



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**POSGRADO CIENCIAS APLICADAS**  
**NANOCIENCIAS, NANOTECNOLOGÍA Y ENERGÍAS ALTERNAS**

**MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE PARTICULAS DE  $TiO_2$  CON  
ÁCIDOS DICARBOXILICOS: EFECTO DE AUTODISPERSIÓN Y NUCLEACIÓN  
CRISTALINA CONTROLADA**

**Por:**

**L.Q. VICTORIA GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA  
EN CIENCIAS APLICADAS**

**DIRIGIDA POR: DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ L. INSTITUTO DE FÍSICA, UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ.**

**DR. JOSÉ AMIR GONZÁLEZ CALDERÓN, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
AMBIENTAL, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA.**

**San Luis Potosí, S.L.P. México**

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me fue otorgada con el número de apoyo 401317 de Becas Nacionales y la beca Mixta de la convocatoria 2016 para Movilidad Nacional.

A mis asesores: Dr. Elías Pérez por abrir el panorama de la investigación para mí, así como por el apoyo de ayudante de investigador SIN III, por el impulso y orientación que siempre me brindo.

Dr. Amir González por su ayuda, apoyo y transmitirme sus conocimientos. Por sus amables palabras para mi trabajo y persona siempre, por la confianza de permitirme construir junto a él este trabajo desde los inicios.

A mi colaboradora la I.Q. Diana Zapata por su valiosa ayuda en el trabajo en conjunto que forma parte de mi tesis, por su sincera amistad y entusiasmo para este trabajo.

Al Dr. Miguel Waldo y la M.B.I Erika Rivera de A. Schulman de México por el apoyo para proporcionarnos Polipropileno Isotáctico y Dióxido de Titanio utilizados de la industria, vivos modelos de este trabajo.

Al Dr. Vladimir Escobar, profesor investigador de IPICYT por su disposición al permitirme usar los equipos de TGA y DSC, análisis importantes en el desarrollo de esta tesis. Por sus valiosas observaciones y contribuciones a mi trabajo y también por abrir las puertas de su laboratorio para mí.

A los Dres. Edgar López L. y Miguel Ángel Vidal por sus importantes observaciones, comentarios y correcciones a esta tesis, por ser partícipes desde el comienzo.

A la M.C. Claudia Elías y el I.Q. Isidro Montes por realizar las caracterizaciones de las partículas en TEM y Rayos X, respectivamente.

A los Centros Conacyt y Universidades Publicas en los cuales se llevaron a cabo mediciones y caracterizaciones de esta tesis.

A los mexicanos, cuyas contribuciones hicieron posible este trabajo, esperando sea en beneficio de México.

Dedicado a mis padres Juana Rodríguez y Nicolás González, y familia que siempre me han apoyado tanto económica como moralmente, porque gracias a ustedes soy la mujer que ven hoy. A mi hermana Sanjuana quien siempre me escucho en los momentos de frustración y me insto a no desistir.

A mis amigos Araceli Cruz, Araceli de Luna, Azael Vázquez, Myrna López, Grís Sánchez, Mónica Rodríguez, que me apoyaron en estos años, comprendiendo las veces que tuve que elegir entre estudiar o verlos para lograr alcanzar mi meta, por su cariño y aliento, gracias.

A mi amigo y colega Juan Pablo López que me oriento las veces que no sabía qué hacer, por ayudarme a entender aspectos tanto académicos, como de la vida, por las veces que me enseñaste algo nuevo, por tu compañía y apoyo, por las risas, gracias.

A mis compañeros del PolyLab del Instituto de Física, que me brindaron su amistad y experiencias en esta vida de posgrado.

A mis compañeros de trabajo del IPICYT por su apoyo, ánimos, por los momentos de desestres, por los ratos amenos, por compartirme sus experiencias y conocimientos además por las facilidades para culminar este proyecto, les agradezco infinitamente.

A mis compañeros de posgrado que comenzamos este camino juntos.

A mis compañeros y amigos de vida académica, siempre encontré una mano segura a la cual asirme, sin su ayuda y apoyo no hubiera llegado hasta aquí, a mis profesores que a lo largo de mis estudios me infundieron amor por el conocimiento.

A mis hijos que me dan siempre ratos de esparcimiento, que se desvelaron tantas veces conmigo, por su amor incondicional y estar siempre dispuestos a un abrazo.

Agradezco a la vida, a Dios, el universo la inmensa oportunidad que me dio, la cual ha sido la puerta a un mundo que jamás imagine.

## **RESUMEN**

En el presente trabajo de tesis se realizó la funcionalización química del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial, mediante la reacción química, vía seca, con ácidos dicarboxílicos. La modificación química permitió mejorar la interacción entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y las cadenas poliméricas, incrementando la capacidad de dispersión e integración en la matriz polimérica de polipropileno isotáctico (iPP). Esto además permitió el crecimiento de la fase  $\beta$  en la matriz del (iPP), que está relacionada con la mejora de las propiedades de la resistencia al impacto de este material.

Los resultados obtenidos en este trabajo son muy importantes pues actualmente existen numerosos métodos de modificación química (por plasma o por reacción en solventes) para el  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, muy pocos brindan las ventajas para su uso a nivel industrial como el que se muestra en el presente trabajo, pues es un método por vía seca, prácticamente sin generación de residuos peligrosos y puede escalarse fácilmente a niveles de planta piloto, incluso industriales.

## CONTENIDO

<b>Tabla de contenido</b>	
RESUMEN.....	4
Tabla de contenido.....	5
INDICE DE TABLAS.....	7
INDICE DE FIGURAS.....	8
Objetivo General.....	10
Objetivos Particulares.....	10
Hipótesis.....	10
1. Antecedentes.....	11
1.1 Generalidades del polipropileno.....	11
1.2 Estructura Cristalina.....	12
1.3 Microestructura del Polipropileno.....	13
1.4 TiO <sub>2</sub> el pigmento por excelencia.....	14
1.5 Entendiendo a los Ácidos di-carboxílicos.....	16
1.6 Estado del arte.....	18
1.7 Obtención de materiales extruidos.....	19
1.8 Moléculas nucleantes tipo $\beta$ .....	20
2. Materiales y Métodos.....	21
2.1 Modificación superficial de TiO <sub>2</sub> .....	21
2.2 Técnicas de Caracterización utilizadas.....	21
2.2.1 Análisis de espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier con detector de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).....	21
2.2.2 Espectroscopía de fotoelectrón emitido por rayos x (XPS).....	22
2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	23
2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	23
2.2.5 Espectroscopía de Difracción de Rayos X.....	24
2.2.6 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).....	25
2.2.7 Espectrometría de Masas.....	26
2.2.8 Resonancia Magnética Nuclear.....	27
3. Resultados y discusión.....	29

3.1 Funcionalización de partículas comerciales de Óxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) con ácidos dicarboxílicos (ácido glutárico, ácido pimélico y ácido acelaico): Efecto de enlace a la superficie de TiO <sub>2</sub> .....	29
3.2 Compositos iPP/TiO <sub>2</sub> -ac efecto de nucleación controlada. Caracterización e interpretación .....	60
4. Conclusiones .....	76
5. Anexos .....	78
Anexo 1. Hoja de propiedades del Óxido de Titanio .....	78
Anexo 2. Medición de Tamaño de partícula .....	79
6. Referencias .....	80

## **INDICE DE TABLAS**

Tabla 1 Vibraciones esperadas en un espectro de ácido carboxílico, número de onda teórico y número de onda reportado .....	34
Tabla 2. Vibraciones esperadas en un espectro de ácido carboxílico, número de onda teórico y número de onda reportado .....	36
Tabla 3. Porcentajes de cristales $\beta$ para todos los sistemas de trabajo .....	70
Tabla 4. Tiempos de cristalización para los sistemas iPP/TiO <sub>2</sub> -n, iPP/TiO <sub>2</sub> -GA e iPP puro para todos los porcentajes estudiados.....	74

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Monómero del polipropileno.....	11
Figura 2. Diagrama de una esferulita polimérica.....	12
Figura 3. Celdas unitarias para el iPP. a) monoclinica b) trigonal c) ortorrómbica .....	14
Figura 4. Estructura para el ácido glutárico puro .....	17
Figura 5. Estructura para el ácido pimélico puro .....	17
Figura 6. Estructura para el ácido aceláico puro .....	17
Figura 7. Aparato de extrusión empleado para realizar los compositos descritos en este trabajo, se observa el detalle del tamaño y cabezal <sup>23</sup> .....	19
Figura 8. Equipo de espectroscopia infrarrojo con transformada de fourier .....	22
Figura 9. Equipo de análisis termogravimétrico .....	24
Figura 10. Equipo de calorimetría diferencial de barrido .....	26
Figura 11. Esecrómetro de resonancia magnética nuclear .....	28
Figura 12. Imágenes de TEM a) partículas de TiO <sub>2</sub> sin recubrimiento orgánico b) partículas de TiO <sub>2</sub> modificadas con ácido glutárico c) partículas de TiO <sub>2</sub> modificadas con ácido pimélico d) partículas de TiO <sub>2</sub> modfcadas con ácido aceláico .....	30
Figura 13. Análisis EDS para a) TiO <sub>2</sub> sin modificar b) TiO <sub>2</sub> modificado con ácido glutárico c) TiO <sub>2</sub> modificado con ácido pimélico.....	32
Figura 14. Espectros FT-IR para todas las especies en estado puro .....	33
Figura 15. Espectros FTIR para el TiO <sub>2</sub> modificado con cada uno de los ácidos orgánicos .....	35
Figura 16. Detalle de espectros de FTIR para los tres sistemas estudiados indicando los números de onda criticas.....	37
Figura 17. Estructuras posibles de complejos metal - orgánicos con el grupo carboxilo, donde M es el Ca <sup>28</sup> .....	38
Figura 18. Espectro para las partículas de TiO <sub>2</sub> -GA donde se muestra número de onda vs temperatura .....	39
Figura 19. Acercamiento en el espectro infrarrojo para el sistema TiO <sub>2</sub> -PA en función de la temperatura.....	40
Figura 20. Espectro para las partículas de TiO <sub>2</sub> -PA donde se muestra número de onda vs temperatura .....	41
Figura 21. Acercamiento en el espectro infrarrojo para el sistema TiO <sub>2</sub> -PA .....	42
Figura 22. Espectro para las partículas de TiO <sub>2</sub> -AA donde se muestra número de onda vs temperatura .....	43
Figura 23. Acercamiento al espectro para las partículas de TiO <sub>2</sub> -AA donde se muestra número de onda vs temperatura.....	44
Figura 24. Espectro de masas compuesto para mediciones con temperatura para el sistema TiO <sub>2</sub> -GA.....	45
Figura 25. Espectro de masas compuesto para mediciones con temperatura para el sistema TiO <sub>2</sub> -PA .....	46
Figura 26. Espectro de masas compuesto para mediciones con temperatura para el sistema TiO <sub>2</sub> -AA.....	47
Figura 27. Elementos presentes en el espectro de XPS para el TiO <sub>2</sub> puro.....	49



Figura 28. Espectros XPS para el ácido glutárico puro .....	50
Figura 29. Espectros XPS para el ácido pimélico puro .....	50
Figura 30. Espectro XPS para el ácido acélico puro .....	51
Figura 31. Espectro XPS para TiO <sub>2</sub> - GA. Se muestran los elementos presentes .....	52
Figura 32. Espectro XPS para el TiO <sub>2</sub> -PA. Se muestran los elementos presentes...	53
Figura 33. Espectros XPS para el TiO <sub>2</sub> -AA. Se muestran los elementos presentes	54
Figura 34. Gráfica comparativa. Termogramas de todos los sistemas puros y modificados .....	55
Figura 35. Estructura del complejo metal-orgánico con el grupo carbonilo, donde M es el Ca <sup>31</sup> .....	57
Figura 36. Esquema representativo de enlaces presentes en el recubrimiento de 5 carbonos. Imagen propia .....	57
Figura 37. Espectros de RMN para los tres sistemas de estudio. ....	59
Figura 38. Termograma para todas las especies al 0.1% de carga en la matriz de iPP .....	61
Figura 39. Termograma para todas las especies al 0.5 % de carga en la matriz de iPP .....	62
Figura 40. Termograma para todas las especies al 1% de cargas en la matriz de iPP .....	63
Figura 41. Espectros de difracción para el TiO <sub>2</sub> puro, a los diferentes porcentajes de carga .....	65
Figura 42. Espectros de difracción para el TiO <sub>2</sub> -GA, a los diferentes porcentajes de carga .....	66
Figura 43. Espectros de difracción para el TiO <sub>2</sub> -PA, a los diferentes porcentajes de carga .....	67
Figura 44. Espectros de difracción para el TiO <sub>2</sub> -AA, a los diferentes porcentajes de carga .....	68
Figura 45. Termogramas de cristalización no Isotérmica para compositos de a) iPP/TiO <sub>2</sub> -n, b) iPP/TiO <sub>2</sub> -GA, c) iPP/TiO <sub>2</sub> -PA, d) iPP/TiO <sub>2</sub> -AA 0.1 % w/w .....	71
Figura 46. Termogramas de cristalización no isotérmica para compositos de a) iPP/TiO <sub>2</sub> -n, b) iPP/TiO <sub>2</sub> -GA, c) iPP/TiO <sub>2</sub> -PA, d) iPP/TiO <sub>2</sub> -AA al 0.5 % w/w .....	72
Figura 47. Termogramas de cristalización no isotérmica para compositos de a) iPP/TiO <sub>2</sub> -n, b) iPP/TiO <sub>2</sub> -GA, c) iPP/TiO <sub>2</sub> -PA, d) iPP/TiO <sub>2</sub> -AA al 1% w/w.....	73

## **Objetivo General**

Sintetizar un agente  $\beta$  nucleante a partir de la reacción de un óxido metálico con un ácido dicarboxílico mediante una reacción química en ruta seca, que sea auto-dispersable y que le atribuya al polipropileno isotáctico (iPP) características deseables como: alta resistencia al impacto, sin un aumento considerable en el costo y que sea inerte.

### **Objetivos Particulares**

Síntesis y caracterización química superficial de dióxido de titanio

Mejorar la capacidad de dispersión del  $\text{TiO}_2$  modificado dentro de la matriz de iPP.

Inducir alto contenido de cristales tipo  $\beta$  en el iPP

## **Hipótesis**

La modificación química superficial de las partículas comerciales del óxido de titanio, mediante ácidos dicarboxílicos, repercute en la orientación de las cadenas del polímero alrededor de las partículas del óxido metálico lo cual mejorará la compatibilización con la matriz polimérica del polipropileno isotáctico.

La longitud de la cadena hidrófoba de los ácidos dicarboxílicos afecta directamente su capacidad de interactuar con la matriz de iPP y con ello su dispersión se verá modificada. A su vez, esta relación entre la longitud hidrófoba y las terminaciones hidrófilas permitirá modificar la capacidad de ordenamiento durante la formación de cristales, mejorando la selectividad de cristales tipo beta en la matriz de iPP.

## 1. Antecedentes

### 1.1 Generalidades del polipropileno

El polipropileno es un polímero insaturado, el cual contiene únicamente carbonos e hidrógenos en su estructura semicristalina, y es usado ampliamente en diversas aplicaciones dentro de la industria, sus usos están desde la industria de los empaques hasta la manufactura de autopartes, esto por sus propiedades inherentes, como es el hecho de que es inerte a una amplísima gama de reactivos químicos, es fácilmente reciclable y su incineración no genera sub-productos tóxicos, pues solo se descompone en CO<sub>2</sub> y CO. Además, su costo de producción es relativamente bajo; características con las que sus principales competidores no cuentan<sup>1</sup>.

La polimerización se lleva a partir del propileno, en ella bastantes moléculas de propileno se van uniendo para formar cadenas largas de *n* repeticiones del monómero; el propileno reacciona a través de la adición de catalizadores tipo Ziegler-Natta o metallocénicos para la generación de sitios reactivos que propician la siguiente subsecuente adición del monómero en la insaturación del propileno<sup>2</sup>. El polipropileno es susceptible a la oxidación incluso más que el propileno, esto produce una disminución del peso molecular debido a la partición de la cadena, y ocurre frecuentemente si la resina no cuenta con un estabilizador. La oxidación del PP se lleva a cabo por radicales libres, los cuales pueden generarse a partir de estrés mecánico, calor, incluso la presencia de oxígeno o de remanentes del metalloceno proveniente de la síntesis, generando electrones desapareados en cada lado de la partición de la cadena, esta oxidación se presenta a simple vista con una coloración amarillenta del material, fragilidad y fragmentación<sup>3</sup> de este.

Los catalizadores utilizados en la síntesis del polipropileno (Zigler-Natta o metallocenos) son altamente estereoespecíficos, es decir las moléculas de propileno se acomodan específicamente en una orientación a los lados de la cadena principal.

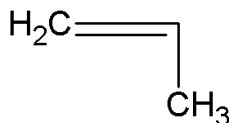


Figura 1. Monómero del polipropileno

Las moléculas de propileno se adhieren a la cadena principal del polímero ya sea en la cola o cabeza de ésta, es decir no se añaden a las moléculas colgantes de las cadenas, esto formaría una ramificación, la cual no se presenta.

Existen tres tipos de estructuras que difieren por el acomodo de estos grupos de propileno a los lados de la cadena principal, el arreglo isotáctico es el más común e interesante para su estudio. Es una olefina policristalina que puede tener diferentes grados y tipos de cristalinidad, dependiendo de varios factores como son: la forma en la que se procesó, las condiciones de cristalización o bien los aditivos que las propicien; los polímeros semicristalinos tiene por lo general alta resistencia y rigidez<sup>3</sup>.

## 1.2 Estructura Cristalina

La cristalización se lleva a cabo cuando el material es llevado a su punto de solidificación o bien cuando el solvente es evaporado de la matriz; durante este proceso las cadenas del material pierden energía para moverse libremente y comienzan a tomar arreglos ordenados (cristales); regiones cristalinas están presentes, sin embargo, no está totalmente arreglado, existiendo regiones amorfas en la estructura del polímero<sup>3</sup>. La conformación del polímero presenta un arreglo repetitivo llamado *esferulita* con regiones bien definidas, las cadenas de polímero se arreglan en forma de lamelas con centros de unión entre ellas, ya que las cadenas del polímero son de longitudes enormes, estas entran y salen de las lamelas interconectándose con las lamelas vecinas para formar el gran arreglo cristalino. Los llamados centros de unión proveen al material de flexibilidad y resistencia al impacto<sup>3</sup>.

