

# Influencia de la criomolienda en la morfología y propiedades de materiales compuestos de polipropileno y organoarcillas

Edith M. Hernández-Torres<sup>A,B</sup>, Francisco J. Rodríguez-González<sup>C</sup>,  
Virgilio A. González-González<sup>A,B</sup>, Sofía Vázquez-Rodríguez<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME

<sup>B</sup> CIIDIT-UANL

<sup>C</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila.(CIQA)  
sofia.vazquezrd@uanl.edu.mx

## RESUMEN

*Se elaboraron dos tipos de materiales compuestos formados por una organoarcilla tipo montmorillonita (OMMT) y dos tipos de polipropileno, un polipropileno homopolímero (PP) y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM). La preparación de los materiales compuestos se realizó mediante molienda criogénica para después elaborar película mediante moldeo por compresión. Los polvos y las películas fueron evaluados por FTIR, DSC, DRX and SEM para determinar los cambios químicos, térmicos y estructurales. Además, se evaluaron las propiedades mecánicas en tensión de las películas de los materiales. Debido al proceso de criomolienda, se reduce el tamaño de partícula de la OMMT, mientras que no se observó una modificación estructural de los polímeros. Las películas presentaron cierto grado de intercalación de la OMMT en el PPgAM. Por otra parte, la presencia de los fragmentos de la OMMT aumentó la cristalinidad del PP dando como resultado un importante aumento del módulo de Young.*

## PALABRAS CLAVE

Materiales nanocompuestos, organoarcillas, polipropileno, criomezclado.

## ABSTRACT

*Two different composite materials were prepared, using an organic modified montmorillonite (OMMT) and two types of polypropylene, homopolymer polypropylene (PP) and maleic anhydride-grafted polypropylene (PPgAM). Composites were cryomilled and their films were made by compression molding. Powders and films of composite were evaluated by FTIR, DSC, XRD and SEM to determinate the chemical, thermal and structural changes. Furthermore, the mechanical properties of films were evaluated by tensile tests. Particle size of OMMT was reduced during cryomilling while no structural changes were depicted by polymer. XRD spectra of PPg/OMMT composite films showed some intercalation of OMMT, and the presence of OMMT fragments increased PP crystallinity giving place to an important increment of the Young modulus.*

## KEYWORDS

Nanocomposite materials, organic-clay, polypropylene, cryomilled.

## INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos con cargas que poseen al menos una de sus dimensiones a escala nanométrica son una clase de materiales que han adquirido un gran interés en los últimos años debido a las notables mejoras en las propiedades a bajas concentraciones de nanocarga.<sup>1</sup> Las cargas como las arcillas tipo montmorillonita (MMT) tienen grandes ventajas, ya que con una reducida cantidad de arcilla se puede obtener un aumento considerable en propiedades como módulo tensil, dureza, resistencia tensil, estabilidad dimensional, propiedades barrera a gases, conductividad eléctrica y retardancia a la flama, por mencionar algunas.<sup>2</sup> Dada la naturaleza hidrofílica de la MMT, y la naturaleza hidrofóbica de muchos polímeros, es necesario hacer una modificación superficial a la arcilla mediante la adición de compuestos orgánicos como las sales alquil-amonio para hacerla más hidrofóbica y facilitar su exfoliación en polímeros, como el polipropileno (PP).<sup>3</sup> A las arcillas modificadas con compuestos orgánicos se les denomina organoarcillas o arcilla modificada orgánicamente (OMMT). Aún con la modificación orgánica es posible que no tenga una suficiente compatibilidad con el PP, por lo que otra opción es utilizar un agente compatibilizante como el polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM).<sup>2</sup>

Los métodos convencionales de preparación de materiales poliméricos son la extrusión (estado fundido), solución y polimerización in-situ.<sup>3</sup> Sin embargo, en ocasiones estas técnicas presentan ciertas desventajas al tratar de obtener nanocompuestos pues se tienen que utilizar modificaciones al proceso como la temperatura, tiempo, configuración de los equipos, entre otras.<sup>4</sup> Los cambios en los parámetros de procesamiento provocan en ocasiones degradación del polímero, aumento en la viscosidad, mala distribución de la carga, etc.<sup>5-7</sup> Una alternativa para preparar materiales compuestos poliméricos es el mezclado de alta energía en estado sólido a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero. Este método, llamado criomolienda, consiste en un proceso de molienda mecánica en un ambiente de nitrógeno líquido ( $-150\text{ }^\circ\text{C}$ ). A esa temperatura, el polímero es sólido, y pueden prepararse materiales compuestos

con buena dispersión y en algunos casos exfoliación de la carga dentro de la matriz polimérica, mejorando así algunas de sus propiedades.<sup>1,8-11</sup>

