por criomolienda y extrusión, tampoco se observó un

cambios considerable en la T_m del pico de fusión (Figura 21). La forma del pico para CPPgAM es más estrecha cerca de 156°C y muestra un hombro en aproximadamente 161°C , el cual va desvaneciéndose conforme aumenta el contenido de OMMT (Figura 21a). En las curvas de fusión correspondientes a las películas de MPPgAM (Figura 21b), también se puede apreciar un hombro en el pico de fusión a 161°C . El hombro observado podría deberse a un segundo tipo de cristales que están fundiendo dentro del polímero, los cuales se deben a los grupos funcionales propios del PPgAM provocando la formación de cristales imperfectos. Por lo tanto, el hombro a 161°C se debe a un proceso de recristalización o reorganización de los cristales formados durante el proceso de enfriamiento.^[51]



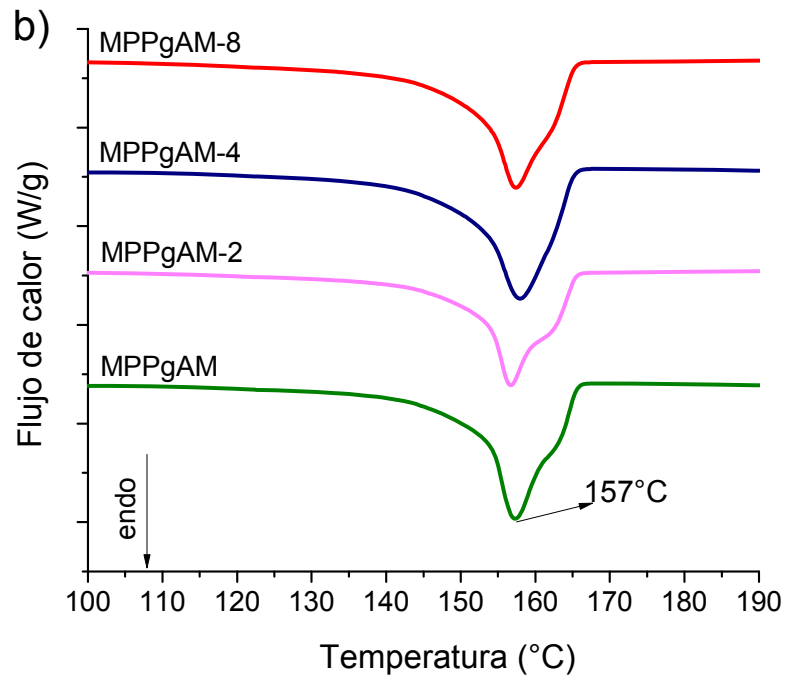


Figura 21. Endotermas del segundo calentamiento de películas CPPgAM y CPPgAM con OMMT a las diferentes concentraciones de OMMT. Material obtenido por criomolienda.

En la Tabla 8, se muestran los valores de $T_{C_{onset}}$, ΔH_m y % cristalinidad de las películas con PPgAM. Las películas de CPPgAM/OMMT presentan un aumento mínimo de la $T_{C_{onset}}$ de 1 a 2°C con respecto al CPPgAM, sugiriendo un ligero efecto nucleante de la OMMT en el polímero, además el % de cristalinidad es menor comparado con el observado para el CPPgAM. Por lo que respecta a las películas del material extruado, las películas presentaron una variación casi despreciable en la $T_{C_{onset}}$ (1°C) respecto al MPPgAM, y el % de cristalinidad tuvo un ligero incremento al aumentar el contenido de OMMT. La

película de MPPgAM-2 fue la muestra que presentó los valores más bajos de % de cristalinidad y ΔH_m .

Tabla 8. Valores de DSC del pico de fusión (segundo calentamiento, T_m) y pico de cristalización (T_{conset}) de los materiales compuestos con PPgAM.