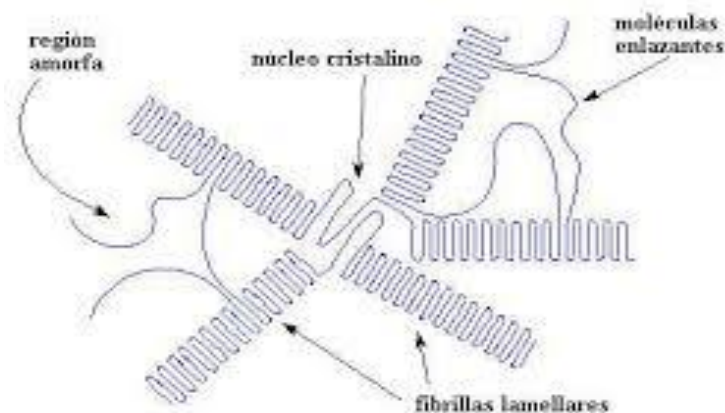


Figura 2. Diagrama de una esferulita polimérica

El tamaño común de las lamelas es alrededor de 20 – 500 Å<sup>3</sup>, mientras que el espesor depende de las condiciones de cristalización. El crecimiento puede llevarse a cabo de manera espontánea por el enfriamiento del material o bien por inserción de partículas que actúan como centros de nucleación, como resultado se tienen esferulitas más pequeñas y abundantes en el material; algunos compuestos orgánicos pueden llevar a cabo esta función, así como también algunos óxidos metálicos<sup>3,4,5</sup>

### 1.3 Microestructura del Polipropileno

La celda unitaria, la parte más pequeña de la estructura cristalina de los tiene dimensiones del orden de los angstroms (Å) 10<sup>-10</sup> m. Esta unidad se repite en toda la red con formas geométricas definidas en las cuales se disponen los átomos.

Con anterioridad, se mencionó que el polipropileno puede existir con diferentes arreglos cristalinos dentro de su estructura, dependiendo de la manera en la que se llevó a cabo la cristalización<sup>6</sup>:

Forma  $\alpha$ : es la más frecuente en las matrices de iPP, formando una estructura helicoidal en una celda unitaria monoclinica<sup>6,7</sup>. La forma innata del iPP, dada en condiciones de procesamientos normales. Las lamelas muestran un crecimiento identificado como cruz de malta<sup>3</sup>.

Forma  $\beta$ : de celda unitaria trigonal<sup>6,7</sup>, sin la forma de cruz de la conformación  $\alpha$ , la lamela presentada en esta conformación se asemeja a un manojo de plantas de cereal, esferulitas interconectadas y con límites muy diferentes a las presentes en la forma anterior; de la literatura<sup>3</sup> se ha observado que se tiene módulos elásticos menores, pero mayor resistencia al impacto comparada con la  $\alpha$ .

Forma  $\gamma$ : tiene una celda unitaria ortorrómbica<sup>6,7</sup> sin lamelas cruzadas. Es una de las menos comunes, pues no se forma en condiciones normales de procesamiento, puede ocurrir en materiales de bajo peso molecular, mientras la presión aumenta la forma  $\gamma$  empieza a coexistir con la fase  $\alpha$  que se encuentra presente a presión atmosférica, la forma  $\gamma$  empieza a predominar a los 200 MPa<sup>3</sup>.

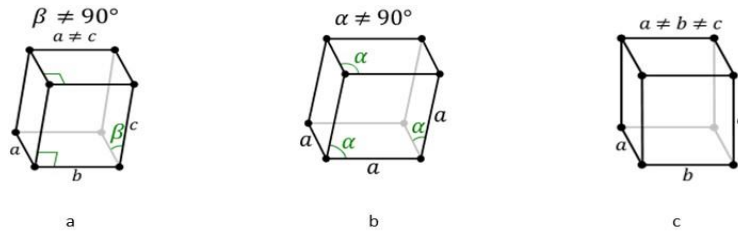


Figura 3. Celdas unitarias para el iPP. a) monoclinica b) trigonal c) ortorrómbica

Reiteradamente se ha mencionado que la cristalización  $\beta$  se da a partir de condiciones especiales en el procesado del polímero<sup>7</sup>, partículas de relleno para el polipropileno han sido usadas en numerosas aplicaciones desde hace años<sup>5,6</sup>. En décadas pasadas diferentes partículas se han usado para el PP,  $\text{CaCO}_3$ , talco,  $\text{ZnO}$ <sup>6,8</sup>. El  $\text{TiO}_2$  es uno de los rellenos más empleados en la actualidad, además de ser uno de los pigmentos industriales más importantes<sup>8</sup>. El  $\text{TiO}_2$  se añade a la matriz de un polímero para modificar en particular sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. La introducción de estos rellenos en el polímero, ofrece funcionalidades, como las mencionadas sin aumentar considerablemente el costo del material<sup>5</sup>.

La cristalización  $\beta$  del iPP es de importancia actual en la industria debido a que presenta una mayor tenacidad comparado con la fase  $\alpha$ , posiblemente atribuible entre otras a la peculiar morfología de las lamelas<sup>7</sup>.

#### 1.4 $\text{TiO}_2$ el pigmento por excelencia

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) tiene gran relevancia tecnológica, es un óxido metálico alotrópico que se encuentra en varias formas cristalinas: el rutilo de celda unitaria tetragonal deformada, la fase anatasa con celda unitaria tetragonal y la brookita con celda unitaria romboédrica<sup>9</sup>, la fase comercial comúnmente utilizada en la industria polimérica como pigmento blanco es la rutilica, en este estudio se utilizó el  $\text{TiO}_2$  de Dupont® r-104 totalmente durable.

La fase rutilo destaca por tener un ancho de banda prohibida de 3.0<sup>9</sup> eV que lo hace atractivo no sólo para la industria de procesado de materiales, sino también para la fabricación de celdas solares, y como catalizador en la destrucción de contaminantes en agua y aire<sup>9</sup>.

Los óxidos metálicos presentan en general gran estabilidad termodinámica de ahí la gran utilización de éstos, tanto como pigmento y como materiales de relleno.<sup>5</sup>

Es utilizado por el acabado brillante que les confiere a los materiales, así como su estabilidad en aplicaciones de formado de películas o empleo en la extrusión<sup>10</sup>.

Es en la actualidad uno de los mayores pigmentos. Fue conocido por primera vez en el siglo XIX y en 1870 se da el primer intento para ser utilizado como pigmento; sin embargo, fue hasta después de la 2da guerra mundial que Estados Unidos y Noruega fabricaron un pigmento industrial con 25% base  $\text{TiO}_2$ <sup>9</sup>. La fase comúnmente utilizada como pigmento es el rutilo, debido a sus propiedades técnico-pictóricas que este tipo de celda unitaria le confiere<sup>11</sup>. De todos los pigmentos existentes el  $\text{TiO}_2$  es el que tiene poder de recubrimiento y coloración, así como alta resistencia a los álcalis y ácidos inorgánicos<sup>11</sup>.

De gran consumo en la industria debido a su bajo costo y alta disponibilidad, sumando a las otras características ya señaladas han sido motivo de que hasta la fecha sea insuperable<sup>12</sup>.

Es insoluble en la mayoría de los ácidos a excepción del ácido sulfúrico con calentamiento.

Esta peculiaridad de las partículas del óxido hacen difícil su procesamiento, requiriendo grandes cantidades de energía para lograr una dispersión óptima en las matrices en las que se desea utilizar, como por ejemplo en las resinas utilizadas como base en la fabricación de pinturas, se requieren tiempos prolongados de agitación para lograr que los aglomerados de partículas disminuyan, lo cual implica inversión de energía eléctrica para la agitación y el uso de aditivos como estabilizantes y antiaglutinantes. Sin contar que las resinas base agua estas dificultades se acrecientan.

Las aglomeraciones en pinturas reducen el grado de reflectancia de la luz y con ella la blancura<sup>12</sup>, por lo cual es importante una buena dispersión de las partículas en las mezclas para lograr una coloración uniforme en el material procesado.

Todo lo anterior despertó la inquietud de la modificación del  $\text{TiO}_2$  grado industrial, debido a su alta disponibilidad, pero considerando los problemas a superar al momento del procesamiento, han atraído el interés de numerosos estudios y grupos de investigación buscando abaratar aún más el proceso en el cual es utilizado, manteniendo su estabilidad y sus propiedades antes descritas.

Si las partículas se dispersan mejor esto se verá reflejado en la utilización de menores cantidades del óxido para lograr resultados iguales a los que brinda el titanio sin modificar.

### 1.5 Entendiendo a los Ácidos di-carboxílicos

Los ácidos di carboxílicos (o policarboxílicos) contienen en su estructura molecular dos grupos carboxilo (-COOH). Pueden considerarse como derivados de los alcanos en los que los grupos H de los extremos han sido sustituidos por los grupos carboxilo<sup>13</sup>. La posición de los grupos funcionales (1-2, 1-3, 1-4, etc) define sus propiedades<sup>14</sup>.

Algunos de estos se utilizan en gran escala para producir fibras o resinas (ácido maleico) algunos otros tienen gran interés bioquímico ya que participan en ciclos metabólicos fundamentales (ácido succínico).

Son todos sólidos cristalinos. El punto de fusión de este tipo de compuestos es por lo general alto, debido a la gran polaridad que presenta<sup>14</sup>. Gracias al grupo carbonilo (-COOH) son solubles en agua, pero solo para los primeros ácidos (de cadena corta), ya que conforme aumenta el número de carbonos se acentúa el carácter hidrófobo, debido a que la interacción de los grupos carboxílicos se ve disminuida al alejarse entre ellos.

Muchos ácidos carboxílicos son producidos por las plantas y se encuentran en frutos y hojas de algunas especies, por ejemplo: el glutárico y adípico en la remolacha azucarera.

Cuando sufren calentamientos arriba de sus puntos de fusión sufren de des-carboxilación, perdiendo moléculas de CO<sub>2</sub> o bien CO<sup>13</sup>. Al igual que otros ácidos di básicos de 4 o más carbonos al comenzar a calentarse forman un anhídrido interno, aquellos que tienen arriba de 7 carbonos tienden a formar cetonas cíclicas con un carbono menos.

Durante este estudio se abordaron diferentes ácidos dicarboxílicos, con el fin de investigar cuál de ellos era el más apto para su utilización en las matrices poliméricas y apto para recubrir con una capa fina la superficie externa de las partículas del óxido metálico. Los tres ácidos investigados son los siguientes:

#### Ácido glutárico

Se produce de forma natural en el cuerpo durante el metabolismo de algunos aminoácidos, como la lisina.

Formado por el menor número de átomos en la cadena principal (de los ácidos utilizados). Su cadena está formada por 5 carbonos, el carbono 1 y 5 tienen los grupos funcionales unidos por medio de un enlace covalente.



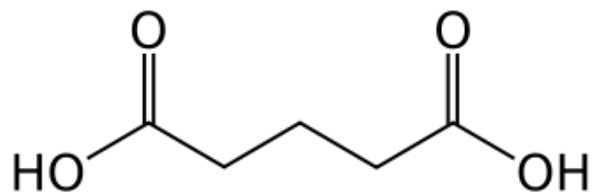


Figura 4. Estructura para el ácido glutárico puro

### Ácido Pimélico

El siguiente en longitud de cadena es el ácido de 7 carbonos, el ácido pimélico.

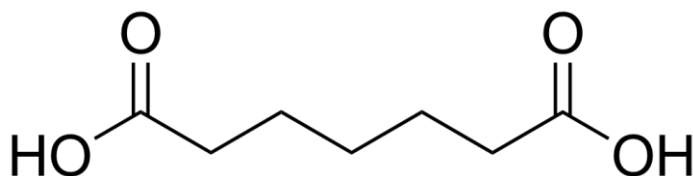


Figura 5. Estructura para el ácido pimélico puro

Últimamente cobro interés en estudios sobre sus propiedades como un nucleante tipo beta en matrices poliméricas<sup>4,15,16</sup>.

### Ácido aceláico

O azelaico, es el último de los ácidos utilizados en este estudio, su cadena principal está compuesta por 9 carbonos y las terminaciones carboxílicas en los carbonos 1-9. Como se muestra en la figura 6.

Se encuentra en la naturaleza en el trigo, el centeno y la cebada. Es utilizado en dermatología de forma tópica como queratolítico y en el tratamiento contra el acné.

Utilizado también en el tratamiento de melanoma maligno, además posee propiedades antioxidantes.

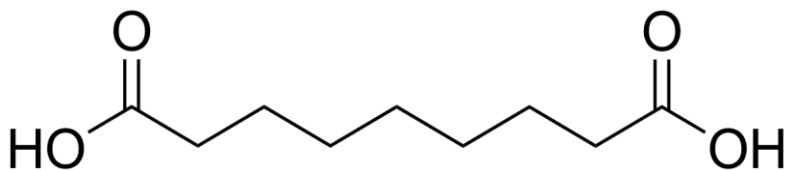


Figura 6. Estructura para el ácido aceláico puro

## 1.6 Estado del arte

Debido a que el  $\text{TiO}_2$  como ya se mencionó, es uno de los pigmentos ampliamente utilizados en la industria, no solo de pinturas, sino también polimérica, buscando ampliar aún más su utilización y adecuación en la mayor cantidad de industrias; la investigación se ha dedicado a ello, en especial a través de su modificación.

Duffy y colaboradores<sup>17</sup> reportaron modificaciones en el  $\text{TiO}_2$ , con el fin de incrementar su actividad fotocatalítica por medio de la adición de ácidos dicarboxílicos a la superficie de la molécula rutilica. El ácido utilizado en este trabajo es el ácido bipyridil dicarboxílico, concluyendo que la forma de enlazar las terminaciones carboxílicas de los ácidos y la superficie del  $\text{TiO}_2$  es por medio de un enlace puenteado.

Wojtal P., Zhitomirsky<sup>18</sup> utilizaron el ácido 2,2'-bioquinoline-4,4-dicarboxílico debido a las propiedades foto luminiscentes que ese presenta, depositándolo en la superficie de óxidos metálicos, entre ellos el  $\text{TiO}_2$  para mejorar la dispersión de estos óxidos, este ácido fue depositado en la superficie de los óxidos por medio de deposición electroforética, atribuyendo el enlace detectado a las propiedades quelantes del ácido di carboxílico.

Adicional a estos trabajos Liufu y col<sup>19</sup>. modificaron  $\text{TiO}_2$  con PAA. Estabilizándolo por medio de la repulsión electrostática y peso molecular.

Loosli y col<sup>20</sup>. modificaron  $\text{TiO}_2$  en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por absorción superficial de alginatos, logrando una estabilidad por repulsión esteárica. Además, Solís-Gómez<sup>21</sup> y col. modificaron superficialmente  $\text{TiO}_2$  mediante polimerización en plasma de PAA; obteniendo una buena dispersión de las partículas, así mismo el PAA presentó reticulación alrededor del  $\text{TiO}_2$ .

Numerosos de estos estudios han demostrado un rendimiento deficiente en cuanto a la reacción química entre el ácido di carboxílico y la superficie del óxido de titanio, además que se llevan a cabo por medio de reacciones complicadas y demasiado sofisticadas para su exitosa utilización en la industria.

Ding<sup>22</sup> y colaboradores emplearon el ácido pimélico como pimélico de calcio para aumentar la capacidad de nucleante tipo  $\beta$  de la Wallastonita (mineral compuesto de calcio, silicio y oxígeno). Formaron pimélico de calcio. Empleando un método vía húmedo. Sin embargo, la cantidad de wallastonita necesaria para lograr buenos rendimientos de cristalización tipo  $\beta$  fueron considerablemente altos.

El método que a continuación se describe, es un método por vía seca que necesita de solventes que son relativamente inocuos. Por otra parte, esta metodología presenta la ventaja de su fácil escalamiento a niveles industriales pues, el  $\text{TiO}_2$  no necesita de tratamientos previos y los desechos que se obtienen del proceso no son difíciles de tratar.

### 1.7 Obtención de materiales extruidos

El método de extrusión es uno de los más empleados para el procesado del polipropileno. Aproximadamente el 45% del total de la producción de iPP se lleva a cabo por este método<sup>3</sup>.

Es un proceso industrial mecánico, por flujo continuo con presión y calentamiento, en el cual se realiza la acción de moldeado de materiales poliméricos. En este proceso, el material es llevado a su punto de fluidez, es forzado a pasar a través de un dado (pieza metálica con forma definida) por la acción giratoria de empuje del husillo (tornillo sin fin). El material a extruir es alimentado por medio de una tolva en el extremo de alimentación de la extrusora<sup>2</sup>. El material se calienta y fluye por varias zonas de calentamiento, hasta llegar al dado; al salir por medio de éste adopta la forma que tiene, bien como hilos, barras o incluso películas.

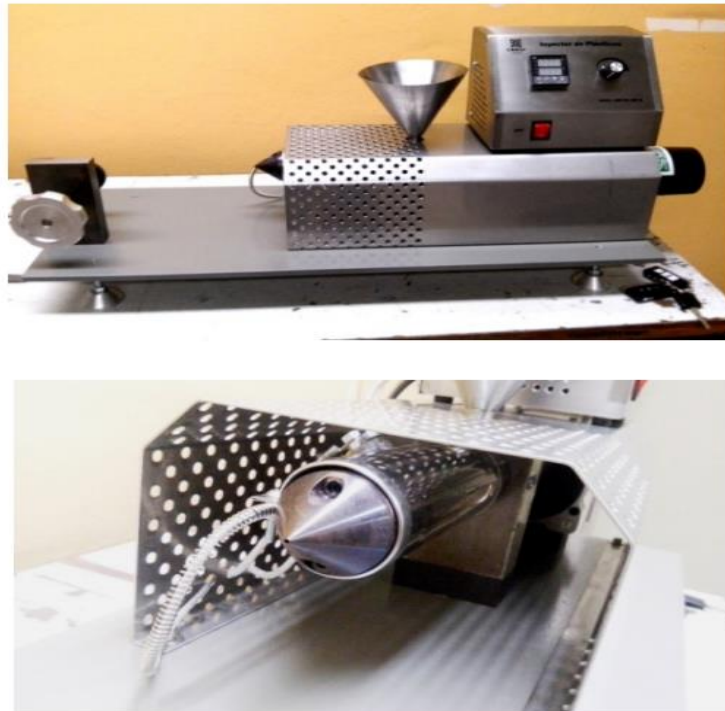


Figura 7. Aparato de extrusión empleado para realizar los compósitos descritos en este trabajo, se observa el detalle del tamaño y cabezal<sup>23</sup>

### 1.8 Moléculas nucleantes tipo $\beta$

Numerosos tipos de moléculas se han utilizado a lo largo de la historia de procesamiento de los polímeros como materiales de relleno, desde arcillas, talcos, arenas e incluso pigmentos y óxidos metálicos<sup>5</sup>.