La dispersión de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  en poli(etileno tereftalato) (PET), utilizando la criomolienda, se obtiene en tres etapas: primero se forman láminas de polímero junto con la desaglomeración y reducción del tamaño de partícula del  $\text{SiO}_2$ , posteriormente se dispersan las partículas en el polímero formando un compuesto y finalmente se reduce el tamaño del compuesto.<sup>1</sup> La conductividad eléctrica del nanocompuesto de polianilina/Fe varía por el tamaño y grado de dispersión de las partículas de Fe al utilizar un molino de bolas con un ambiente criogénico.<sup>9</sup> También se ha estudiado la eficiencia del procesamiento de molienda criogénica para la obtención de nanocompuestos poliméricos. Durante la preparación de nanocompuestos con óxido de polietileno (PEO) y polietileno (PE) utilizando como carga reforzante nanotubos de carbono de multi-pared altamente aglomerados se observó que los esfuerzos de corte ocasionados por las bolas del molino originan una deformación plástica en algunas zonas de la matriz polimérica. Esto al observar algunas estructuras fibrilares, así como un mayor espesor de los CNT. También se observó un aumento en el módulo de Young del nanocompuesto PE/CNT, lo cual no se obtiene por otras técnicas de procesamiento.<sup>10,11</sup> En el caso de las nanocargas laminares, se ha logrado exfoliar parcialmente el grafito en polipropileno, provocando una mejoría en la ductilidad, estabilidad térmica y conductividad eléctrica del nanocompuesto con un contenido del 4% de grafito.<sup>12</sup> Por lo que respecta a la incorporación de nanoarcillas en polímeros mediante técnicas de molienda, se requiere de un tiempo largo en el molino de bolas, y provoca cambios importantes en la cristalinidad del polímero.<sup>13</sup>

En este trabajo se estudió la influencia de la criomolienda en la morfología, propiedades fisicoquímicas, morfológicas, estructurales y mecánicas de materiales compuestos de polipropileno con una organoarcilla (OMMT).

## EXPERIMENTACIÓN

### Materiales

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. La organoarcilla utilizada fue una montmorillonita Cloisite 20A (OMMT), modificada con una sal de amonio cuaternaria, obtenida de Southern Clay Products.

### Procedimiento Experimental

La preparación de los compuestos en estado sólido a temperatura criogénica se realizó en un molino criogénico SPEX 6770 Freezer/Mill. Tanto el polímero como la OMMT se colocaron dentro de un vial de policarbonato con un impactador de acero. El vial se sumerge en la cámara del molino la cual está llena de nitrógeno líquido. El proceso de molienda criogénica consistió en un pre-enfriamiento de la muestra por 10 min, para continuar con 10 ciclos de 3 min de molienda con pausas de 2 min para enfriar nuevamente el material. El tiempo total de molienda fue de 30 min con una frecuencia de 15 Hz. Al finalizar el tiempo de molienda, el material fue retirado del vial en forma de polvo fino. Posteriormente, se prepararon películas mediante moldeo por compresión utilizando una prensa Carver, a 2.2 MPa durante 2 min. La temperatura de moldeo fue de 170°C para el PP-g-AM y 190°C para el PP. La cantidad de material compuesto total fue de 1g, con un porcentaje de 2, 4 y 8% en peso de OMMT con respecto al polímero. En la tabla I se presenta la identificación de los diferentes materiales compuestos.

### Caracterización

Los polvos obtenidos de la criomolienda y las películas preparadas mediante moldeo, fueron

Tabla I. Compuestos de PP y PPgAM con OMMT realizados por criomolienda.

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

caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) en un equipo Thermo Nicolet 6700, a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> con 32 barridos por muestra.

Las propiedades fisicoquímicas de los polvos y películas fueron obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo Diamond DSC de Perkin Elmer evaluando ciclos de calentamiento de 40°C a 200°C a una velocidad de 10°C/min, así como un ciclo de enfriamiento de 200°C a 40°C a la misma velocidad. Además se determinó el porcentaje relativo de cristalinidad de las muestras, mediante la relación de la entalpía de fusión y entalpía del polipropileno 100% cristalino (209 Jg<sup>-1</sup>).<sup>14</sup>

Las mediciones de difracción de rayos X de las películas se realizaron en un difractor Siemens con una radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ). El rango de ángulos  $2\theta$  fue desde 2° hasta 12°.

Las propiedades mecánicas de las películas de los compuestos PP/OMMT, cuyas dimensiones fueron 9cmx5cm con 1 mm de espesor, fueron evaluadas en una máquina de tensión modelo Shimadzu AGS-X, a una velocidad de deformación de 50 mm/min.

La morfología del polímero fue evaluada en películas fracturadas en nitrógeno líquido, en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo, operado a un voltaje de 5 kV.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Cambios morfológicos y estructurales de la OMMT debido a la criomolienda

El efecto de la criomolienda sobre la estructura de la OMMT molida a las mismas condiciones de preparación de los materiales compuestos (figura 1) se observó mediante SEM. La OMMT sin moler, presenta una morfología laminar con pliegues en las orillas (figura 1a y 1b), con un tamaño aproximado de partícula de entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ . Después de la criomolienda de 30 min (figura 1c y 1d), se observó una reducción del tamaño de las partículas 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 molienda.