Propiedades	Muestra	Contenido de arcilla (%)			
		0	2	4	8
T_m (°C)	CPPgAM	156	156	156	158
	MPPgAM	157	157	158	157
ΔH_m (J/g)	CPPgAM	104.6	90.2	79.0	93.5
	MPPgAM	87.7	77.8	93.2	91.3
Cristalinidad (%)	CPPgAM	50	43	38	45
	MPPgAM	42	37	45	44
T_{conset} (°C)	CPPgAM	121	121	122	123
	MPPgAM	122	121	122	121

Se ha reportado que las nanoarcillas pueden tener un efecto dual en el comportamiento de cristalización.^[55] Las láminas de arcilla puede actuar como agentes nucleantes incrementando la T_c , o puede ocurrir que las láminas de arcilla restringen el acceso de las cadenas poliméricas a los puntos cristalinos del polímero, reduciendo el grado de cristalinidad.^[56] Ambos efectos dependen del tipo de dispersión de la arcilla, así como de la interacción que tenga con el polímero. En los materiales obtenidos por criomolienda se observó una disminución de la cristalinidad del PPgAM, esto puede ser debido a una

modificación estructural de la arcilla generada por los altos esfuerzos de corte durante el proceso, impidiendo así, que las cadenas poliméricas pudieran dirigirse hacia puntos de crecimiento cristalino. Mientras que los obtenidos por extrusión fue ligeramente mayor, ya que mediante esta técnica, las cadenas poliméricas tienen mayor facilidad de movimiento e interactuar con los puntos cristalinos que se fueron generando.

Conforme a lo observado en los patrones de difracción de rayos X y DSC, se puede proponer que el material obtenido por criomolienda tiende a ser más amorfo, ya sea porque se obtiene un mejor proceso de intercalación de las láminas de la OMMT o por la modificación estructural que sufre la arcilla durante la criomolienda. Lo anterior se ve reflejado en una mejor interacción entre las láminas de arcilla con el polímero, impidiendo la movilidad de las cadenas poliméricas para formar esferulitas, provocando una disminución en el porcentaje de cristalinidad en el polímero.

3.3.4 Propiedades mecánicas de las películas de PP/ OMMT

En la Figura 22 se muestran los resultados del módulo de Young de las películas de PP/OMMT obtenidas por criomolienda y extrusión. Se puede observar un aumento en el módulo conforme aumenta la cantidad de OMMT. A la concentración de 8% de OMMT, las películas MPP-8 tienen un módulo de Young de 1.9 GPa, mientras que las muestras criomolidas (CPP-8) presenta un valor de 2.4 GPa. Las películas CPP-8 aumentaron un 50% respecto al valor del CPP, mientras que la película MPP-8 aumento en 18%. Este aumento en el

módulo está asociado a un aumento en la rigidez del material, lo cual sucede cuando se incorpora una carga inorgánica a un material polimérico.