J.X. Li y colaboradores<sup>24</sup> emplearon el ácido pimélico puro, el pimelato de sodio y el pimélico de calcio como agentes nucleantes tipo  $\beta$ . La resina aditivada fue analizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la técnica de rayos x de ángulos amplios (WAXD) técnicas comúnmente utilizadas para cuantificar la formación de cristales en polímeros. Los resultados mostraron que el uso del ácido pimélico puro era deficiente como agente nucleante  $\beta$ , mientras que los pimelatos mostraron porcentajes de cristalización arriba de 64%, en particular, el uso de pimelato de calcio llegó a promover arriba del 90% de fase  $\beta$ , con un comportamiento más consistente y contenido alto comparado con su homólogo de sodio.

Siguiendo este modelo Xiaojun Li<sup>25</sup> y colaboradores en 2002 investigaron 7 sales de calcio con diferentes ácidos de tamaños variados en las cadenas centrales (Succinato, adinato, pimelato, suberato, sebacato, ftalato y tereftalato de calcio) de las sales investigadas, el suberato y pimelato de calcio dieron los mejores rendimientos, atribuyendo este efecto a la dualidad de las partes polares (grupos carboxilo) y no polares (grupos metilo) de la cadena del agente nucleante. Estos investigadores concluyeron que las cadenas de iPP se ven forzadas a acomodarse sobre la parte no polar del agente nucleante (cadenas de carbonos), alineándose de manera perpendicular; lo que al mismo tiempo contiene la traslación y rotación del polímero previniendo la transición  $\beta \rightarrow \alpha$  y estabilizando el núcleo.

Partículas de relleno se han utilizado para reforzar la nucleación del polipropileno isotáctico, sin embargo, al adicionar este tipo de partículas se propicia que este material sea menos resistente a los impactos.

Por todo lo anterior y viendo la efectividad del ácido pimélico para las nucleaciones tipo beta, surgió la idea de utilizar tres tipos de ácidos orgánicos, debido a la teoría de que según se altere el número de carbonos de la cadena principal, se podrían variar las características que le confieran al material en que se incorpore<sup>14</sup>.

Tomando como modelo los enlaces reportados hasta el momento entre los pimelatos de calcio con superficies de óxidos metálicos, se procedió a plantear el tipo de moléculas para usar como soporte llegando a la resolución de que

empleando el  $\text{TiO}_2$  se podría abordar los problemas que presenta éste, disminuyendo la cantidad de material, tiempo y costo para lograr acabados uniformes y de alto rendimiento en materiales poliméricos; que pueden ser empleados en los sectores como la industria automotriz o de recubrimientos.

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1 Modificación superficial de $\text{TiO}_2$**

Partículas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) fueron proporcionadas por A. Schulman de México, S.A. de C.V. (presentan polimorfismo y polidispersidad en los tamaños, alrededor de 300 nm. Dato que fue confirmado mediante medición de tamaño por DLS<sup>anexo2</sup>) Ácido glutárico, ácido pimélico y ácido aceláico fueron adquiridos con Sigma-Aldrich. El hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) fue adquirido en Fermont.

1 g de  $\text{TiO}_2$ , 0.3 g de ácido glutárico y 0.5 g de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), fueron llevados a un mortero ágata y pulverizados hasta la homogeneidad. Dicha mezcla fue prensada en un molde de aluminio y llevada a calentamiento a  $120^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. La mezcla se enfrió en condiciones ambientales. El polvo obtenido fue lavado con 40 mL de acetona, con la finalidad de eliminar los grupos activos en exceso que no se hayan enlazado a la superficie del  $\text{TiO}_2$ . El procedimiento anterior se repitió para los dos ácidos también empleados, con la única diferencia en la temperatura y el tiempo de calentamiento:  $130^\circ\text{C}$  y 45 min para el ácido pimélico,  $140^\circ\text{C}$  por 45 min para el ácido aceláico.

Se extruyeron 100 g de iPP con 0.1 %, 0.5 % y 1% en peso de partículas modificadas de  $\text{TiO}_2$   $230^\circ\text{C}$  como temperatura de equipo y 30 rpm.

### **2.2 Técnicas de Caracterización utilizadas**

#### **2.2.1 Análisis de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier con detector de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)**

Las muestras de  $\text{TiO}_2$ -GA,  $\text{TiO}_2$ -PA y  $\text{TiO}_2$ -AA se caracterizaron por medio de un espectrófotometro ATR-FTIR perkin modelo spectrum 100.

Debido a la región del infrarrojo proporcionado por este tipo de equipos, no es posible notar la presencia del  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, los grupos funcionales, ácidos dicarboxílicos y la unión entre estos últimos y la superficie del  $\text{TiO}_2$  son visibles.

Los espectros fueron recolectados en el intervalo de  $4000-800\text{ cm}^{-1}$  con 80 lecturas por espectro para todas las muestras. FTIR es una técnica para obtener los espectros de las muestras de una manera más rápida, ya que está dotado de una punta con fibra óptica, permitiendo el análisis directo de las superficies del material. Los requisitos de la muestra son mínimos, únicamente deben ser sólidos, (fibras, polvos, etc) y en nuestro caso las muestras son polvos, siendo así que por medio de esta técnica se obtienen espectros precisos y con relaciones Señal/Ruido (S/R) altas.

En esta técnica de espectroscopia las moléculas absorben energía, esta absorción es equivalente a un cambio en la vibración de las moléculas, siendo así la absorción característica para cada especie presente en la muestra.



Figura 8. Equipo de espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier

### 2.2.2 Espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos X (XPS)

XPS es una técnica espectroscópica cuantitativa con la que se pueden medir la composición química superficial de un material, estado químico y electrónico de los elementos que lo componen. El espectro de XPS se puede obtener al irradiar un material con un haz de rayos X mientras una medida simultánea de la energía cinética y número de los electrones que escapan de entre 1-10 nm de la superficie del material es analizada. La energía cinética de los fotoelectrones que escapan de la superficie del material, revelan información acerca del átomo al cual se encontraban enlazados, así también provee información de la estructura electrónica e información química de los elementos que componen la muestra.

El análisis por XPS se ha utilizado ampliamente en la última década para el estudio de diversos materiales, como metales, cerámicos, compósitos, semiconductores, polímeros, etc.

Las muestras de partículas modificadas con los tres ácidos carboxílicos, fueron analizadas por XPS, obteniendo espectros de energía de enlace (BE por sus siglas en inglés) vs intensidad (U.A.) en un intervalo primario de 0 a 1200 e.V. para realizar una segunda medición de 250 a 500 e.V. debido a que se tiene referencia de que en ese intervalo se pueden observar los enlaces que son de interés en este trabajo. El análisis se realizó con una presión base de  $2 \times 10^{-7}$  Pa, utilizando fixed analyzer transmission (FAT).

### 2.2.3 Microcopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es un dispositivo que se basa en la aceleración de electrones en el vacío, emitidos por una fuente mediante una diferencia de potencial, debido a esta aceleración la forma en la que interactúan estos electrones con la materia colisionada, puede ser explicada utilizando términos relativistas. Si la materia es lo suficientemente delgada, se presenta el fenómeno de difracción de los electrones al impactar con la muestra depositada en las rejillas de cobre. Por medio de un sistema de lentes condensadoras (lentes electromagnéticas) y un sistema de magnificación se pueden alcanzar resoluciones de hasta 1 000 000 aumentos. La preparación de la muestra es un punto crítico, en la resolución de la imagen adquirida por el equipo, ya que como se mencionó antes debe ser lo suficientemente delgada para permitir el paso de los electrones por ella, por lo cual es necesario seleccionar la técnica adecuada para la preparación de la muestra. En este caso se trataba de polvos sólidos, la mejor manera de prepararlos para la caracterización por TEM fue dispersarlos en un medio acuoso, haciendo diluciones seriadas hasta lograr la concentración de partículas óptima. Depositando una gota en una rejilla de cobre y observada en un microscopio modelo JEM 1230 marca JEOL, con una resolución de 0.4 nm con un voltaje de aceleración de 100 kV en el Instituto de Metalurgia, UASLP.

### 2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este tipo de análisis fue desarrollado para medir los cambios físicos y/o químicos que sufre una muestra con respecto a su masa en función del tiempo frente a cambios de temperatura (o bien puede ser a temperatura constante), con una atmósfera controlada, (estática o dinámica) los gases más utilizados suelen ser  $N_2$ , aire, Ar y  $CO_2$ .

Comúnmente se observan variaciones por pérdidas de masa, debido a la degradación del material, sublimaciones, desorciones, etc. Sin embargo, ya que es un método basado en las diferencias de masa de la muestra que se detectan por medio de una termo balanza, no está diseñado para detectar cambios como la cristalinidad o transición vítrea.

El equipo utilizado en estas mediciones es un TGA Q500 de la marca TA Instruments, con intervalos de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 600 °C. Todas las muestras se evaluarán con una rampa de calentamiento de 20°C/min en una atmósfera de nitrógeno, desde 80 °C hasta 550°C en una canastilla de aluminio. Colocando entre 5-10 mg de cada muestra para la medición.



Figura 9. Equipo de análisis termogravimétrico

### 2.2.5 Espectroscopia de Difracción de Rayos X

La técnica espectroscópica por difracción de rayos x, es ampliamente utilizada en la caracterización de la estructura cristalina de los materiales. La técnica se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X, que pasan a través del sólido cristalino (o semi cristalino). Cuando los rayos X entran en contacto con un cristal, el haz de estos es dividido en varias direcciones, debido al acomodo de los átomos, por difracción da un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal estudiado si se aplica la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d * \text{sen} (\theta)$$



Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un material a cualquier ángulo  $\theta$ , una parte de este haz es dispersado por la primera capa de átomos. La pequeña porción del haz, que no es dispersado penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una porción es dispersada y así la pequeña porción que no fue dispersada por la primera y segunda capa de átomos, penetra hasta la tercera. El efecto de acumulamiento de esta dispersión es la difracción del haz. Estos patrones de difracción son característicos para cada tipo de átomo que es bombardeado.

El equipo de rayos X que fue empleado para la caracterización de las muestras es un difractómetro de alta resolución marca TNX, modelo Easy600, con una fuente de cobre, filtro de níquel, un voltaje de 2.1 kV. Haciendo un barrido de ángulo desde  $10^\circ$  a  $25^\circ$ , un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y detector de centelleo.

#### 2.2.6 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

DSC por sus siglas en inglés, (Differential Scanning Calorimetry) es usado ampliamente para la caracterización de nuevos materiales por su alta sensibilidad, permitiendo conocer los cambios dinámicos de propiedades térmicas del material cuando éste es sometido a rampas de temperaturas o bien a una temperatura constante.

DSC es una técnica calorimétrica que también permite conocer la cantidad de calor que un material libera o absorbe variando los factores de tiempo y temperatura. El equipo de DSC cuenta con un compartimento para los portamuestras, que son charolillas generalmente de aluminio, con cuerpo y tapa, estas charolillas son calentadas independientemente una de la otra, con calefactores diferentes, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra se encuentra vacía, esta es llamada “de referencia”. El sistema individual de calefacción al detectar cualquier diferencia de calor la compensa, es decir que, si el proceso es endotérmico o exotérmico, el mismo aparato equilibra la temperatura para que sea la misma en ambas capsulas.

La técnica de DSC es de gran utilidad para la ciencia de los materiales, últimamente para la rama de polímeros ya que debido a su sensibilidad es capaz de determinar temperaturas de transición vítrea, cristalización, puntos de fusión, de ebullición, descomposición, sublimación, etc. Así como la estabilidad térmica esta parte es importante en la caracterización de polímeros, ya que la temperatura de estabilidad nos dará una idea del intervalo de temperatura a la que podrá ser procesado con la seguridad de que no sufre ninguna degradación. Y otro aspecto importante para el presente trabajo es la

posibilidad de seguir la cinética de la cristalización de los materiales estudiados.

El equipo en el que se realizaron las mediciones de este trabajo fue un DSC de la marca TA Instruments, modelo Q2000 con intervalo de temperatura de -70 hasta 400°C. Aproximadamente 10 mg de muestra fueron sometidos a ciclos de temperatura, realizando una rampa de calentamiento de 50°C/min hasta 200°C, isoterma por 5 min, con tiempos de enfriamiento diferentes, 2.5°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min. Repitiendo el calentamiento y las isotermas en cada ciclo. Dichas mediciones fueron hechas en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT).



Figura 10. Equipo de calorimetría diferencial de barrido

### 2.2.7 Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas es una técnica de caracterización cualitativa utilizada en la determinación de estructuras orgánicas. Se basa en la obtención de iones partiendo de moléculas neutras en fase gaseosa, estos iones obtenidos se separan según su carga y masa, para ser detectadas por medio de un dispositivo. La primera etapa para llevar a cabo la medición es la ionización de la muestra del orden de miligramos, por medio de un bombardeo de electrones, después los fragmentos de la molécula que ahora tienen carga (iones) son acelerados por medio de un campo magnético, separándose en función a su relación masa-carga para finalmente estos fragmentos ser

detectados por medio de un detector que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que es procesada y almacenada por medio de un sistema de cómputo.

La espectrometría de masas es utilizada en la identificación de compuestos orgánicos, como una técnica que puede dilucidar en compañía de otras técnicas de refuerzo, la fórmula estructural de dichos compuestos, por medio del estudio de los patrones de fragmentación que arrojan los espectros de masas.

En este trabajo se llevaron a analizar los tres sistemas sintetizados, TiO<sub>2</sub>-GA, TiO<sub>2</sub>-PA Y TiO<sub>2</sub>-AA, se realizaron mediciones de masas acopladas a un análisis infrarrojo con las siguientes características: Se utilizó una celda de Infrarrojo de Reflectancia Difusa (DRIFT). La celda se cerró y aisló del medio ambiente con válvulas de vacío de 3 vías. Los patrones de Infrarrojo se llevaron a cabo mediante un equipo de espectrómetro Nicolet FTIR 6700 con un aditamento Collector Spectra-Tech DRIFT ajustada con una celda de calentamiento de alta temperatura. Se realizaron 128 escaneos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>; mientras que la temperatura fue variada desde 30°C hasta 400 °C.

Los gases de salida de la celda DRIFT del equipo de FTIR fueron analizados mediante un espectrómetro de masas en línea Balzers Omnistar corriendo en modo multi-ión con flujo de Helio como gas de arrastre.

### 2.2.8 Resonancia Magnética Nuclear

Si un núcleo que tiene propiedades magnéticas se somete a un campo magnético, adoptará solo una de las orientaciones del momento angular permitidas. Este campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados del spin, como consecuencia de la absorción de energías de radiofrecuencia. La disposición de los niveles de energía es una propiedad de los núcleos de la molécula, así como de su entorno electrónico y las interacciones entre ellos; es por esto que la posición, forma e intensidad de las señales en un espectro RMN, de un núcleo en específico esta intimidante relacionado con su estructura molecular.

Los átomos más estudiados por medio de esta técnica son el Hidrógeno y el Carbono, pero se pueden observar otros átomos; siempre que haya una abundancia suficiente de un isótopo magnéticamente activo.

En el caso de los isótopos <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C con momento angular de ½ pueden tener dos orientaciones una a favor y otra en contra del campo electromagnético. El comportamiento de éstos puede ser afectado en múltiples formas, que darán diversos tipos de información como: Frecuencia de aparición en el espectro, de

cada núcleo en concreto (desplazamiento de señal), números de núcleos de cada especie (integral); número y disposición de los núcleos próximos (multiplicidad). En presencia de un campo magnético, todos los núcleos deberían resonar igual, aunque cada uno resuena diferente, la causa es debido a la estructura, ya que el aumento o disminución de la densidad electrónica en torno al núcleo influye sobre el campo de cada núcleo y los campos inducidos sobre la estructura circundante pueden afectar también al campo de cada núcleo.

Esta técnica ofrece grandes avances en cuanto a la caracterización de materiales nuevos, puesto que se dilucida la estructura molecular del compuesto químico, en el caso presentado en esta tesis se trata de moléculas sintetizadas con una estructura relativamente desconocida, se encuentra en la literatura inferencias sobre las posibles conformaciones que pueden adoptar los ácidos dicarboxílicos<sup>31</sup>, sin embargo, estos resultados no han sido verificados de manera experimental.

Nuestras caracterizaciones fueron realizadas en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 400 mhz. Bucker avance III. En la universidad de Guanajuato.



Figura 11. Espectrómetro de resonancia magnética nuclear

### **3. Resultados y discusión**

#### **3.1 Funcionalización de partículas comerciales de Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) con ácidos dicarboxílicos (ácido glutárico, ácido pimélico y ácido aceláico): Efecto de enlace a la superficie de TiO<sub>2</sub>.**

Se eligió el TiO<sub>2</sub> como partícula de estudio debido a que como se ha mencionado antes, es uno de los pigmentos más utilizados en la industria<sup>6</sup> y también a que es utilizado como partícula de relleno en los compositos funcionales de iPP<sup>5</sup>. En este trabajo se utilizaron partículas comerciales de TiO<sub>2</sub>, tomadas directamente en las condiciones del distribuidor. El TiO<sub>2</sub> utilizado fue el R104<sup>anexo1</sup>, la fase que presenta este óxido es rutilo, si bien el fabricante lo identifica como un pigmento ideal para la incorporación en plásticos<sup>10</sup>, de la experiencia se sabe que este tipo de partículas presentan grandes problemas en el momento de la incorporación a las matrices, (tanto poliméricas, acuosas y resinas) la atracción electrostática que se presenta en la superficie ocasiona la formación de grandes cúmulos de estas y se ve reflejado en mayores gastos de energía o bien el uso de aditivos para mejorar la dispersión y estabilidad de la mezcla, con el fin de lograr una buena incorporación de todo el sistema.

Los ácidos dicarboxílicos utilizados en este estudio fueron elegidos variando las longitudes de sus cadenas principales, numerosos estudios han utilizado únicamente al ácido pimélico como agente modificador de la superficie<sup>4,6,15,16,26,28</sup> lo que hasta la fecha se encuentra limitado al estudio de un solo ácido con soportes de varios óxidos metálicos, en tanto que este trabajo se utilizaron 3 ácidos dicarboxílicos para estudiar el efecto que le brinda la longitud de cadena de cada uno de ellos a la matriz del material polimérico.

Si bien está reportado en la literatura<sup>4</sup> la interacción entre la terminación carboxílica del ácido y el átomo de calcio (utilizado como el enlace entre la superficie del TiO<sub>2</sub> y la cadena del ácido) el anterior es un tipo de complejo quelante; que ha sido reportada su formación en condiciones controladas<sup>4</sup>.