También se evaluaron los cambios en el arreglo cristalino de la OMMT mediante DRX (figura 2). El patrón de difracción de la OMMT antes de la criomolienda, presenta el pico de difracción a un

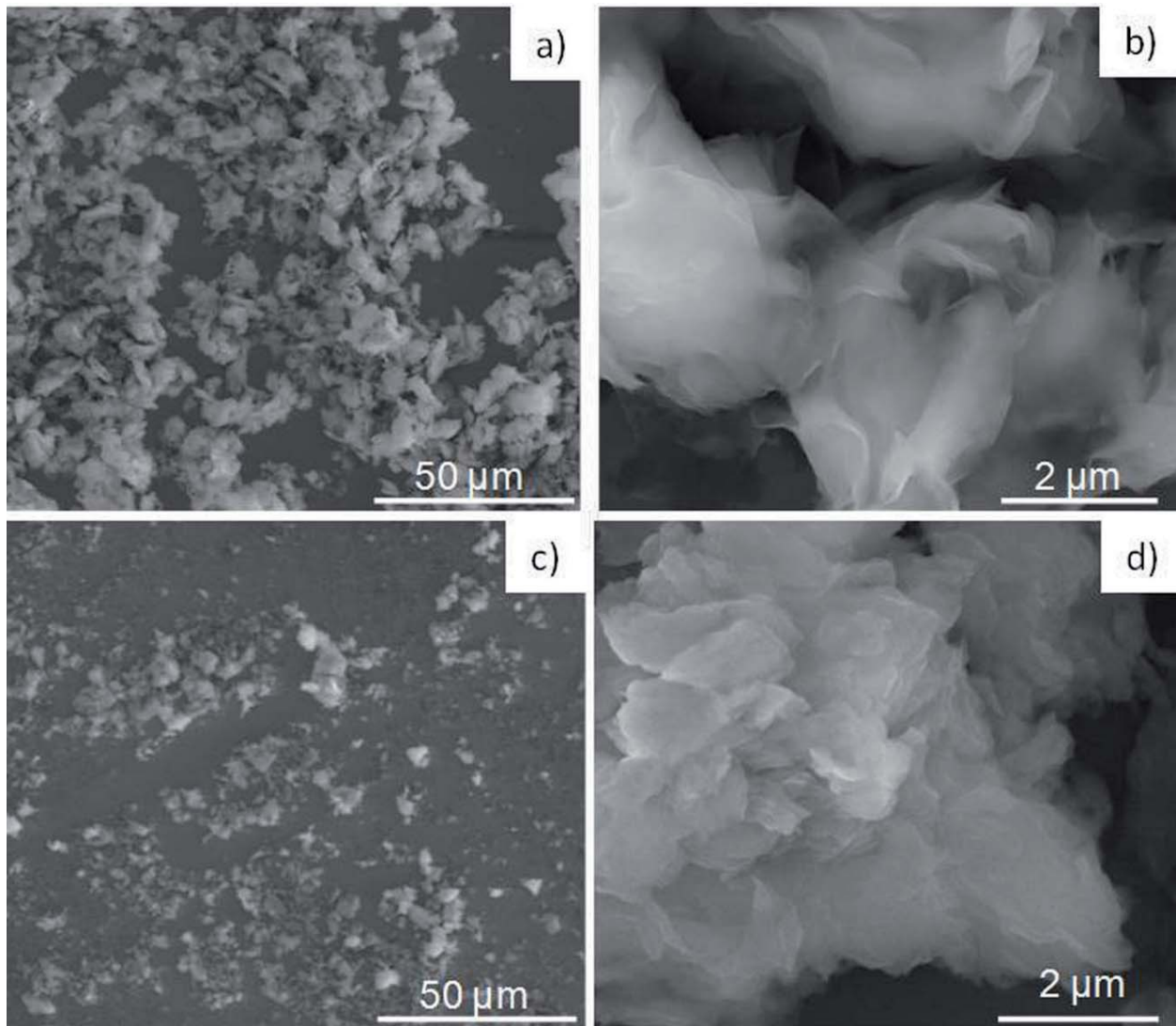


Fig. 1. Imágenes de SEM de la OMMT: a) y b) antes de criomoler, c) y d) después de criomoler.

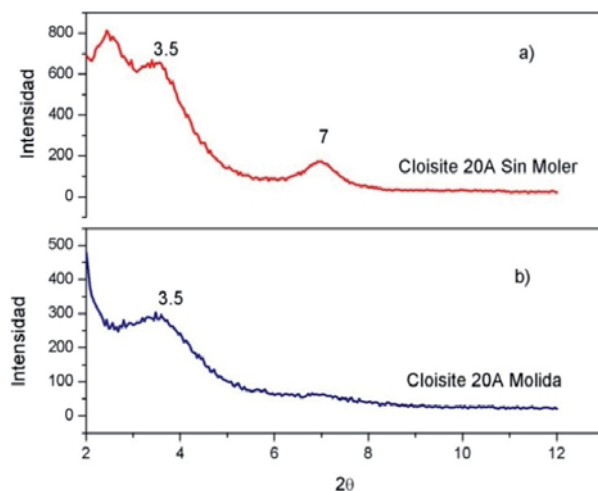


Fig. 2. Difractogramas de la OMMT a) antes y b) después del proceso de criomolienda.