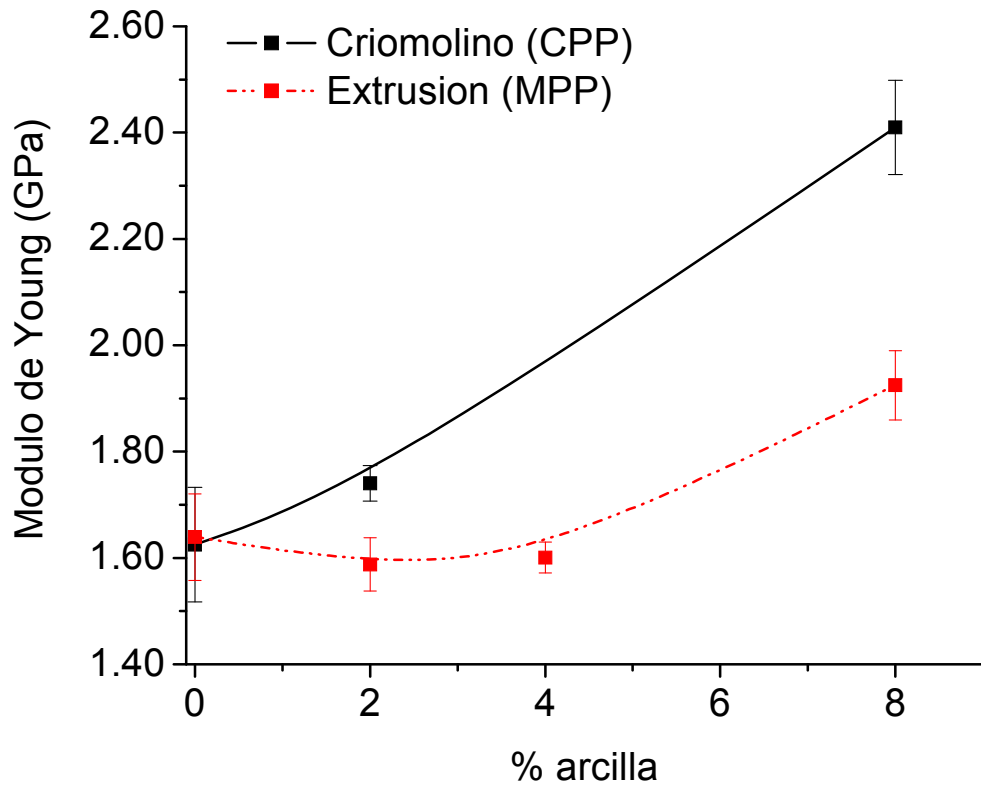


Figura 22. Módulo de Young de las películas de polipropileno/OMMT obtenidos de material extruido y criomezclado.

Al aumentar el modulo, el material se vuelve frágil, lo cual provoca una disminución considerable de la resistencia tensil de la película (Figura 23). Realizando una comparación entre los dos métodos de procesamiento, el valor de la resistencia disminuye considerablemente en las películas del material criomezclado. Sin embargo, también la caída en la resistencia para ambos

casos, CPP-8 y MPP-8, puede estar relacionada con los aglomerados observados en las imágenes de SEM, los cuales pudieron crear puntos de falla en las películas.^[31]

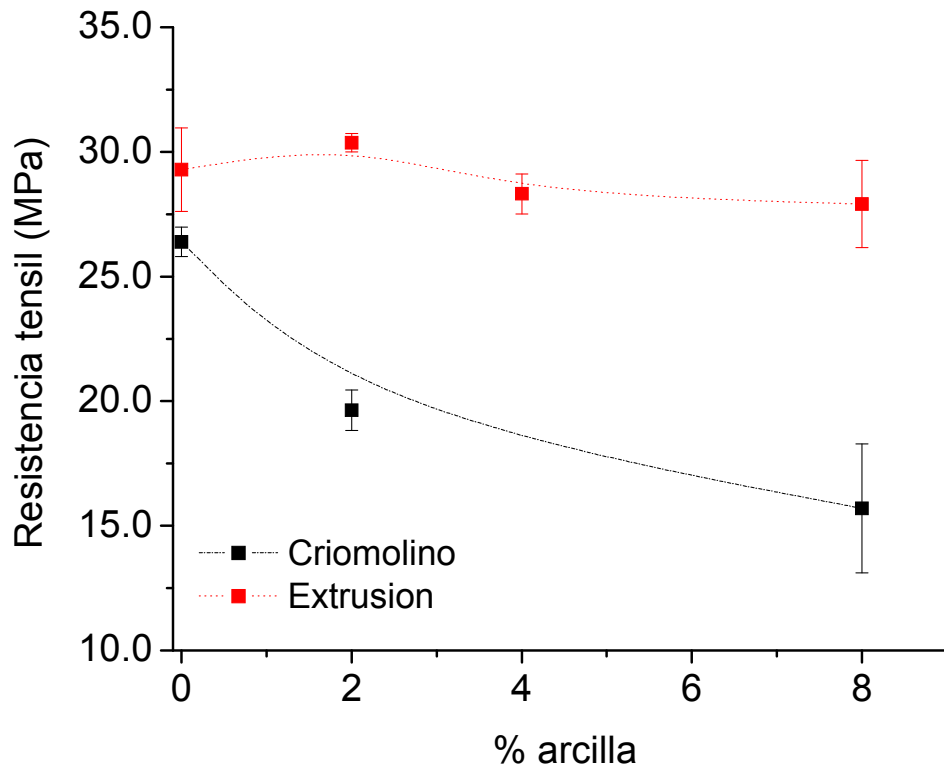


Figura 23. Resistencia tensil de las películas de polipropileno /OMMT obtenidas del material extruidos y criomezclado

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

El proceso de criomolienda provocó cambios morfológicos y estructurales en la organoarcilla, debido a una reducción del tamaño de la partícula, promoviendo un cambio en el arreglo cristalino.