El enlace ocurrido entre los grupos OH superficiales del TiO<sub>2</sub>, el calcio y las terminaciones carboxílicas de los ácidos orgánicos, fue confirmado por medio de técnicas de caracterización como: Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier, XPS, RMN y visualmente por TEM (al observar el recubrimiento orgánico alrededor de las partículas comerciales), las cuales evidencian un nuevo enlace presente en la superficie de las partículas tratadas.

Así mismo con técnicas como DSC y TGA, se demostró que el recubrimiento influye en la manera en que se comportar la matriz polimérica toda vez que se le ha adicionado con las partículas modificadas. La formación de cristales  $\beta$  fue

confirmada por medio de difracción de rayos X de ángulos amplios, también con esto se demostró la diferencia que se encuentra en la formación de cristales  $\beta$ , dependiendo de la longitud de cadena de los 3 ácidos orgánicos usados en la modificación superficial, así como los distintos perfiles que ocurren al usar porcentajes que oscilan entre los 0.1 – 1%.

Inicialmente fue necesario confirmar la modificación superficial con el recubrimiento orgánico, para esto se hizo uso del análisis por TEM que arrojó resultados visuales acerca de la superficie de las partículas, se observó el recubrimiento orgánico alrededor de estas (o bien cúmulos de partículas) esto como una primera confirmación de que las moléculas orgánicas estaban unidas a la superficie, después de ser llevada a cabo la modificación.

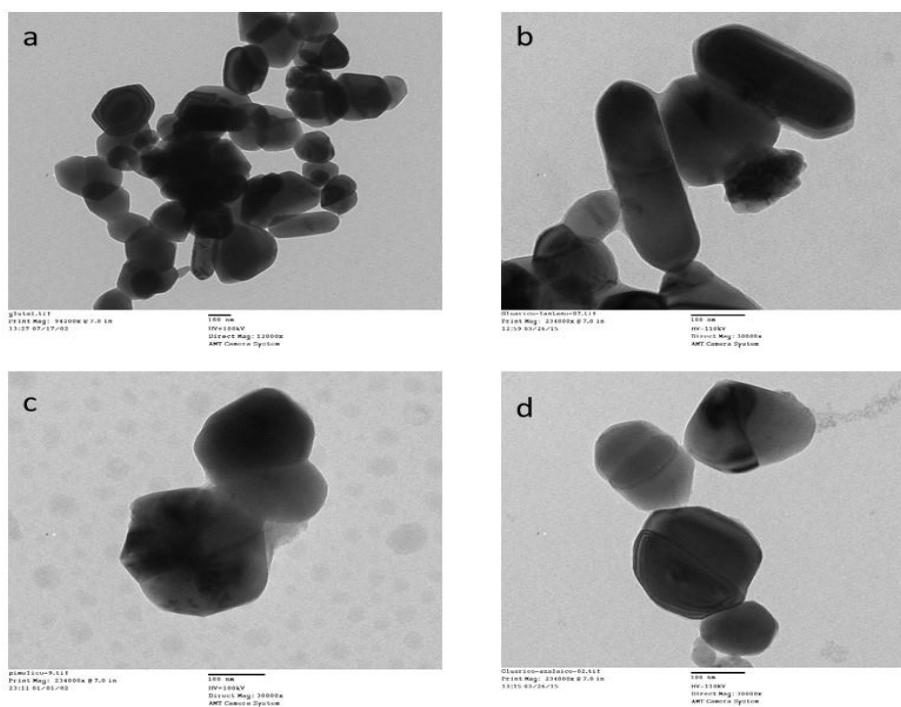


Figura 12. Imágenes de TEM a) partículas de TiO<sub>2</sub> sin recubrimiento orgánico b) partículas de TiO<sub>2</sub> modificadas con ácido glutárico c) partículas de TiO<sub>2</sub> modificadas con ácido pimélico d) partículas de TiO<sub>2</sub> modificadas con ácido aceláico

La Figura 12 muestra las fotografías de TEM obtenidas para todos los sistemas modificados. La imagen a) muestra las partículas de óxido previas a llevarse la modificación química. Se observan cúmulos grandes de partículas, lo cual como se mencionó anteriormente es un problema persistente al momento de trabajar con TiO<sub>2</sub>; debido a la atracción electrostática que existe entre las

partículas, haciendo más difícil la dispersión, ya que se necesita un gasto de energía alto en la agitación, para lograr una mejor incorporación de las partículas dentro de las matrices (poliméricas o acuosas).

En la Figura 12-b) se presenta el primer sistema modificado: el recubrimiento utilizado para esta imagen es el ácido glutárico, el cual tiene una cadena conformada por 5 carbonos y las terminaciones carboxílicas a cada extremo de la cadena, alrededor de las partículas se puede observar una capa gris oscura debido a los contrastes de las imágenes TEM, la capa fina de alrededor de 3-4 nm es pues el recubrimiento con el que se modificó la superficie de las partículas.

La Figura 12-c) muestra igualmente una capa de material orgánico alrededor de las partículas, esta Figura corresponde al recubrimiento sintetizado con el ácido pimélico, aquel que cuenta con una cadena principal de 7 carbonos incluidas las terminaciones del ácido en los extremos, donde se observa que la capa de recubrimiento es menos uniforme, sin embargo, se encuentra alrededor de las partículas, la irregularidad podría ser debido a que la longitud de la cadena aumentó, dificultando con esto la posibilidad de un arreglo más compacto.

De igual manera la Figura 12-d) muestra las partículas recubiertas con el ácido de 9 carbonos, como puede verse la distribución del recubrimiento no es tan homogénea como la de las moléculas anteriores, esta es una molécula de más números de carbonos, pudiendo ser la razón de que el recubrimiento presenta mayor espesor y menos homogeneidad.

En las tres imágenes se aprecia el recubrimiento orgánico como una fina capa alrededor de las partículas. Si bien existen aglomerados en las fotografías de las partículas modificadas se observa que el tamaño de estos ha disminuido en comparación a los cúmulos grandes que presentes en el titanio sin modificación. El origen de esta aglomeración es debido a que la interacción electrostática que se lleva a cabo en la superficie no se da de igual manera ya que no está en contacto directo las superficies de las partículas ocasionando que la formación de cúmulos se vea reducida drásticamente. De esta serie de imágenes también se observa que el procedimiento es reproducible para los tres sistemas, pues la delgada capa está presente en las imágenes b, c y d, si bien el recubrimiento no es tan uniforme y homogéneo como para el primer sistema (ácido glutárico), es de esperarse ya que la cadena del ácido aumenta, variando el comportamiento normal del  $\text{TiO}_2$ , (es decir la presencia de cúmulos grandes y poca dispersión debido a interacciones electrostáticas) al recubrir las partículas.

En el análisis EDS el material de muestra es bombardeado con electrones de un TEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por ésta. Para las partículas modificadas se llevó a cabo este análisis para determinar si la capa que se observa alrededor de las partículas tenía la composición esperada conforme a la modificación hecha.

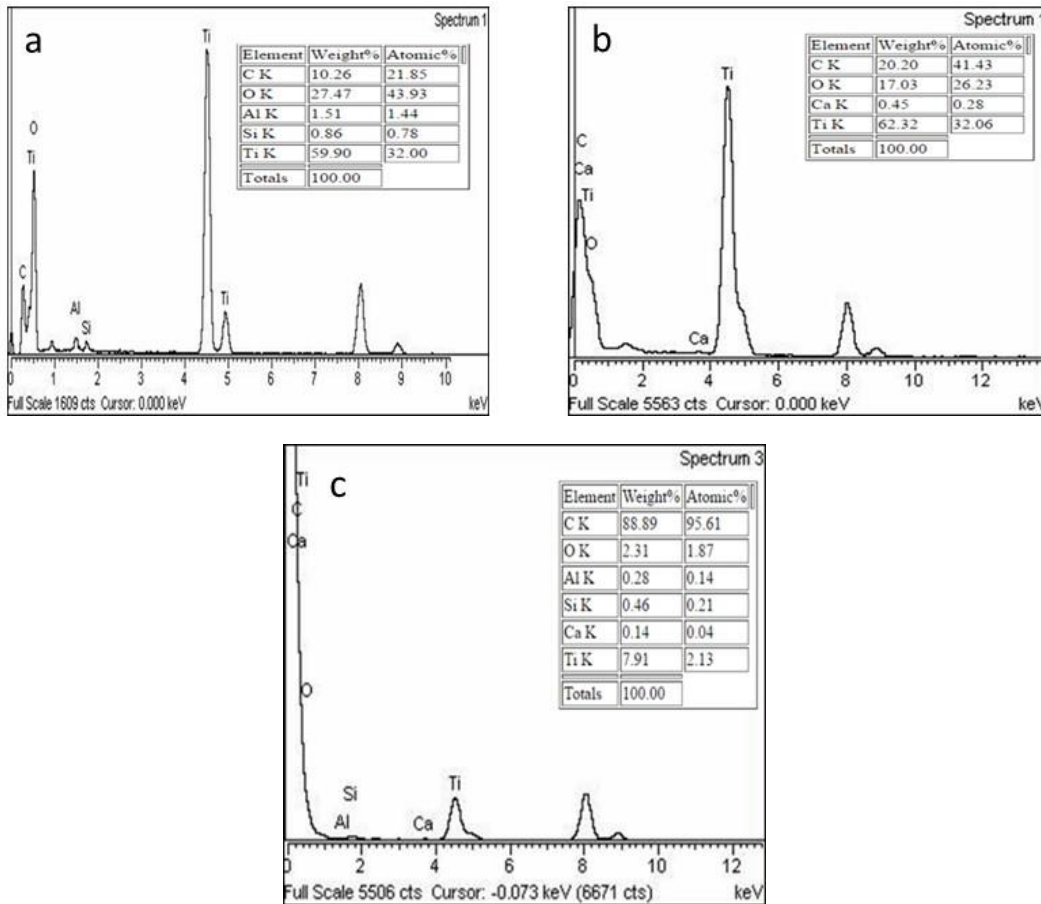


Figura 13. Análisis EDS para a)  $\text{TiO}_2$  sin modificar b)  $\text{TiO}_2$  modificado con ácido glutárico c)  $\text{TiO}_2$  modificado con ácido pimélico

La Figura 13 muestran los resultados de los análisis EDS para los sistemas. La Imagen 13a corresponde al  $\text{TiO}_2$  puro. En este caso, los elementos reportados son carbono, oxígeno, aluminio, silicio y por supuesto titanio, componentes comunes en las muestras de titanio en su forma comercial. Ahora bien, las imágenes 13b y 13c son los resultados para las modificaciones orgánicas en la superficie. En estas figuras se observa que los porcentajes de carbono aumentan considerablemente mientras que para el oxígeno se reducen. Estos resultados son esperados, pues los oxígenos son los lugares de enlace para la



cadena del ácido; así mismo el porcentaje de carbono aumenta, éste es un comportamiento esperado, pues al tratarse de una modificación con cadenas de carbonos estos quedan expuestos en la superficie. Ahora bien, es importante hacer notar que el calcio es un elemento inexistente en la muestra para óxido de titanio puro, elemento que se reporta en los análisis de las partículas después de la modificación, como se mencionó en la parte experimental, el calcio es añadido durante la síntesis y es este elemento un componente importante para que la modificación se lleve a cabo de manera química, por medio de un enlace que es rastreable con técnicas de caracterización una de ellas es el FTIR.

El recubrimiento observado alrededor de las partículas (o cúmulo de estas) por medio de las imágenes de TEM, es tan significativo que al analizarlas surgió la hipótesis de que se trataba de un recubrimiento en multicapas, pues una sola cadena de la molécula de ácido dicarboxílico enlazada en la superficie del  $\text{TiO}_2$  no sería suficientemente gruesa para apreciarla. Los alentadores resultados visuales y el análisis EDS obtenidos por TEM, despertaron la necesidad de demostrar que el recubrimiento orgánico se encontraba unido de manera química y no solo física a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , las partículas se llevaron a análisis por FTIR; todos los sistemas modificados y las moléculas de ácidos dicarboxílicos puros.

A continuación, en una misma imagen se han graficado los espectros de las especies para facilitar su identificación y comparación.

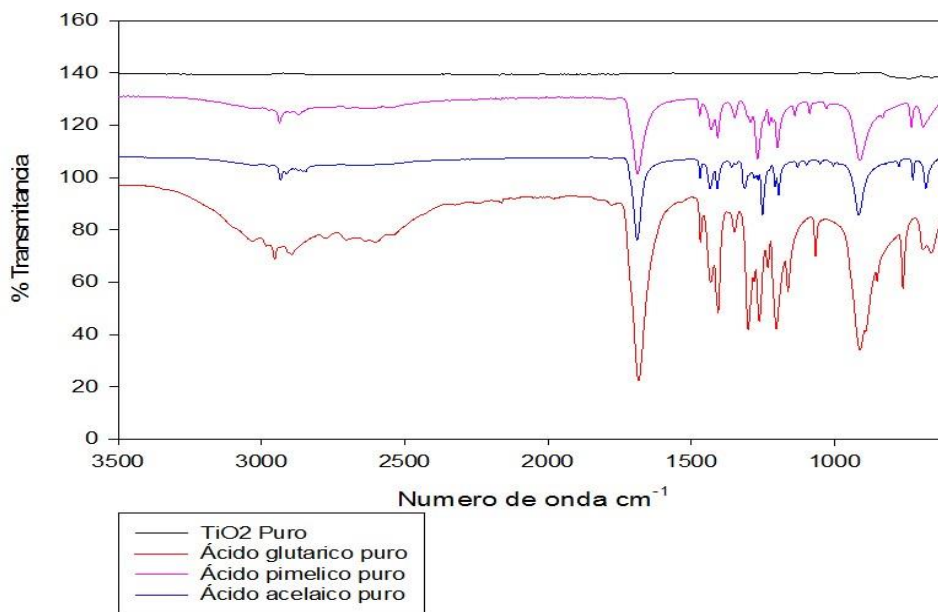


Figura 14. Espectros FT-IR para todas las especies en estado puro

La Figura 14 muestra los espectros obtenidos para todas las especies en estado puro, como se indica en las etiquetas al pie de la imagen, la línea en negro es el espectro IR para el TiO<sub>2</sub> sin modificación, ni tratamientos previos. Se observa que prácticamente es una línea recta puesto que el óxido de titanio no absorbe energía en el infrarrojo medio, intervalo en el que se hicieron todas las mediciones que se presentaran en este trabajo.

Las líneas en colores representan los ácidos dicarboxílicos que se utilizaron para las modificaciones químicas superficiales del titanio, las vibraciones de interés se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1 Vibraciones esperadas en un espectro de ácido carboxílico, número de onda teórico y número de onda reportado

Vibración	Numero de Onda Teórico (cm <sup>-1</sup> )	Numero de onda reportado (cm <sup>-1</sup> )
Estiramiento O-H	3500-2500	2953
Sobretono	2500-2800	2703
Estiramiento C=O	1730-1700	1683
Flexión en el plano	1440-1395	1432
Estiramiento enlace C-C	1320-1210	1262
Flexión fuera del plano O-H	960-900	911

Ahora bien, en los espectros plasmados en la Figura 14, se aprecian las bandas que son características para la identificación de los ácidos carboxílicos, la vibración del enlace OH se presentó en los espectros de los compuestos puros en el intervalo de 2900 -2905 cm<sup>-1</sup>, esta banda está presente por las terminaciones carboxílicas ubicadas en ambos extremos de la cadena principal.

La señal ubicada alrededor de 1700 – 1730 cm<sup>-1</sup> es la vibración para el estiramiento C = O, presente nuevamente en los tres espectros para los compuestos puros, la banda localizada entre 2500 – 2800 cm<sup>-1</sup>, es el llamado sobretono vibración comúnmente utilizada para identificar rápidamente a los ácidos carboxílicos.

Los espectros para las especies puras fueron obtenidos para la identificación de las vibraciones características de los compuestos, para hacer el

seguimiento de los grupos funcionales al momento de la modificación de la superficie del óxido.

El siguiente paso fue el análisis infrarrojo para las partículas modificadas, esperando encontrar si bien no todas las bandas características para los ácidos orgánicos, si aquellas de la llamada región de la huella digital, que confirmen que los modificadores (ácidos di carboxílicos) se encuentran enlazados con la partícula del  $\text{TiO}_2$ .

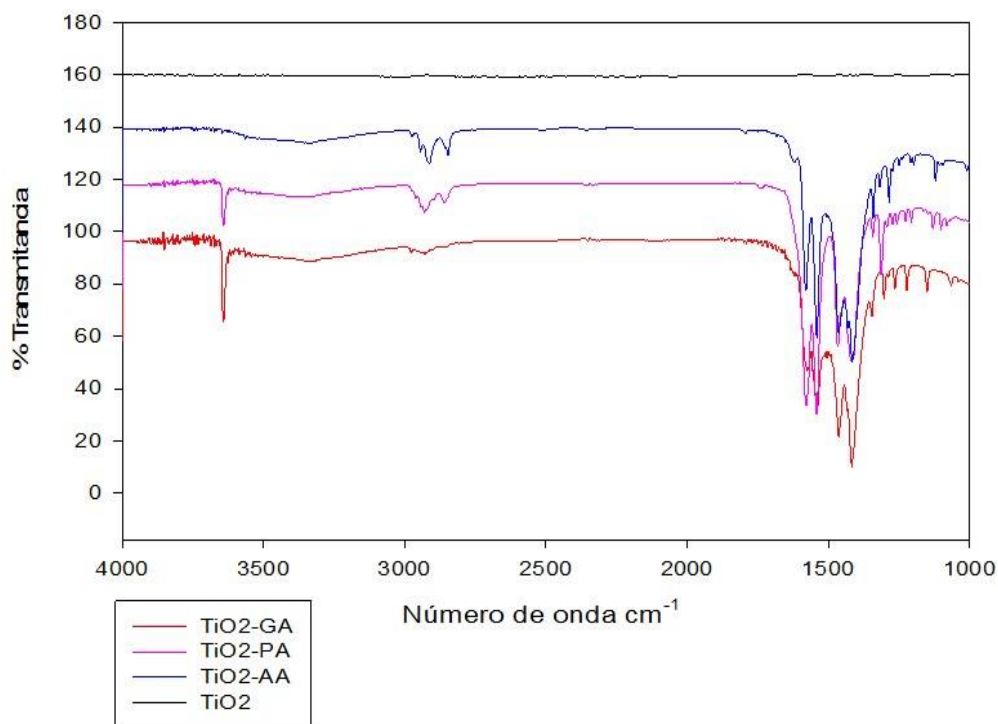


Figura 15. Espectros FTIR para el  $\text{TiO}_2$  modificado con cada uno de los ácidos orgánicos

La Figura 15 muestra los espectros FTIR para los sistemas modificados en diferentes colores según se indica en las etiquetas al pie de la misma. La línea negra es el espectro para el  $\text{TiO}_2$  puro, en rojo para el modificado con ácido glutárico ( $\text{TiO}_2$ -GA), rosa para la modificación con ácido pimélico ( $\text{TiO}_2$ -PA) y finalmente la azul para la modificación con ácido aceléico ( $\text{TiO}_2$ -AA), (5, 7 y 9 carbonos respectivamente en la cadena principal).