ángulo  $2\theta = 3.5^\circ$ , asociado al espacio interlamilar del plano 001 de láminas de silicato modificadas,<sup>15</sup> además de un pico a  $7^\circ$  que corresponde al espaciado interlamilar del plano 001 de la arcilla que contiene grupos sodio en la superficie.<sup>15,16</sup> También hay una señal a  $2\theta=2.5$  que podría estar relacionada con los pliegues de las orillas. Esa señal desaparece después de la criomolienda lo que corrobora las observaciones de SEM y hace que parezca que la señal a  $3.5$  se vea más ancha. Después de la criomolienda, el pico de  $7^\circ$  ha disminuido su intensidad considerablemente. Posiblemente durante la criomolienda se ocasionaron imperfecciones cristalinas a la partícula, lo cual también se asocia a la disminución del tamaño de partícula que sufrió durante el proceso.<sup>1,8</sup>

### Efecto de la criomolienda en las características fisicoquímicas de los materiales compuestos de PP/OMMT

En la figura 3 se muestran los espectros de infrarrojo de los polvos de los materiales compuestos con PP (CPP) obtenidos por criomolienda. En todos los espectros se observan las señales más características del PP:<sup>17</sup> 2950  $\text{cm}^{-1}$  y 2865  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas del estiramiento simétrico y asimétrico de metilenos y metilos ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 1460  $\text{cm}^{-1}$  y 1380  $\text{cm}^{-1}$ , deformación en el plano simétrica de metilos y metilenos, 1160  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento C-C, 990 y 972  $\text{cm}^{-1}$  flexión C-H fuera del plano. Al incrementar la cantidad de OMMT dentro del PP, se observa la aparición de la banda característica de la OMMT a 1038  $\text{cm}^{-1}$  del enlace Si-O, además de una banda de baja intensidad a 3620  $\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento O-H del agua interlaminar.

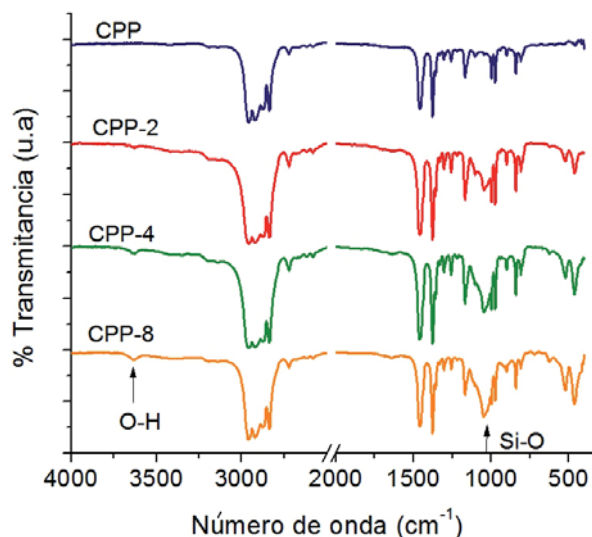


Fig. 3. Espectros FTIR de los polvos de materiales compuestos de PP con 2, 4, 8% de OMMT criomolidos.

En la figura 4 se muestran los espectros de los polvos criogénicos de los compuestos PPgAM. Al igual que en los espectros de los materiales CPP, se observan las bandas características de la OMMT dentro del polímero, la banda de 1038  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O) y la de 3620  $\text{cm}^{-1}$  (O-H). También se observan las bandas características del grupo anhídrido maleico, a 1780  $\text{cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento simétrico del carbonilo (C=O), también la banda a 1710  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento asimétrico del carbonilo (C=O) de la forma diácido del anhídrido maleico

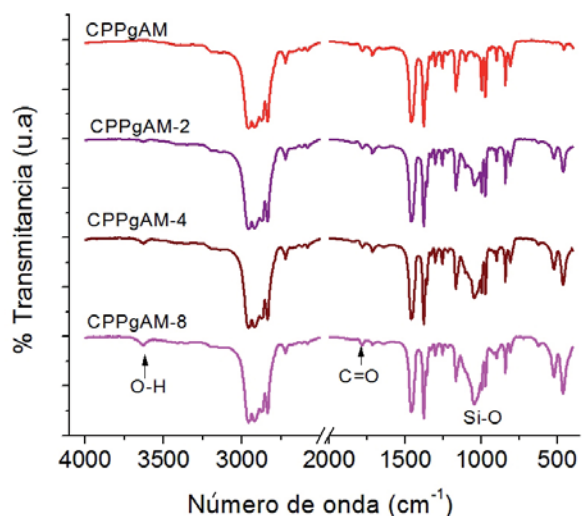


Fig. 4. Espectros FTIR de compuestos de PP-g-AM con 2, 4, 8% de OMMT.

cuando se encuentra hidratado.<sup>18</sup> La intensidad de las bandas asociada al enlace Si-O aumenta conforme se incrementa la cantidad de OMMT en el compuesto, sugiriendo una buena homogeneidad en la muestra.