El proceso de criomolienda no promueve cambios en la estructura química de los polímeros, sin embargo la cristalinidad del polipropileno se reduce por la incorporación de la organoarcilla. Mientras en el polipropileno funcionalizado, la compatibilidad entre la carga y la matriz favorece un aumento en la cristalinidad del polímero. En general, la criomolienda no promueve la formación de un polímero totalmente amorfo.

En las películas de los materiales criomolidos se observaron agregados de organoarcilla de menor tamaño que en las películas de los materiales extruidos, manteniendo su arreglo cristalino. Al incorporar la organoarcilla, el polipropileno se vuelve ligeramente más cristalino, lo cual puede asociarse tanto a un proceso de intercalación como a una disminución del tamaño de la partícula.

Cuando se utilizó el polipropileno funcionalizado, se mejoró la interacción entre la organoarcilla y el polímero, aumentando el espacio interlaminar de la arcilla solo en el material criomolido. Mientras que la cristalinidad del polipropileno funcionalizado disminuye posiblemente a una restricción del movimiento en las macromoléculas.

Finalmente, se obtuvo un aumento en el módulo de Young de las películas del material criomolido comparada con el material extruido, afectando la resistencia tensil de las películas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mai, Y-W. and Z-Z. Yu, *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, p. 130, England, 2006.
2. Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, characterization and applications*. McGraw Hill Nanoscience and Technology Series, p. 9-15, USA, 2006.
3. Ray, S. S. and M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28, p. 1539-1641, 2003.
4. Karian H.G., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Nanocomposites*, Marcel Dekker Inc., p. 39-40, New York, 1999.
5. Hussain, F., M. Okamoto, R.E. Gorga, and M. Hojjati, *Journal of Composite Materials*, 40, p. 1511-1575, 2006.
6. D.R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, 49, p. 3187-3204, 2008.
7. V. Mittal, *Materials*, 2, p. 992-1057, 2009.
8. Kiliaris, P. and C.D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science*, 35, p. 902-958, 2010.
9. Melo, J. D., C.R.R. Almeida, C. A. Paskocimas, R. M. Mendonça and A. M. Medeiros, *Journal of Composite Materials*, 42, p. 2363-2375, 2008.
10. Wakabayashi, K., D. A. Dikin, C. Pierre, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 41, p. 1905-1908, 2008.
11. Abareshi, M., S. M. Zebarjad and E. K. Goharshadi, *Journal of Composite Materials*, 43, p. 2821, 2009.
12. Liu Y. and Q. Wang, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, p. 961-968, 2008.
13. Witkin D. B. and E.J. Lavernia. *Progress in Materials Science*, 51, p. 1-60, 2006.
14. A. Calka and D. Wexler. *Nature*, 419, p. 147, 2002.
15. Furgiuele, N., A. H. Lebovitz, K. Khait and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 33, p. 225, 2000.

16. Smith A. P., H. Ade, C. C. Koch, S. D. Smith and R. J. Spontak, *Macromolecules*, 33, p. 1163-1172, 2000.
17. Smith, A. P., H. Ade, C. M. Balik, C. C. Koch, S. D. Smith and R. J. Spontak, *Macromolecules*, 33, p. 2595-2604, 2000.
18. Lebovitz, A. H., K. Khait, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 35, p. 8672-8675, 2002
19. Ganglani M., J. M. Torkelson, S. H. Carr and K. Kaith, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, p. 671.679, 2001.
20. Tboa Y., A.H. Lebovitz, and J. M. Torkelson, *Polymer*, 46, p. 4753, 2005.
21. Smith A. P., R. J. Spontak, C. C. Koch, S. D. Smith and H. Ade, *Macromolecular Materials and Engineering*, 274, p. 1-12, 2000.
22. Smith A. P., J.S. Shay, R. J. Spontak, C. M. Balik, H. Ade, S. D. Smith and C. C. Koch, *Polymer*, 41, p. 6271-6283, 2000.
23. Ezquerro-Sanz T., Z. Denchev, I. Sics and A. Nogales, *Patente ES 2 188 329 B1*, España, 2004.
24. Mano, J. F., S. Denchev, A. Nogales, M. Bruix, T. A. Ezquerro, *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, p. 778-788, 2003.
25. Alvarez C., A. Nogales, M. C. García-Gutierrez, A. Sanz, Z. Denchev, S. S. Funari, M. Bruix, T. A. Ezquerro, *The European Physical Journal E*, 18, p. 459-465, 2005.
26. Wang, Z. M., E. Manias, H. Nakajima and T. C. Chung, *Macromolecules*, 36, p. 8919-8922, 2003.
7. Maiti P., P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa and Arimitsu Usuki. *Macromolecules*, 35, p. 2042-2049, 2002.
28. Nam, P. H., P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polymer*, 42, p. 9633-9640, 2001.
29. Manias, E., L. Wu, A. Touny, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, 13, p. 3516-3523, 2001.
30. Zhang Q., K. Wang, Y. Men and Q. Fu, *Chinese Journal of Polymer Science*, 21, p. 359-367, 2003.