Ya se mencionó anteriormente las bandas características para estos sistemas (ácidos puros) efectivamente los espectros lucen alterados con respecto a la referencia anterior, pero aun así las bandas observadas son suficientes para

demostrar que la modificación química se lleva a cabo en la superficie de las partículas.

Tabla 2. Vibraciones esperadas en un espectro de ácido carboxílico, número de onda teórico y número de onda reportado

Vibración	Número de Onda Teórico (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda reportado (cm <sup>-1</sup> )
Estiramiento O-H	3500-2500	2924
Sobretono	2500-2800	2556
Estiramiento C=O	1730-1700	1699
Estiramiento enlace C-O	1320-1210	1545

La tabla 2 contiene las bandas reportadas. Como se observa en la Figura 15, los 3 espectros para las partículas modificadas, son muy similares. Las bandas asignadas alrededor de 2900 cm<sup>-1</sup> pertenecen al estiramiento del enlace O-H, propio de los ácidos orgánicos, también se conservan las señales para el llamado sobretono alrededor de 2500 cm<sup>-1</sup>, bandas específicas para la identificación de estas especies. Así mismo el estiramiento del doble enlace entre el carbono y el oxígeno es importante pues en conjunto se deduce que efectivamente el recubrimiento está en la superficie. La atenuación de las bandas o corrimiento en algunos casos se puede adjudicar a la presencia del óxido de titanio, ya que, al sobreponer los espectros para todas las especies, ocurren los mismos corrimientos y/o atenuaciones.

Entre los 1600 – 1400 cm<sup>-1</sup> se encuentra una región importante para la determinación del tipo de enlace que se lleva a cabo entre las cadenas de los modificadores, para hacer una apreciación de este rango tan importante a continuación se presenta un acercamiento a la región de interés:

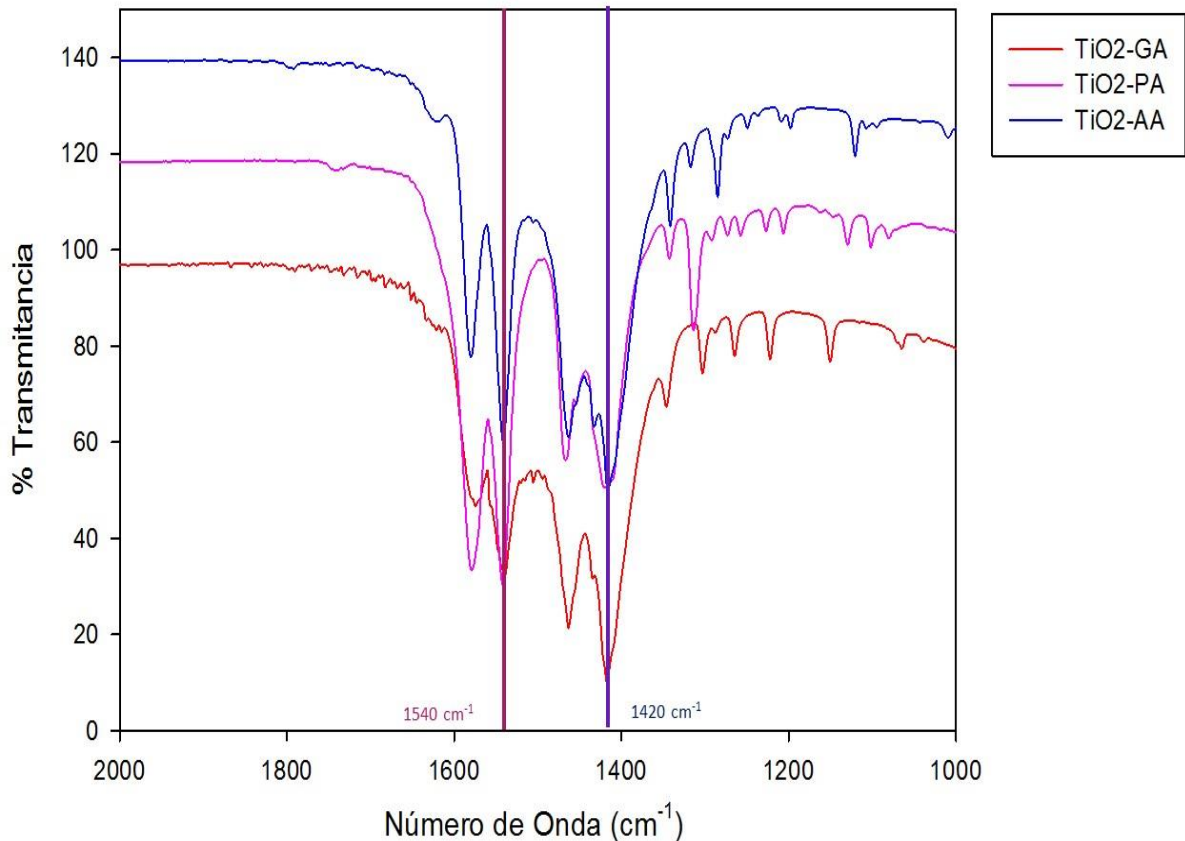


Figura 16. Detalle de espectros de FTIR para los tres sistemas estudiados indicando los números de onda críticas

Las señales del grupo carbonilo (C=O) en el  $1540\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los estiramientos asimétricos ( $\nu_{\text{asim}}$ ) del grupo OCO, así como las señales encontradas en el  $1420\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento simétrico ( $\nu_{\text{sim}}$ ) del mismo grupo. Esas bandas identificadas, se encuentran en los 3 espectros de los sistemas modificados, es decir el  $\text{TiO}_2\text{-PA}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-AA}$  y  $\text{TiO}_2\text{-GA}$  ( $\text{TiO}_2$  modificado con ácido pimélico, con ácido aceláico y con ácido glutárico respectivamente). Según la literatura<sup>28</sup> la separación de estas dos bandas indica el tipo de enlace entre los iones metálicos del calcio y los grupos carboxilos de los ácidos.

$$\text{Haciendo el cálculo : } \Delta\nu = (\nu_{\text{sim}}) - (\nu_{\text{asim}})$$

$$\text{siendo así : } \Delta\nu = (1592\text{ cm}^{-1} - 1) - (1420\text{ cm}^{-1} - 1) \Delta\nu = 172\text{ cm}^{-1}$$

De la literatura<sup>28</sup> se obtiene que los complejos unidentados muestran valores mucho mayores que los complejos iónicos ( $\Delta\nu = 164\text{ cm}^{-1}$ ). Los complejos dentados o quelantes muestran valores que son significativamente menores que los valores iónicos. Los valores de  $\Delta\nu$  para los complejos puenteados son mayores que los quelantes y cercanos a los valores iónicos.

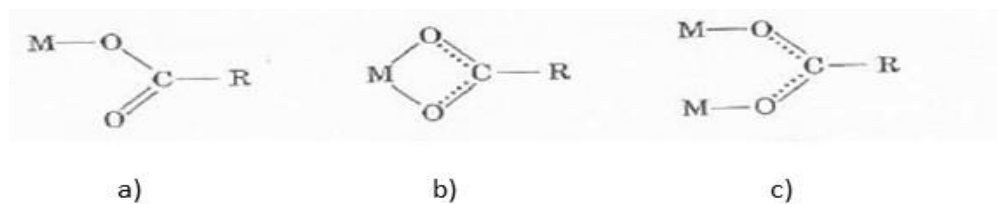


Figura 17. Estructuras posibles de complejos metal - orgánicos con el grupo carboxilo, donde M es el  $\text{Ca}^{28}$

Siendo el valor obtenido de los espectros de FTIR de los compuestos sintetizados, se observa que la estructura presente en la interacción del ácido dicarboxílico- $\text{TiO}_2$  es un complejo quelante (o dentado) Figura 16 b).

Ahora bien, la señal encontrada entre  $1570\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  es debido a la presencia del enlace  $\text{COO}-\text{Ca}^{29}$ , que como se observa en los espectros correspondientes a cada uno de las partículas modificadas con los diferentes ácidos dicarboxílicos es apreciable.

El análisis FTIR arrojó resultados de cómo se encontraba el enlace unido a la superficie del titanio. Sin embargo, las evidencias que se han recopilado hasta aquí, apuntan a que el recubrimiento orgánico está unido de manera química a la superficie del óxido de titanio; el espesor del recubrimiento observado en las fotografías de TEM, es pues demasiado grueso para que se trate de una capa única de moléculas orgánicas.

Por lo anterior se pensó en la hipótesis de que se trata de un recubrimiento dado en multicapas. Para comprobarlo se realizaron caracterizaciones de infrarrojo con incrementos de temperatura, la finalidad era la de rastrear la señal del enlace entre  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Este intervalo de número de onda es propenso a que señales importantes se enmascaren con la presencia de agua, como en la imagen que se muestra a continuación:

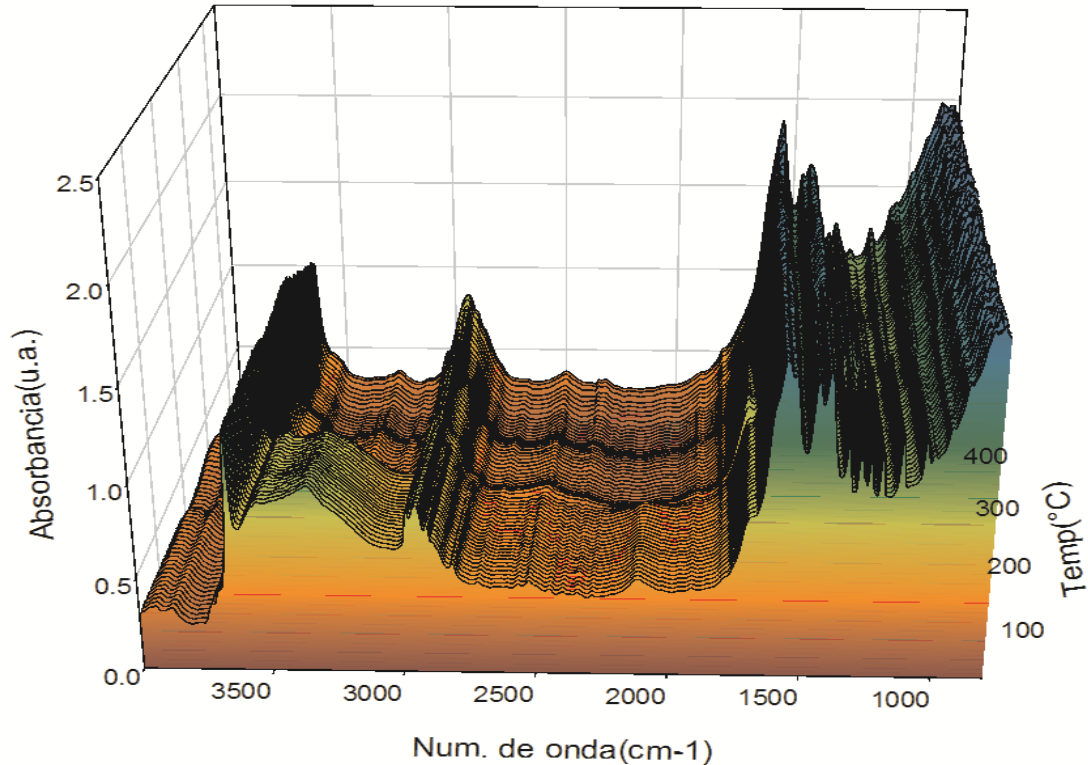


Figura 18. Espectro para las partículas de  $\text{TiO}_2\text{-GA}$  donde se muestra número de onda vs temperatura

Recordando el procedimiento experimental por el cual fueron llevadas a cabo las síntesis de los recubrimientos, se llegó a la temperatura de fusión de cada uno de los ácidos entre 120-145 °C, para asegurarse que el reactivo se distribuyera bien entre los conglomerados de  $\text{TiO}_2$  también es importante hacer notar que la reacción se lleva a cabo en seco, sin ningún tipo de solventes que interaccionen a excepción de la acetona para lavar el exceso de reactivo. Estos puntos son importantes pues las bandas observadas son únicamente las características para los ácidos orgánicos.

La Figura 16 ilustra los espectros de FTIR obtenidos en un barrido de temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 400°C, creando con ellos un modelo bidimensional de los cambios en la estructura del recubrimiento químico.

Las bandas identificadas en la Figura 16, están presentes al inicio del calentamiento, las bandas alrededor de 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , las que describen el tipo de enlace como se observa continúan a pesar del calentamiento a temperaturas altas. En cambio, en las bandas entre 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  la señal ancha conforme aumenta la temperatura comienza a desaparecer, en este

intervalo de número de onda se muestra en los IR de la Figura 18, hasta alrededor de 250-300 °C. Continuando con el calentamiento de la muestra se observa como las bandas que están alrededor de 1550-1450  $\text{cm}^{-1}$  comienzan a desaparecer conforme aumenta la temperatura. Esta información brinda una nueva visión sobre lo que le está pasando a los enlaces y esta relaciona a su vez con el procedimiento por el cual se lleva a cabo la reacción. A continuación, se muestra un acercamiento a la región de interés:

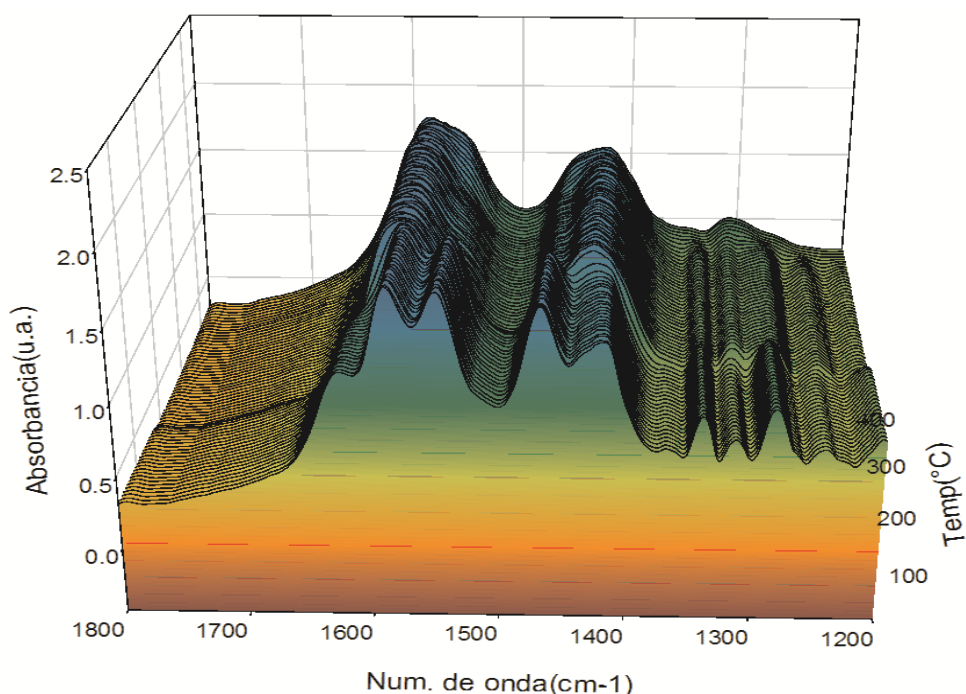


Figura 19. Acercamiento en el espectro infrarrojo para el sistema  $\text{TiO}_2$ -PA en función de la temperatura

Anteriormente se describió que la distancia entre estas señales de IR, según la literatura de Kazuo arrojan información sobre el tipo de enlace que se encuentra en la estructura. Correlacionando el termograma se ve que alrededor de 200°C comienza una descomposición, como se observa en la región entre 300-400 °C comienza a perderse las bandas de 1420  $\text{cm}^{-1}$  y 1550  $\text{cm}^{-1}$ , para pasar de un enlace quelante a un enlace tipo puentado figura 17-C.

Si bien este tipo de estructuras no llegan a ocurrir en las temperaturas propias del material por lo cual hablamos de un recubrimiento estable en el proceso de formado, esta nueva información nos brinda la posibilidad de explicar comportamientos que se abordaran más adelante, pues con las imágenes que se tienen debajo de estas líneas se da a notar una peculiaridad que hace diferir



entre los tres ácidos dicarboxílicos que no se habían hecho notar hasta este análisis.

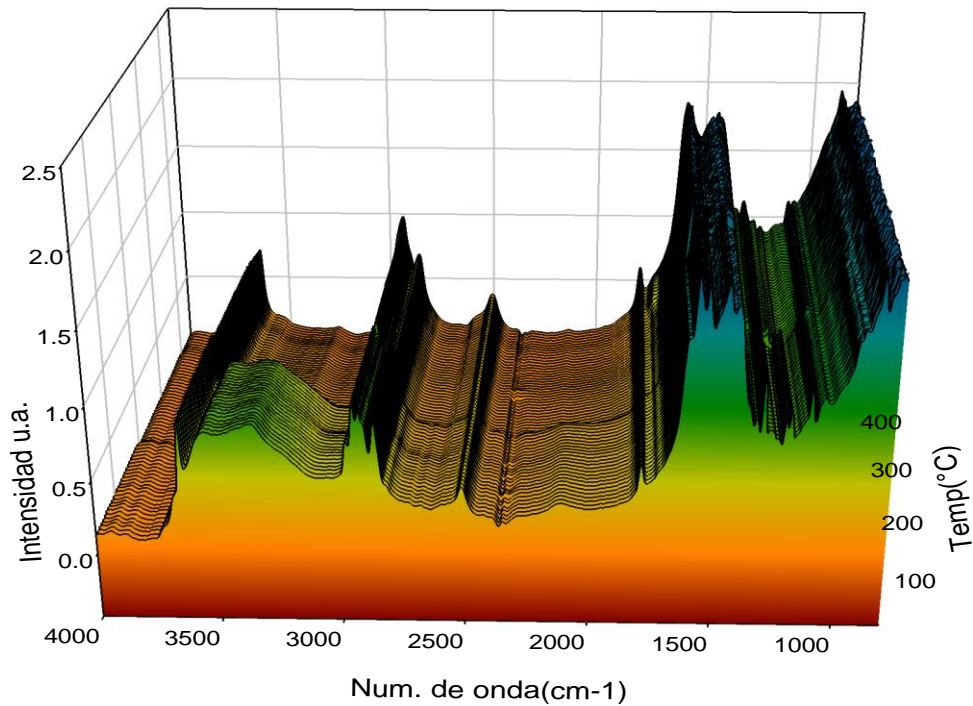


Figura 20. Espectro para las partículas de TiO<sub>2</sub>-PA donde se muestra número de onda vs temperatura

El espectro para el ácido pimélico enlazado a la superficie del TiO<sub>2</sub>, presenta también la desaparición de la banda ancha entre los 3000-3500 cm<sup>-1</sup>, para perderla por completo alrededor de 200 °C. Esa banda como se mencionó anteriormente se ha llegado a la conclusión de que es agua absorbida del medio. En las regiones de 1420-1550 cm<sup>-1</sup> de igual manera se observa una pérdida de estas bandas para dar lugar a un enlace tipo puentado y no quelante.