En la tabla II se presentan los valores de temperatura de fusión del primer barrido de calentamiento ( $T_{m1}$ ) de los polvos obtenidos en el criomolino. Se utilizó el primer barrido de calentamiento para determinar cambios en la cristalinidad del polímero inducidos por la criomolienda.<sup>8</sup> La temperatura de fusión,  $T_{m1}$ , de los diferentes compósitos de CPP, presentan valores similares al PP virgen y criomolido ( $\sim 164^\circ\text{C}$ ), sin que haya una influencia considerable por la cantidad de OMMT en el polímero. Los compósitos de CPPgAM presentan una  $T_{m1}$  de  $161^\circ\text{C}$ , similar a la del PPgAM virgen y criomolido. Estos valores indican que la incorporación de OMMT al polímero no promueve cambios considerables en la temperatura de fusión del material criomolido, lo cual también ha sido observado en compósitos de PP preparados mediante extrusión.<sup>19</sup> Respecto a los valores de la entalpía de fusión,  $\Delta H_{m1}$ , el valor del CPP-0 (93.7 J/g) no cambia considerablemente con respecto al PP virgen (95.0 J/g). Sin embargo, la entalpía  $\Delta H_{m1}$  de los compósitos tiende a disminuir a mayor concentración de OMMT, sugiriendo que la OMMT podría favorecer una disminución en la cristalinidad del PP. Mientras que para los compósitos con PPgAM, la entalpía  $\Delta H_{m1}$  del CPPgAM-0 (68.6 J/g) es semejante a la del polímero virgen (70.5 J/g).

Tabla II. Valores de DSC del pico de fusión (primer calentamiento,  $T_{m1}$ ) y pico de cristalización ( $T_{c\text{onset}}$ ) de los materiales preparados 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
$\Delta H_{m1}$ (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
$T_{c\text{onset}}$ (°C)	CPP	122.11	123.31	123.46	122.64	120.1	
	CPPgAM	121.23	121.27	121.33	120.88		115.8

Sin embargo, al incorporar la OMMT, los valores de  $\Delta H_{m1}$  aumentan y por tanto también la cristalinidad, lo cual se debe al efecto nucleante que presenta el anhídrido maleico en el PPgAM debido a la afinidad entre el grupo anhídrido maleico y la superficie de las láminas de la OMMT.<sup>16</sup>

A partir del ciclo de enfriamiento se obtuvieron los valores de la  $T_{c\text{onset}}$  del pico exotérmico, donde el PP virgen presentó una temperatura de 120°C. Después del criomolido, la  $T_{c\text{onset}}$  de los compósitos CPP fue muy semejante (122-123°C), tan solo 2°C por arriba de lo obtenido para el PP virgen. Mientras que para los compósitos con PPgAM, la  $T_{c\text{onset}}$  del PPgAM virgen fue de 115.8°C, desplazándose hasta aproximadamente 121°C tanto para el CPPgAM como sus compósitos con OMMT. Aparentemente el proceso de criomolienda afecta la cristalización del PPgAM, ya que este aumento en la  $T_{c\text{onset}}$  se debe a un efecto nucleante en el polímero, fenómeno que ha sido observado por otros autores.<sup>20</sup> Las variaciones en la  $T_{c\text{onset}}$  podrían estar asociadas a cambios en la distribución de pesos moleculares,<sup>20</sup> así como a un efecto de la OMMT al intercalarse o exfoliarse dentro del PPgAM.<sup>21</sup>

### Películas de los materiales compuestos criomolidos

En la figura 5a, se muestra la superficie de fractura de la película del compuesto CPP-8, la cual presenta una superficie lisa con pequeñas rugosidades, asociado a un mecanismo de falla característico de una fractura frágil. En la figura 5b, se observa la misma película a mayores magnificaciones, y se

observa la formación de agregados de la OMMT en la superficie de fractura. Con respecto a la película del CPPgAM-8 (figura 5c y 5d), también se presenta una superficie lisa con una ligera deformación plástica. La formación de aglomerados de OMMT fue difícil de observar. Se ha reportado que el PPgAM presenta una buena interacción con los grupos funcionales de la OMMT,<sup>16</sup> mejorando la compatibilidad de la OMMT con el polímero y reduciendo la formación de aglomerados.

Los patrones DRX de las películas CPP y CPPgAM con 8% de OMMT se muestran en la figura 6. La película CPP-8 presenta un ángulo  $2\theta = 3.5^\circ$ , que corresponde al espacio interlaminar del plano 001 de las láminas de la OMMT, lo que sugiere que no hubo una intercalación/exfoliación de las láminas de la OMMT dentro del PP. En la película de CPPgAM-8 no se observó el pico a  $3.5^\circ$  lo cual sugiere que hubo un desplazamiento hacia un ángulo  $2\theta$  menor. Esto se debe a que la interacción de los grupos anhídrido maleico del PPgAM y los grupos funcionales de la OMMT aumentan el espacio interlaminar de las láminas de la arcilla.<sup>22</sup> Esto concuerda con los resultados de otros autores en el que existe un grado de intercalación mayor en compuestos cuya matriz es PPgAM que con una de PP.<sup>23,24</sup> Al parecer, las moléculas de PP no son capaces de intercalarse dentro de las galerías de la OMMT, mientras que se obtuvo un sistema intercalado/exfoliado en el PPgAM.