31. Selvakumar, V., K. Palanivelu and K. Palanikumar, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, p. 671-681, 2010.
32. Zhu, Y. G., Z. Q. Li, D. Zhang and T. Tanimoto, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, p. 501-505, 2006.
33. Zhu, Y. G., Z. Q. Li, D. Zhang and T. Tanimoto, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, p. 1161-1167, 2006.
34. Yanguo Z., Di Zhang and Z. Quiang, *J. Polym Sci Part B: Polym Phys.*, 46, p. 1571-1576, 2008.
35. Narh, K. A. and G. Terife, *ANTEC*, p. 349-353, 2009.
36. Narh, K. A. and G. Terife, *NSTI-Nanotech*, 1, p. 909-912, 2010.
37. Cui, L. and D. R. Paul, *Polymer*, 48, p. 1632-1640, 2007.
38. Sharma, S. K. and S. K. Nayak, *Polymer Degradation and Stability*, 94, p. 132-138, 2009.
39. Tuesta, E.G., M. Vivas, R. Sun y A. Gutarra, *Rev. Soc. Quím. Perú*, 71, p. 26-36, 2005.
40. Vargas-Rodríguez, Y. M., V. Gómez-Vidales, E. Vázquez-Labastida, G. Aguilar-Sahagún, A. García-Borquez, M. Salmón y H. Murrieta-Sánchez, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, p. 135-144, 2008.
41. Norman, C., D. Lawrance and W. Stephen, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press. 3rd. Edition. 1990
42. Roover, B., M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras and A. Momtaz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33, p. 829-842, 1995.
43. Rabek, J. F., *Radiation Curing In Polymer Science and Technology*, Kluwer Academic Pub., 1994.
44. Salamon, A. W. and K.J. Fielder, *Handbook of Plastics Analysis (Plastics Engineering)*, p. 70, CRC Press, 2003.
45. Zhang, Q., K. Wang, Y. Men, X. Gao and Q. Fu, *Chinese Journal of Polymer Science*, 22, p. 175-182, 2001.
46. Stranz, M. and U. Köster, *Colloid Polymer Science*, 282, p. 381-386, 2004.
47. Mittal, V., *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.

48. Ku, K. H. and S. C. Kim. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, p. 1539-1549, 2009.
49. Ramsaroop A., K. Kanny, T. P. Mohan, *Materials Sciences and Applications*, 1, p. 301-309, 2010.
50. Shi H., T. Lan, and T. Pinnavaia, *Journal Chemical Materials*, 8, p. 1584-1587, 1996.
51. Cho K., F. Li, J. Choi, *Polymer*, 40, p. 1719-1729, 1999.
52. Liu X., Q. Wu, *Polymer*, 42, p. 10013-10019, 2001.
53. Ku K.H., S. C. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, p. 1539-1549, 2009.
54. Tidjani, *Polymer Degradation and Stability*, 82, p.133, 2008.
55. Pircheraghi, G., H. Nazockdast and M. M. Salehi, *Micro & Nano Letters*, 6, p. 628-632, 2011.
56. Chung, M. J., L. W. Jang, J. H. Shim and Yoon J., *Journal of Applied Polymer Science*, 95, p. 307-311, 2005.