Ahora se muestra el acercamiento a la región para observar a detalle esta región.

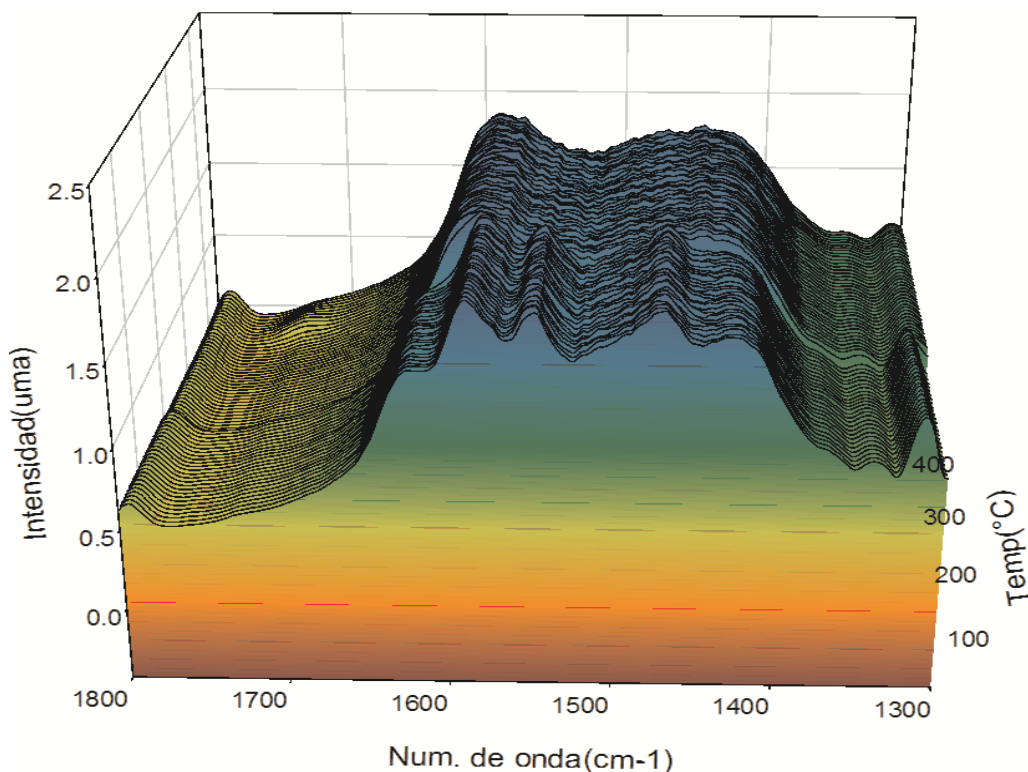


Figura 21. Acercamiento en el espectro infrarrojo para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-PA}$

En la Figura 21 se observa con más detalle, como las mismas señales en la región de  $1450\text{ -}1550\text{ cm}^{-1}$  desaparecen conforme se aumenta la temperatura en la medición, mostrando con esto que el enlace que se obtiene por la medición de estas bandas sería puenteado y no quelante como lo hace pensar el agua absorbida del sistema, así como el agua de la red cristalina. El material sintetizado con el ácido pimélico, absorbe menos agua, lo cual puede deberse a que el tipo de conformada es menos abierta por lo tanto existen menos espacios en la red para que se llene de agua absorbida.

Los enlaces resultan más estables en este ácido que más adelante se reafirmó con el análisis termogravimétrico. La hipótesis que se cumple para los compuestos puros, conforme aumenta el número de carbonos en la cadena principal se requiere más energía para romperla. Sin embargo, observando las líneas sólidas que son los compuestos ya enlazados en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , se observa que el primero en descomponerse es el pimélico. Esto debido a que la red permita un fenómeno de difusión, que al ser una cadena intermedia permite que se dé el rompimiento de enlaces, propiciando no solo la salida de agua con la temperatura, sino otro tipo de moléculas, esto sucede a temperaturas mayores que no se alcanzan durante el procesado.

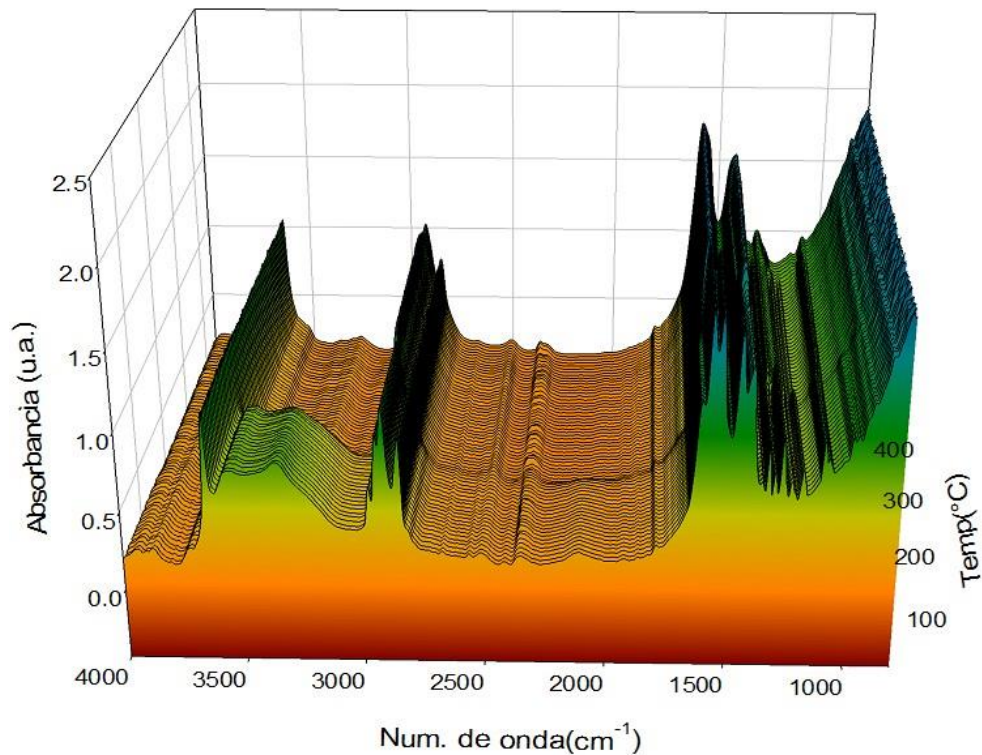
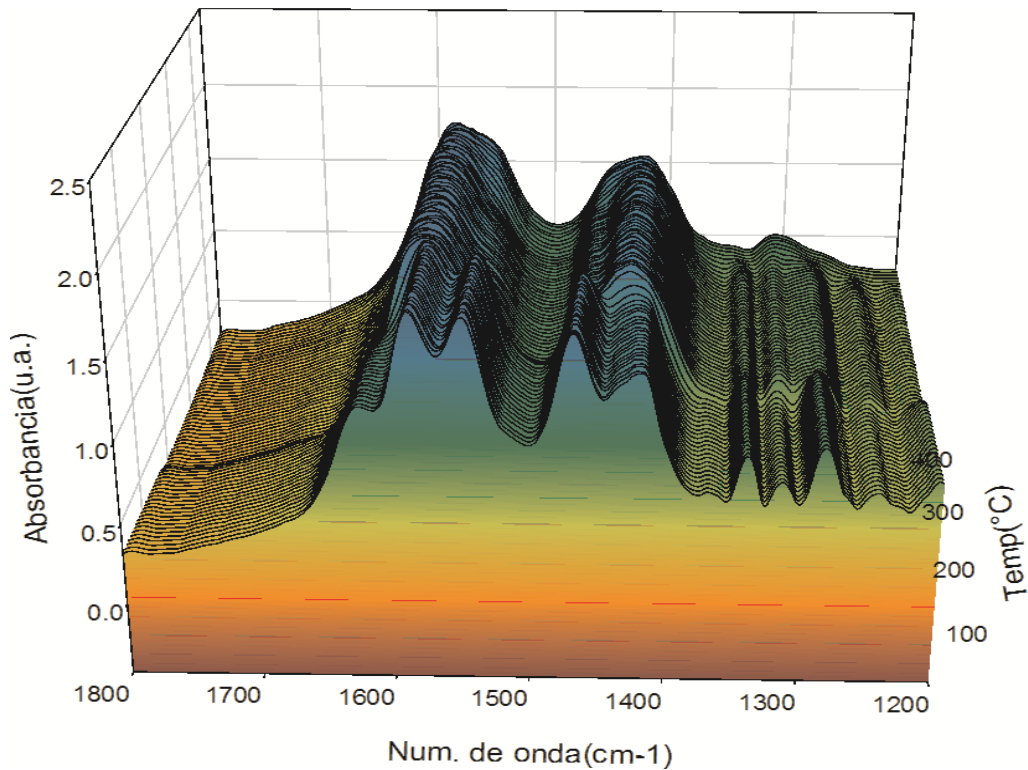


Figura 22. Espectro para las partículas de  $\text{TiO}_2\text{-AA}$  donde se muestra número de onda vs temperatura

El comportamiento de esta modificación muestra la misma tendencia, perdiendo el apantallamiento de las moléculas de agua en la región de  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  a la temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Para dar paso a la conformación del enlace puenteado y no el quelante, que se tiene a temperaturas debajo de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta cadena de aceláico es la cadena de carbonos más larga, formando una red más grande e impedida para la movilidad de los enlaces, el agua que desprende de esta red es la absorbida del medio y la molecular. Ahora observemos el detalle de la región de  $1450\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 23. Acercamiento al espectro para las partículas de TiO<sub>2</sub>-AA donde se muestra número de onda vs temperatura**

Se muestra cómo arriba de 200°C comienza una descomposición gradual conforme se incrementa la temperatura.

Estos nuevos resultados arrojan expectativas interesantes, pues el tipo de conformación de las moléculas en el espacio juega un rol importante para explicar el comportamiento de la matriz polimérica aditivada con este tipo de partículas. Para avalar la hipótesis que se desarrolló a partir de estos resultados se muestran los análisis de espectroscopia de masas, esto para comprobar los tipos de moléculas se están desprendiendo de las partículas, con la temperatura al momento de romper los enlaces en la red del recubrimiento. Y así asegurar la inocuidad del recubrimiento a las temperaturas de procesado.

Los resultados de estos análisis se muestran a continuación.

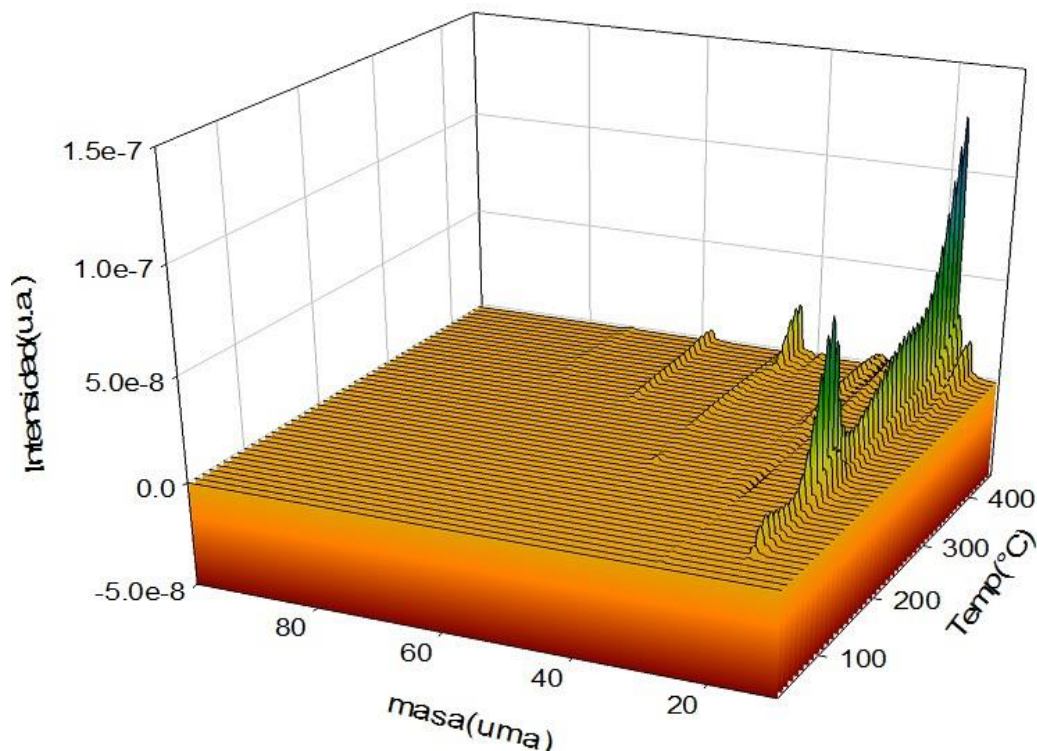


Figura 24. Espectro de masas compuesto para mediciones con temperatura para el sistema TiO<sub>2</sub>-GA

En la Figura 24, se plasma las pérdidas de masa que sufre el material, como se observa a los 200 °C existe un desprendimiento importante que concuerda con los análisis termogravimétrico que se muestran más adelante. La desaparición de la banda ancha del grupo O-H que analizando la imagen anterior se puede apreciar que esa disminución es de 18 uma (unidades de masa) que de la literatura se sabe que está formado por moléculas de agua:  $H \times 2 = 2$ ,  $O \times 1 = 16$  para un total de 18 uma.

Al aumentar la temperatura se comienzan los rompimientos en la estructura del recubrimiento, aunque la mayor intensidad es debido al agua molecular como se infería en el análisis de FTIR vs Temperatura.

Otra ruptura se presenta a los  $\approx 29$  uma, que reportado en la literatura se habla de la terminación carboxílica es decir el enlace CO;  $C \times 1 = 12 + O \times 1 = 16$  total de 28 uma, pero de una intensidad muy débil. Una descomposición que se empieza a dar cercano a los 400 °C próxima a los 40 uma bien podría ser CO<sub>2</sub> que es uno de los principales productos de la descomposición del iPP. Sin embargo, como se ha repetido estas temperaturas no son alcanzadas durante las temperaturas de procesado de la matriz polimérica.

Así mismo a continuación se muestran los análisis semejantes para los otros dos sistemas modificados:  $\text{TiO}_2\text{-PA}$  y  $\text{TiO}_2\text{-AA}$ .

Es importante hacer mención que el comportamiento de las muestras ha sido congruente entre ellas, es decir el recubrimiento orgánico de los tres diferentes ácidos muestran las mismas tendencias, si bien con diferencias esperadas debido a la variación de las cadenas principales de las moléculas orgánicas.

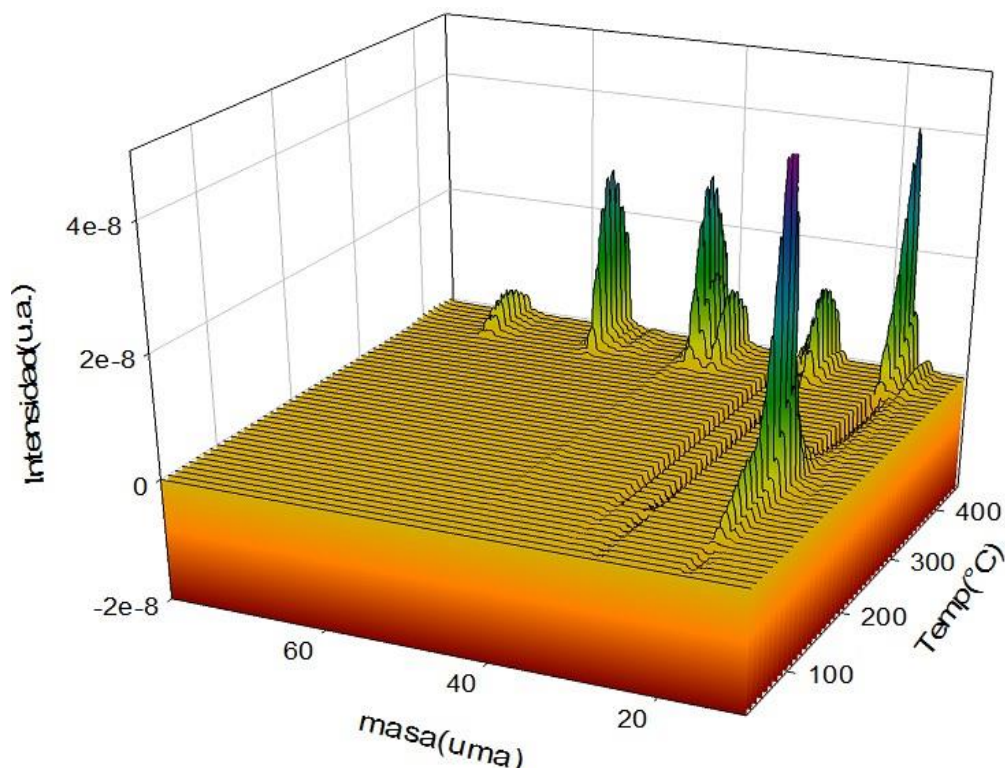


Figura 25. Espectro de masas compuesto para mediciones con temperatura para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-PA}$

Las pérdidas de masa que se dan no son únicamente de agua como sucede en los otros sistemas arriba de  $300^\circ\text{C}$ . A los  $200^\circ\text{C}$  la disminución más importante vuelve a aparecer en los 18 uma, y cotejando con los infrarrojos se concluye que es agua, pues se aprecia una pérdida de OH.

Ahora en la región de temperaturas entre  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  existe una ruptura en los enlaces de la red formada por el recubrimiento, se libera como en el espectro anterior CO, pero además de eso empieza la descomposición fragmentada de la molécula, alrededor de los 50 uma se comienza a perder el enlace carboxílico  $\text{-COOH}$  y aún más partes se descomponen como podría ser alrededor de 60 uma  $\text{-C-COOH}$ .