Los cambios en las propiedades fisicoquímicas de las películas se presentan en la tabla III. En los compósitos CPP, no se observaron cambios considerables ni en la temperatura de fusión

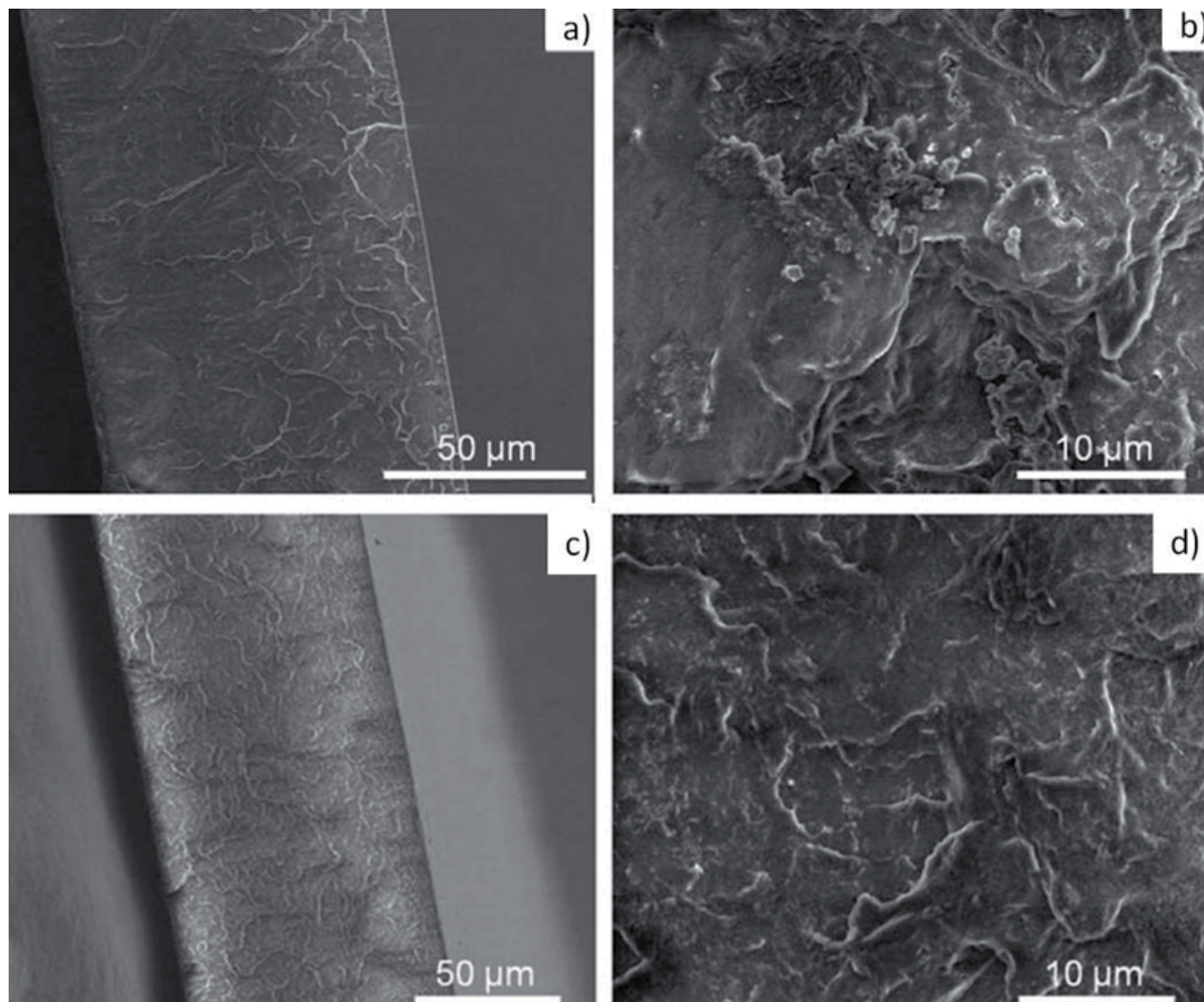


Fig. 5. Morfología de la superficie de fractura de las películas a), b) CPP-8 y c), d) CPPgAM-8.

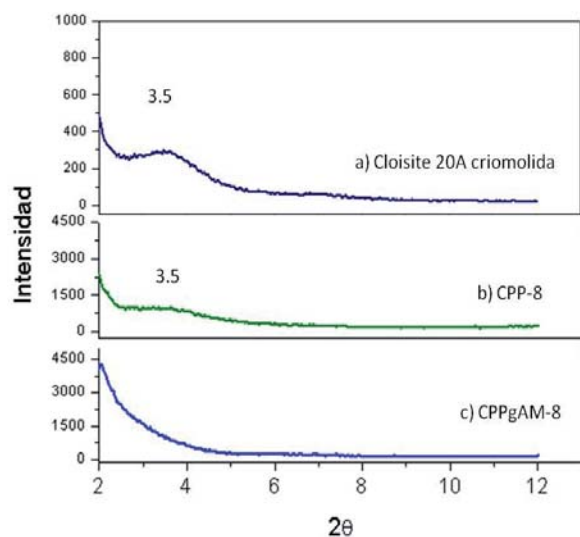


Fig. 6. Patrones de DRX de las películas de los compuestos a) CPP-8 y b) CPPgAM-8.

Tabla III. Parámetros DSC de las películas CPP.

Propiedades	Contenido de arcilla (%)			
	0	2	4	8
Tm (°C)	158	156	157	158
ΔHm (J/g)	78.1	87.2	113.7	83.3
Cristalinidad (%)	37	42	54	40
Tc <sub>onset</sub> (°C)	123	123	124	124

del segundo calentamiento (Tm) ni en la Tc<sub>onset</sub>, sugiriendo que no hay un efecto nucleante importante de la OMMT en el polímero. El % de cristalinidad y la ΔHm, aumentaron con el contenido de OMMT en el PP. Las variaciones en el grado de cristalinidad se pueden deber a los cambios morfológicos de algunas 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.<sup>25</sup> Los patrones de difracción muestran que no hay intercalación del PP entre las galerías de OMMT. Sin embargo, las orillas fracturadas de la OMMT podrían actuar como nucleantes para el crecimiento de cristales.

Respecto a las películas de los compósitos de CPPgAM (tabla IV), tampoco se observaron variaciones ni en la  $T_m$ , ni en la  $T_{c_{onset}}$  al comparar los valores obtenidos para CPPgAM-0. Mientras que los valores de la  $\Delta H_m$  y del % de cristalinidad tienden a ser menores que los de la película CPPgAM-0. Es posible que en este sistema las láminas de arcilla estén restringiendo el acceso de las cadenas poliméricas a los puntos cristalinos del polímero, reduciendo el grado de cristalinidad.<sup>22</sup>

Tabla IV. Parámetros DSC de las películas CPPgAM.

Propiedades	Contenido de arcilla (%)			
	0	2	4	8
$T_m$ (°C)	156	156	156	158
$\Delta H_m$ (J/g)	104.6	90.2	79	93.5
Cristalinidad (%)	50	43	38	45
$T_{c_{onset}}$ (°C)	121	121	122	123

En la figura 7 se muestran los resultados del módulo de Young de las películas CPP. Se observó un aumento en el módulo conforme se incrementa la cantidad de OMMT. Las películas CPP-8 aumentaron un 50% en dicha propiedad respecto al valor de la película de CPP. Este aumento en el módulo de Young está asociado a un aumento en la rigidez del material, lo cual sucede cuando se incorpora una carga inorgánica a un material polimérico.<sup>26</sup> Sin embargo, también hay influencia en el módulo por el aumento en la cristalinidad de los compuestos con PP, como se obtuvo por DSC.

## CONCLUSIONES

El proceso de la criomolienda provocó cambios morfológicos y estructurales en la OMMT debido a la fractura y reducción del tamaño de las partículas. La cristalinidad del polímero en los polvos de CPP/OMMT no cambió por la criomolienda, mientras que en los polvos de CPPgAM/OMMT se favoreció un aumento en la cristalinidad. Por lo que respecta a las películas de los materiales compuestos,

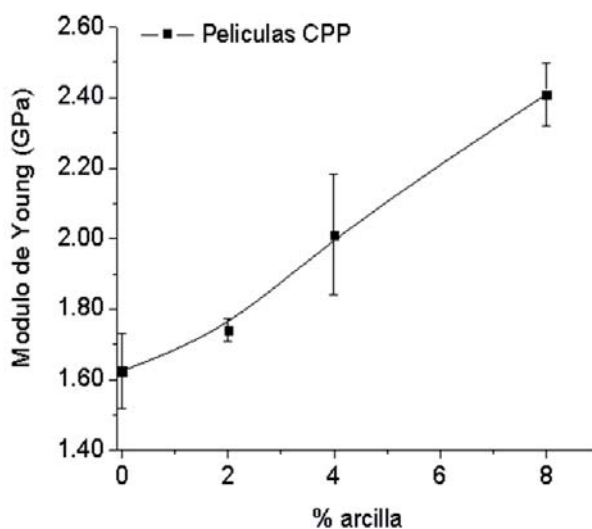


Fig. 7. Módulo de Young de las películas de los compuestos CPP.

las películas con PP muestran un aumento en la cristalinidad debido a que la OMMT favorece puntos nucleantes en el polímero, provocando un aumento en el módulo de Young. Mientras que en las películas con PPgAM, la cristalinidad disminuye debido al grado de intercalación de la OMMT en el polímero. Finalmente fue posible obtener un material compuesto mediante la criomolienda sin afectar considerablemente la cristalinidad del polímero.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el financiamiento recibido por parte de CONACyT al proyecto CB106176. También se agradecen las facilidades otorgadas por los laboratorios del CIIDIT-UANL para la preparación y caracterización de los materiales, así como al laboratorio de caracterización de la carrera de Ingeniero en Materiales por la evaluación de propiedades mecánicas. Se agradece a la M.C. Blanca M. Huerta Martínez por la evaluación de difracción de rayos X.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Z.Q.L. Y. G. Zhu, D. Zhang, T. Tanimoto, PET/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites Prepared by Cryomilling. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44, 1161-1167.
2. Y.-W.M.a.Z.-Z. Yu, *Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, 2006.



3. J.H. Koo, Polymer Nanocomposites. Processing, Characterization and Applications. McGraw Hill Nanoscience and Technology Series, 2006.
4. Bhattacharya, Sati N. y Gupta, Rahul K. y Kamal, Musa R. Polymeric Nanocomposites - Theory and Practice. Cincinnati, Ohio, USA: Hanser Gardner Publications, Inc., 2008.
5. Feng, Y., Weiss, R. A., Han, C. C. Compatibilization of polymers blends by complexation. 3. Structure pinning during phase separation of ionomer/polyamide blends. *Macromolecules*, 1996, 29, 3925.
6. Bouilloux, A., Ernst, B., Lobbrecht, A., Muller, R. Rheological and morphological study of the phase inversion in reactive polymer blends. *Polymer*, 1997, 38, 4775.
7. Aoki, Y., Li, L., Amari, T., Nishimura, K., Arashiro, Y. Dynamic mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2, 6-naphthalate) blends. *Macromolecules* 1999, 32, 1923-1929.
8. Z.Q.L. Y. G. Zhu, D. Zhang, T. Tanimoto, ABS/ Iron Nanocomposites Prepared by Cryomilling. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99, 501-505.
9. Z.L. Yanguo Zhu, Di Zhang, Electromagnetic Nanocomposites Prepared by Cryomilling of Polyaniline and Fe Nanoparticles. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2008, 46, 1571-1576.
10. G.T.a.K.A. Narh, Creating Polymer-Carbon Nanotubes Nanocomposites By Cryomilling. *ANTEC*, 2009, 349-353.
11. G.T.a.K.A. Narh, Characterization of Carbon Nanotube-reinforced Polyethylene Nanocomposite Produced by Cryogenic Ball-milling Process. *NSTI-Nanotech 2010*, 1, 909-912.
12. Hubert, Paul J., Krishna Kathiresan, Katsuyuki Wakabayashi. Filler Exfoliation and dispersion in polypropylene/as-received graphite nanocomposites via cryogenic milling. *Polym Eng and Sci.*, 2011, 51, 2273-2281.
13. Abareshi, M., Zabarjad, S. M., Gohardshadi, E. K. Crystallinity behavior of MDPE-Clay nanocomposites fabricated using ball milling method. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43, 2821-2829.
14. J.P.G. Villaluenga, M. Khayet, M.A. Lopez-Manchado, J.L. Valentin, B. Seoane, J.I. Mengual, Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes, *European Polymer Journal* 43 (2007) 1132-1143.
15. D.R.P. Lili Cui, Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. *Polymer*, 2007, 48, 1632-1640.
16. S.S.K.a.N. S.K., Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. *Polym Deg and Stab.*, 2009, 94, 132-138.
17. D.L. Colthup Norman, Wiberley Stephen, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, 1990. 3rd. Edition.
18. B.d. Roover, et al., Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem.*, 1995, 33, 829-842.
19. Liang Xu, Hiroyoshi Nakajima, Evangelos Manias, Ramanan Krishnamoorti. Tailored nanocomposites of polypropylene with layered silicates. *Macromolecules* 2009, 42, 3795-3803.
20. U.K. Michael Stranz, Irreversible structural changes in cryogenic mechanically milled isotactic polypropylene. *Colloid Polym. Sci.* 2004, 282, 381-386.
21. K. H. Ku, S. C. Kim. Polypropylene Nanocomposite Using Maleated PP and Diamine *J Appl Polym Sci.*, 2009, 113, 1539-1549.
22. P.M. Pham Hoai Nam, Masami Okamoto, Tadao Kotaka, Naohki Hasegawa, Arimitsu Usuki, A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42, 9633-9640.
23. T. Ezquerro-Sanz, et al. Patente: Procedimiento de preparación mediante molido criogénico de mezclas de poliésteres aromáticos con control del grado de transesterificación. ES 2 188 329 A1: España. 2004.
24. Chung M. J., Jang L. W., Shim J.H., Yoon J., Preparation and Characterization of Maleic Anhydride-g-Polypropylene/Diamine-Modified

- Clay Nanocomposites, *J Appl Polym Sci.*, 2005, 95, 307-311.
25. Tidjani, Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I-Characterization and Thermal Stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polym Deg. And Stab.*, 2008, 82, 133.
26. K.P. V. Selvakumar, K. Palanivelu. Studies on mechanical characterization of polypropylene/Na montmorillonite nanocomposites. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2010, 9, 671-681.



**IMPI'S**  
48<sup>TH</sup> ANNUAL MICROWAVE  
POWER SYMPOSIUM

The premier industry-wide microwave power event

June 18-20, 2014

**The Doubletree Hotel- Canal Street  
New Orleans. Louisiana. USA**

The International Microwave Power Institute invites scientists, engineers, managers and users to submit papers in all areas of research, development, manufacture, engineering, specification and use of microwave and radio frequency energy systems for non-communication applications, including food technology, chemical and material processing, and new emerging technologies.

Presented by the  
**INTERNATIONAL MICROWAVE POWER INSTITUTE**  
PO Box 1140, Mechanicsville, VA 23111  
Phone: +1 (804) 559 6667 • E-mail: [info@impi.org](mailto:info@impi.org)