Existen diferencias perceptibles entre la conformación del ácido dicarboxílico, si bien los enlaces con números de carbono de 5 y 7 (glutárico y pimélico) muestran estabilidad en las temperaturas de procesado del iPP a mayores temperaturas muestran diferencias en las rupturas presentes en la red que forma el recubrimiento, cualidad que impactará en la capacidad de cristalización  $\beta$ .

Hipótesis que será confirmada por medio de análisis de cristalización DSC.

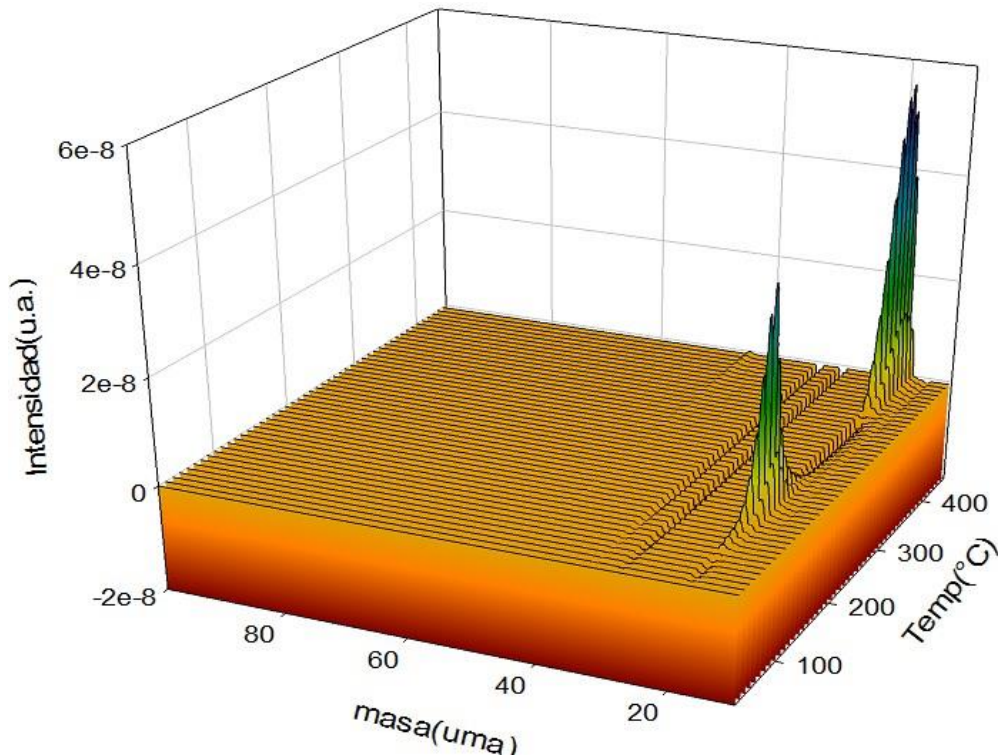


Figura 26. Espectro de masas compuesto para mediciones con temperatura para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-AA}$

La evidencia de como aumenta la temperatura de descomposición para las cadenas más largas se da nuevamente en el ácido aceláico, la cadena más larga de todas con 9 carbonos y por lo tanto mayormente estable comparándola las 3 modificaciones entre ellas mismas.

El espectro compuesto de masas y temperatura muestra las descomposiciones que se llevan a cabo durante el calentamiento. Claramente se ve que alrededor de  $200^\circ\text{C}$  existe un desprendimiento de agua ya que se da alrededor de 18 uma, continuando con la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  este recubrimiento solo vuelve a desprender agua 18 uma, por el contrario de sus antecesores se observa que prácticamente no existe otro tipo de ruptura, al menos en las temperaturas estudiadas para la triada de ácidos.

La estructura presente en el recubrimiento es una parte importante del trabajo, ya que depende de ella, cómo se comportan las matrices poliméricas que se describirán en la siguiente parte de ese trabajo.

Ahora también cabe mencionar que el proceso para la síntesis de estas modificaciones superficiales es un factor importante para la conformación en el espacio de la red del recubrimiento, pues al darse en condiciones estándar, es decir sin controlar la atmósfera, se proyecta un proceso más cercano a los que se llevan a cabo en la industria, pues a excepción de los ácidos orgánicos, todas las demás especies presentes en el proceso son de origen industrial y además no tuvieron un pretratamiento para seleccionar de esa manera la ruta que pudieran seguir o bien favorecer algún tipo de configuración espacial.

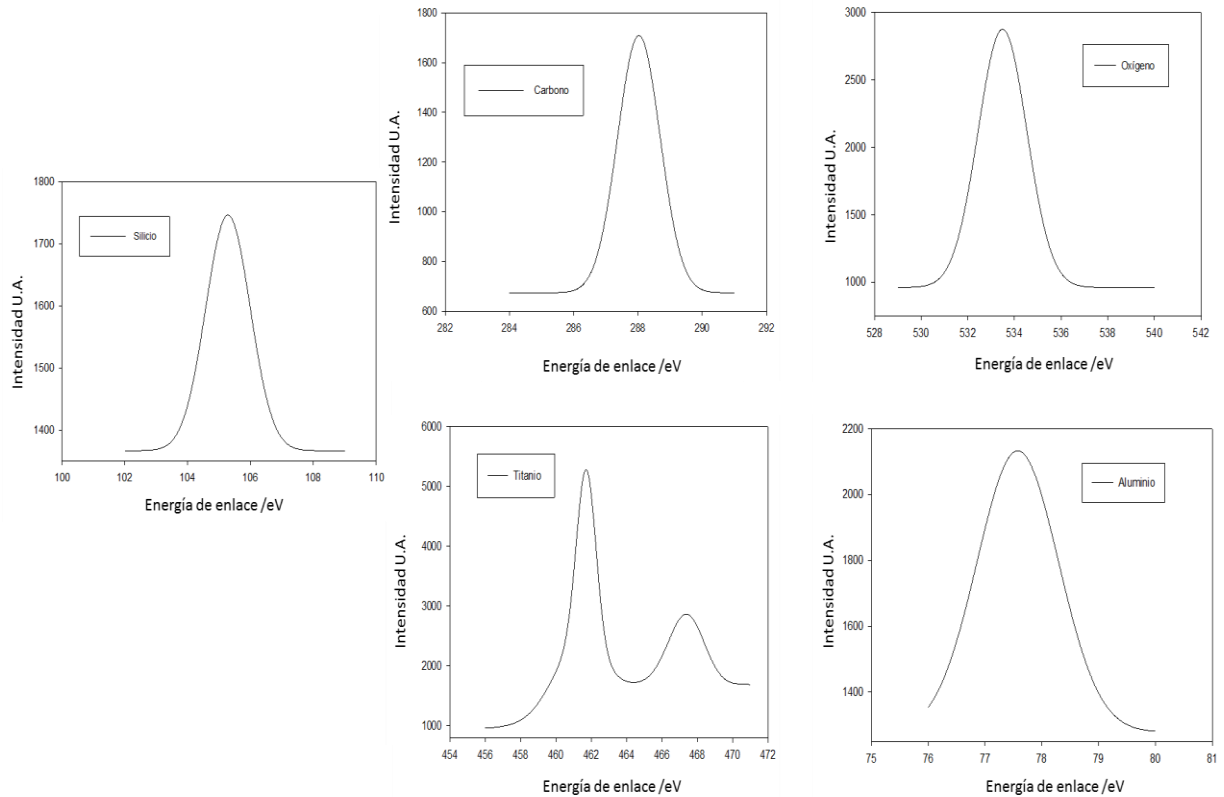
Si bien los resultados reportados hasta ahora, hablan acerca del tipo de enlace que se forma entre la superficie de las partículas del  $\text{TiO}_2$  es necesario en este punto corroborar que el recubrimiento se trata solamente de moléculas de carbono, hidrógeno, titanio y oxígeno. Así como sustentar que el titanio es el material de soporte para este recubrimiento orgánico

Para este propósito acudimos a la técnica de XPS.

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X es una técnica utilizada comúnmente para estimar el estado químico y la estructura electrónica de los elementos existentes en un material.

Tomamos como punto de partida para esta caracterización, los análisis a los elementos puros.

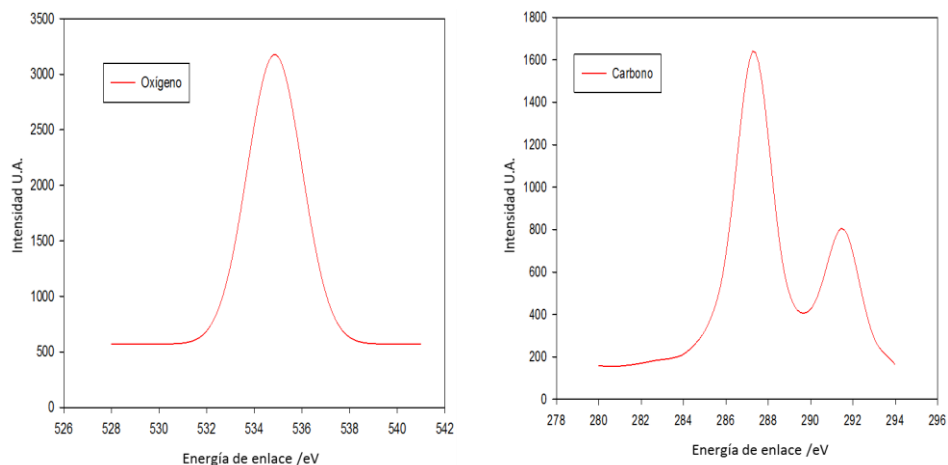




**Figura 27. Elementos presentes en el espectro de XPS para el TiO<sub>2</sub> puro**

La Figura 27 muestra los resultados arrojados para el TiO<sub>2</sub> en su estado puro, como se recordará en los análisis por EDS se reportaron más elementos además del titanio, recordemos que el titanio con el que se trabajó en este proyecto es totalmente comercial sin aditivos y sin ningún pretratamiento para la funcionalización.

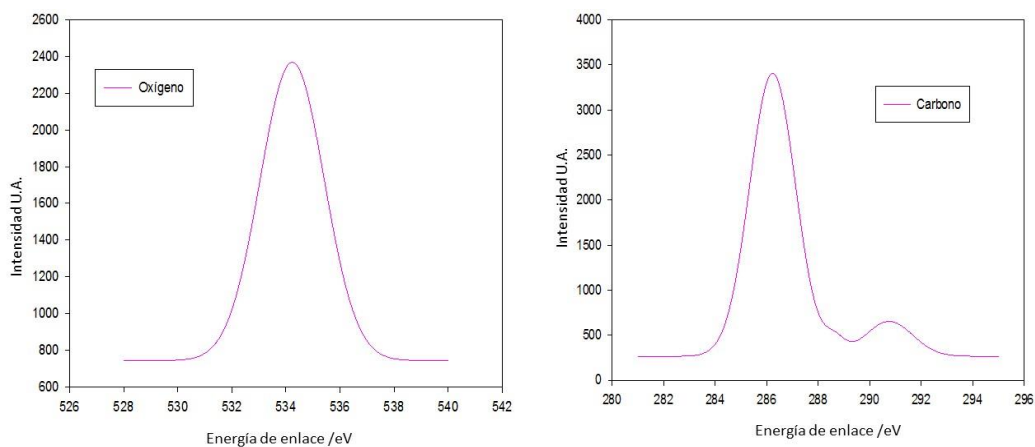
La técnica de XPS es superficial, pues el campo de penetración es relativamente pequeño (alrededor de 2 nm)<sup>30</sup>, siendo así que la superficie de las partículas es totalmente analizada.



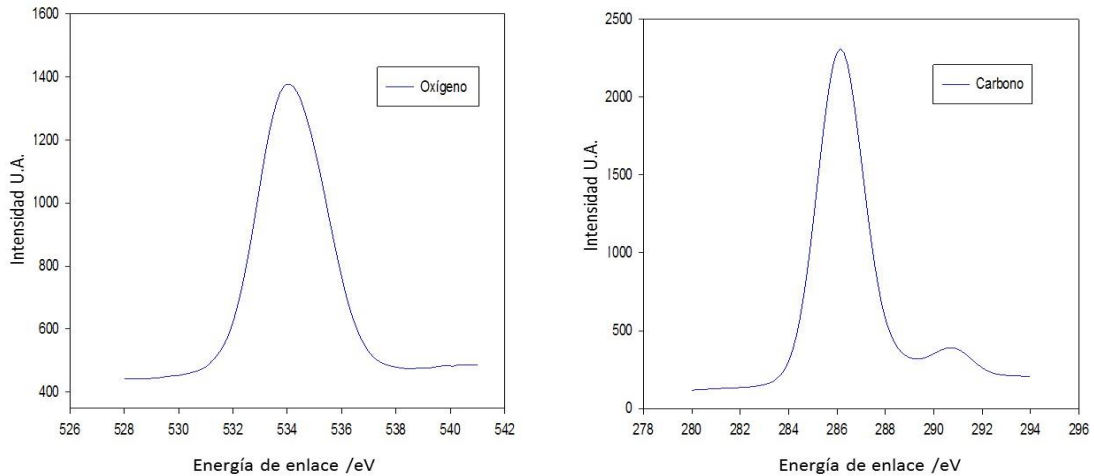
**Figura 28. Espectros XPS para el ácido glutárico puro**

Sobre estas líneas se aprecian los espectros para el ácido de 5 carbonos, únicamente está compuesto por átomos de oxígeno y carbono (e hidrogeno), ahora bien, de estos espectros se puede ver que existen dos tipos de enlace para los carbonos, los cuales son los carbonos enlazados entre sí, formado la cadena principal de la molécula orgánica y el carbono de los extremos de la cadena, es decir, el carbono del grupo carbonilo alrededor de 285 y 289 eV respectivamente. De la literatura<sup>30</sup> obtenemos que para el enlace C = O orgánico se encuentra alrededor de 533 eV, valor muy cercano al obtenido experimentalmente en la muestra. La estructura de los ácidos dicarboxílicos en estado puro es relativamente fácil de interpretar, ya que solo están presentes 3 átomos.

A continuación, se presentan los espectros para las especies puras restantes, los ácidos orgánicos de 7 y 9 carbonos.



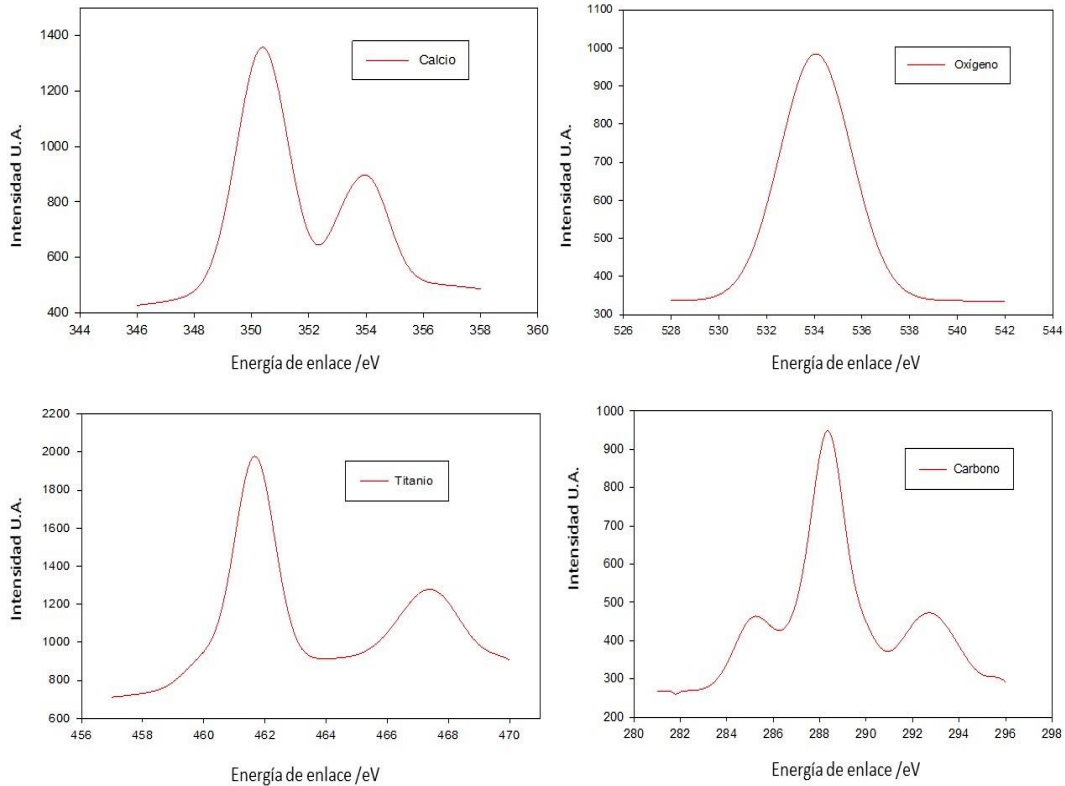
**Figura 29. Espectros XPS para el ácido pimélico puro**



**Figura 30. Espectro XPS para el ácido aceláico puro**

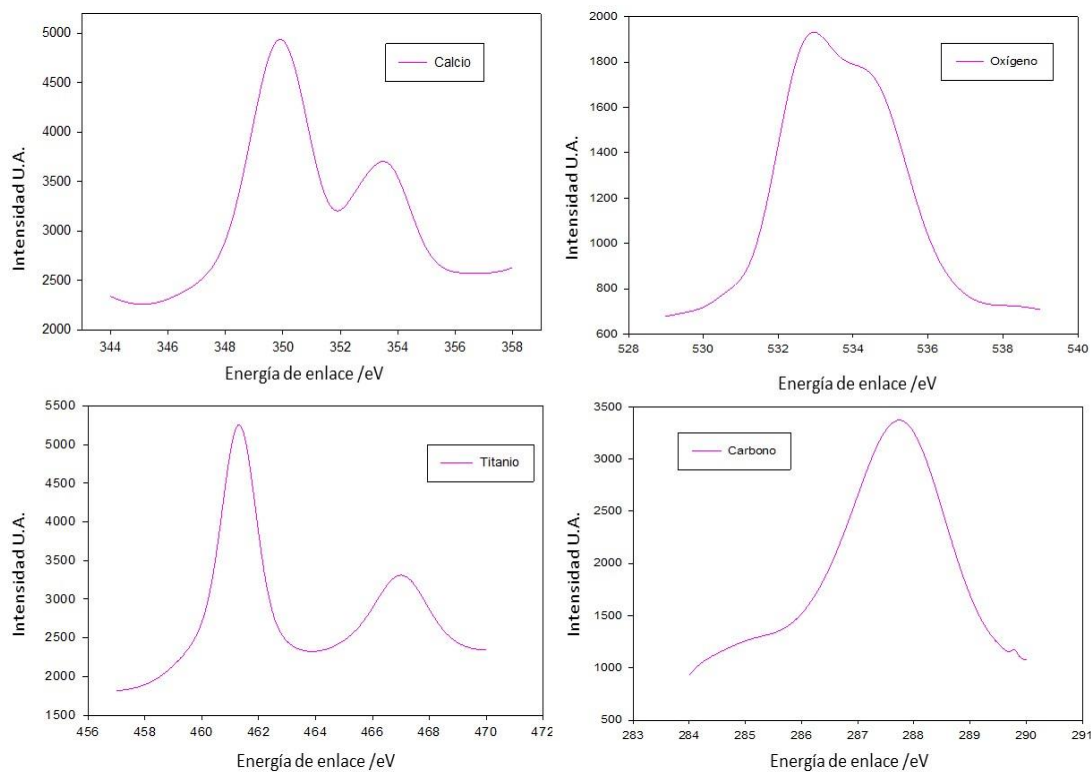
Las Figuras 29 y 30 representan los espectros de XPS para los ácidos restantes de 7 y 9 carbonos respectivamente, se observa que los picos han aparecido en intervalos similares a los reportados para el ácido glutárico, por lo cual se entiende que los mismos tipos de enlace están presentes en los 3 compuestos puros utilizados para la funcionalización de las partículas comerciales de  $\text{TiO}_2$ . Los carbonos presentes son de dos especies diferentes: los carbonos de la cadena principal y los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ .

A continuación, se muestran los espectros de XPS para las moléculas de titanio con el recubrimiento carboxílico según corresponda.



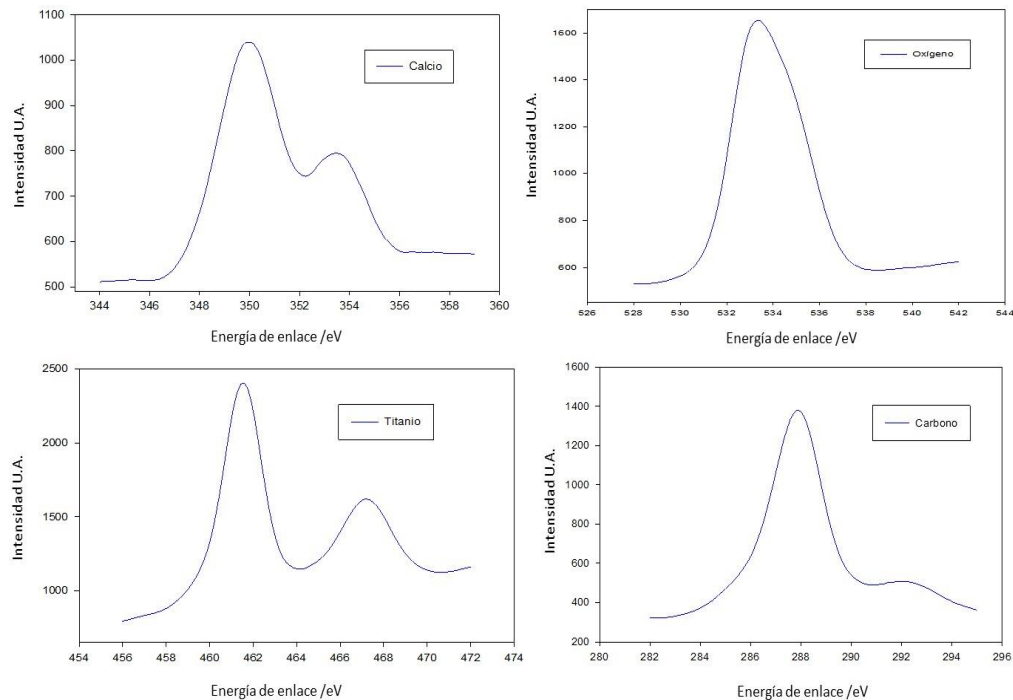
**Figura 31. Espectro XPS para TiO<sub>2</sub>- GA. Se muestran los elementos presentes**

La imagen sobre estas líneas, muestra los espectros obtenidos para una muestra de óxido de titanio modificado con el compuesto orgánico de 5 carbonos. Comparando los espectros anteriores de esta especie pura, se observa la presencia del titanio, aunque los espectros pueden presentar un poco de corrimiento debido al apantallamiento posiblemente ocasionado por las demás especies con energías de enlace cercanas a éstas. Es de notar también que aparece el calcio, elemento fundamental en la síntesis del recubrimiento. También el espectro para el carbono se muestra diferente. Mientras que, para la especie pura solo se presentan dos tipos de posibles enlaces, en la molécula ya enlazada se presentan tres tipos de enlaces; se observa el pico alrededor de 284 eV para el enlace C-C, mientras que en el intervalo de 288 eV está presente el pico para los enlaces C-O-C el cual no estaba presente en los espectros anteriores, en ninguna de las especies puras. Cotejando el espectro de carbono con el de oxígeno, el pico que se observa es mucho más ancho que en los anteriores, las especies que se infiere están presentes son para el enlace orgánico C-O y para los óxidos metálicos en este caso sería el enlace Ca-O, en el intervalo de 531.5-532 y 530, por lo cual ambos picos quedarían comprendidos en uno solo pero considerablemente más ancho.



**Figura 32. Espectro XPS para el TiO<sub>2</sub>-PA. Se muestran los elementos presentes**

De igual manera en los picos para los espectros del TiO<sub>2</sub> modificado con el ácido pimérico, si bien se muestran los mismos tipos de enlace para los elementos presentes en el recubrimiento, en el oxígeno se muestra el hombro que aparece en el pico del oxígeno, el cual como se mencionó anteriormente representa las especies de C-O-C en el intervalo de 288 eV. El pico para el carbono muestra también un empalme de los picos mencionados para las especies presentes, pues este tipo de apantallamiento puede darse, se observa que el pico del carbono se ensancho con respecto a las especies anteriores.



**Figura 33. Espectros XPS para el TiO<sub>2</sub>-AA. Se muestran los elementos presentes**

De igual manera, en la Figura 33 están plasmados los espectros para el óxido de titanio modificado con el ácido acélico, las especies son las mismas, lo cual es un buen resultado pues significa que el recubrimiento se está uniendo de la misma manera en las tres modificaciones propuestas.

Es decir que es repetible. El tipo de enlaces presente evidenciados por las técnicas de XPS y FTIR, hacen pensar que el recubrimiento depositado es una red alrededor de la partícula, no una mono-capa, sino que está compuesta por una red de repeticiones de enlaces C-C, C-O-Ca y C-O-C.

Con los análisis anteriores confirmamos que la capa que se apreció en las imágenes de TEM, se trata del recubrimiento orgánico sintetizado, los análisis de EDS como primera evidencia de la presencia de una cantidad considerablemente mayor de carbonos, así como la aparición de elementos que no son propios de las partículas comerciales de TiO<sub>2</sub>, ahora bien con los análisis de FTIR, se comprobó no solo la presencia de los ácidos dicarboxílicos sino, además el tipo de enlace presente en el recubrimiento, además de arrojar resultados que nos hacen plantear la hipótesis de que se trata de una red que envuelve las partículas o cúmulos pequeños de las partículas del titanio.

Ahora bien, otro aspecto evaluado en este trabajo es la dispersión de las partículas de titanio, que como se mencionó anteriormente son empleadas como pigmento en matrices poliméricas; es pues importante el comportamiento

térmico del recubrimiento orgánico realizado en la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ ; este debe ser estable a las temperaturas que el iPP se procesa.

La temperatura de trabajo para el iPP, ronda en el intervalo de los  $180\text{ }^\circ\text{C}$  hasta un máximo de  $190\text{ }^\circ\text{C}$  debido a que su punto de descomposición está cercano a los  $195\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para determinar la estabilidad térmica del recubrimiento orgánico, se llevaron las partículas a analizarse por termogravimetría, gracias a esta técnica de caracterización nos fue posible detectar y comprobar las pérdidas de peso de las que se tiene evidencia con los resultados compuestos de la espectroscopia de masas e infrarrojo.

Los resultados se muestran a continuación:

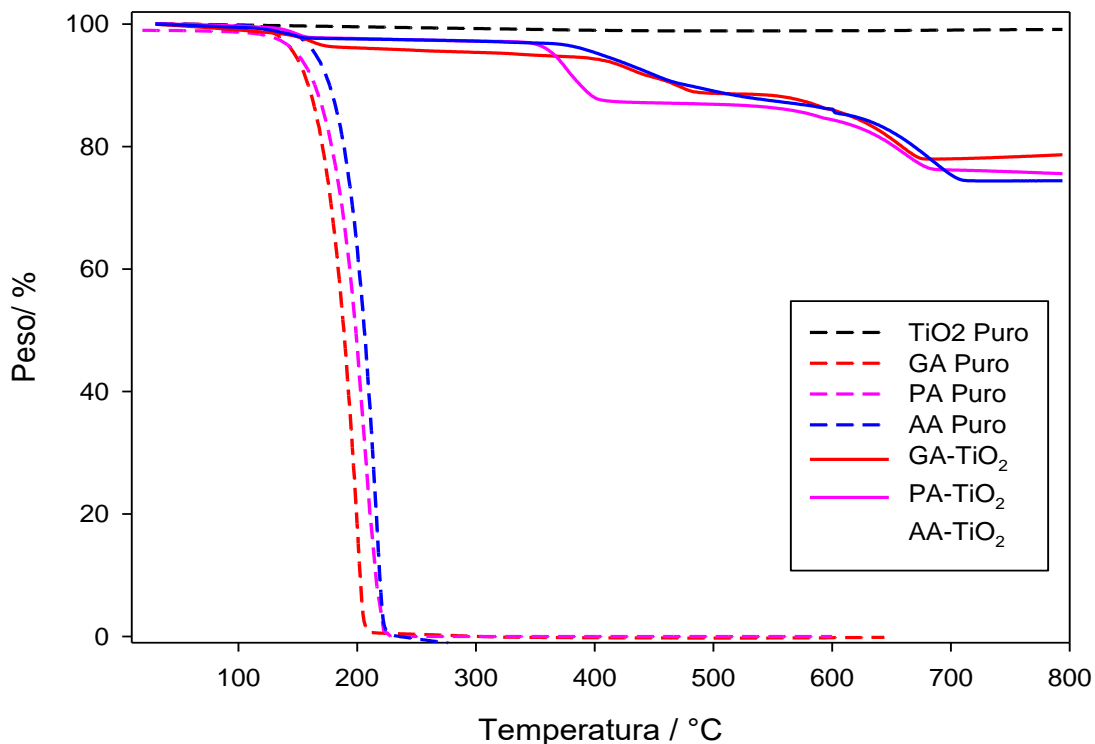


Figura 34. Gráfica comparativa. Termogramas de todos los sistemas puros y modificados

La Figura 34 muestra los termogramas para todas las especies estudiadas. En línea punteada color negro es el termograma del  $\text{TiO}_2$  puro, se observa que no sufre prácticamente ningún cambio desde temperaturas ambiente ( $25 - 30\text{ }^\circ\text{C}$ ) hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , todas las muestras se analizaron en las mismas condiciones a razón de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las líneas punteadas representan cada uno de los ácidos orgánicos puros; en la leyenda especifica los colores de identificación.

El comportamiento de los ácidos puros, tiene una tendencia lógica, notablemente conforme aumenta el número de carbonos de la cadena principal aumenta la temperatura de fusión, así como la temperatura de descomposición. Comenzando con el ácido de 5 carbonos, después el de 7 y al final el de 9. Es bien sabido que un aumento en el número de moléculas probablemente tenga como consecuencia un aumento en la temperatura de degradación, en especial si la configuración es lineal. Los tres termogramas para las especies solas comienzan su degradación alrededor de 150 °C, para continuar después de esa temperatura con una drástica pérdida de peso, hasta que alrededor de 180 °C ocurre una descomposición completa, disminuyendo todo el peso hasta el 0%.

Los termogramas sólidos representan el comportamiento para las especies una vez que éstas reaccionaron para formar el recubrimiento con la superficie de las partículas de titanio. Este tipo de material sufre una pequeña pérdida de masa, pero por la temperatura a la que se presenta y cotejando los espectros combinados de FTIR y masas se comprueba que se trata de agua de hidratación que está presente en todos los sistemas y recordando que esta síntesis no requiere tratamientos antes o desoyes de la síntesis, se infiere que se trata de agua que es captada del medio, pues la reacción no se llevó a cabo en condiciones de atmósfera contralada.

A la temperatura de 380°C el material sufre otra pérdida considerable de peso, que como se dedujo del espectro de masas y FTIR se trata de agua de cristalización, pues de nuevo a los 450°C se observa más pérdida de peso para quedar con un porcentaje cercano al 70%, que sería el titanio puro. Si bien, estas temperaturas no pueden ser alcanzadas por el tipo de equipo con el que se cuenta. De la literatura se puede decir que a esta temperatura el recubrimiento orgánico comienza a degradarse totalmente la cadena principal fragmentándose.

Es importante hacer notar que el aditivo modificado es decir el óxido titanio está diseñado para su utilización en termoplásticos, en este estudio particularmente con el polipropileno, el cual tiene un punto de fusión alrededor de 180°C y temperaturas de trabajo (inyección, extrusión, etc) de 200°C y como se observa en la imagen a esas temperaturas las partículas de TiO<sub>2</sub> recubiertas exhiben suficiente resistencia térmica, demostrando que el recubrimiento propuesto es seguro para utilizarse en el iPP pues todos los sistemas muestran gran estabilidad térmica a las temperaturas de trabajo siendo seguros incluso para su utilización en la fabricación de productos tengan contacto con alimentos. También brinda seguridad en los materiales ya formados que se puedan reciclar, pues las temperaturas de trabajo en termoplásticos reciclados aumentan alrededor de 20°C para su reutilización y re formado, no teniendo



descomposiciones del material a estas temperaturas sin alterar la composición original del iPP.

Este análisis aunado a los anteriores, demuestra que la unión que se realiza entre la superficie del óxido y los ácidos dicarboxílicos se da de manera química, pues aumenta los puntos de fusión de los compuestos orgánicos, requiriendo más energía para que se lleve a cabo la ruptura de los enlaces y llegar así a la descomposición total.

Ahora bien, hablando sobre el tipo de enlace llevado a cabo entre la molécula orgánica y la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La evidencia descrita con anterioridad para este tipo de enlaces es pues suficiente para evidenciar que el tipo de enlace presente es del tipo puenteados:

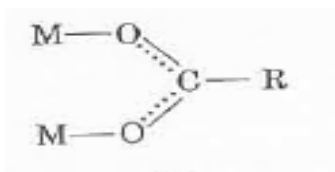


Figura 35. Estructura del complejo metal-orgánico con el grupo carbonilo, donde M es el  $\text{Ca}^{31}$ .

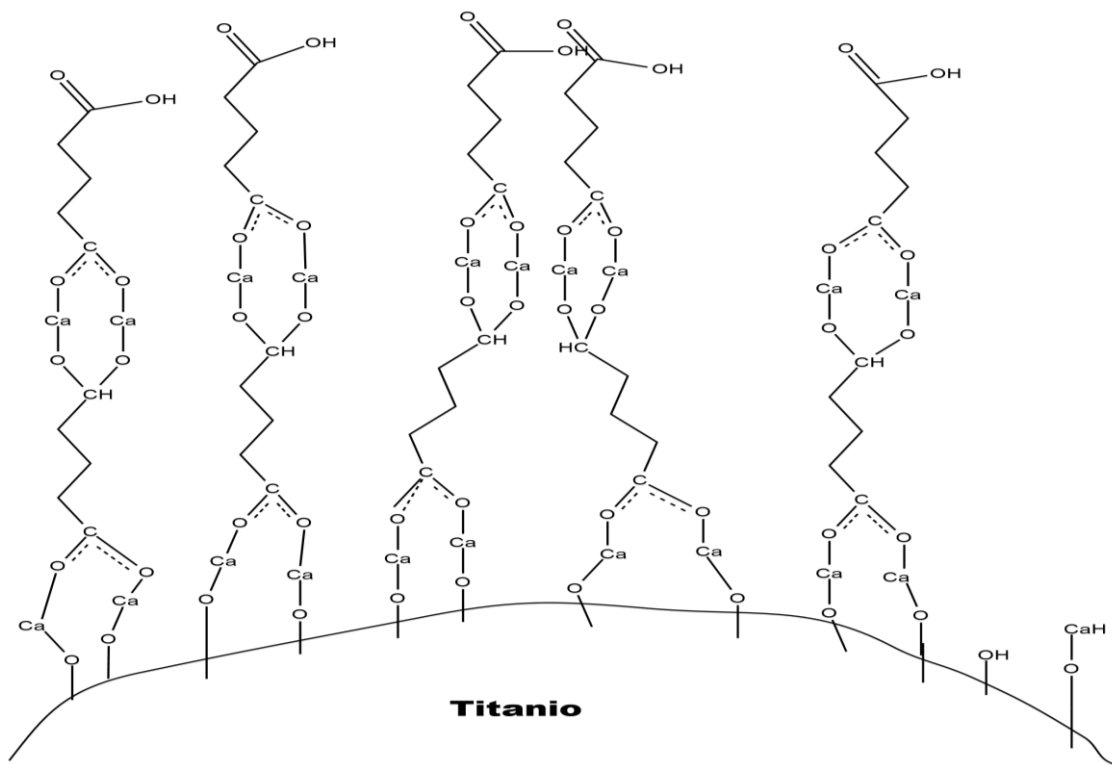


Figura 36. Esquema representativo de enlaces presentes en el recubrimiento de 5 carbonos. Imagen propia

La Figura 36 ejemplifica la red de cadenas inferidas en la superficie del óxido de titanio modificado, el ejemplo que se tomó fue el de 5 carbonos por facilidad para el esquema.

Los mismos tipos de enlace estarán presentes en las tres estructuras de los distintos ácidos orgánicos enlazados en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , como se muestra la presencia del calcio es de suma importancia, ya que por medio de él es como se puede llevar a cabo el enlace puenteado, sobre la figura los enlaces punteados significan precisamente un enlace que puede hacer resonancia. Es decir, el enlace entre el grupo carbonilo puede deslocalizarse entre un oxígeno y otro.

Ahora en cuanto las estructuras de los ácidos restantes, en el caso del pimélico se infiere y muestra de esto hay evidencias que, si bien los enlaces presentes son los mismos, los intersticios entre las cadenas vecinas son más amplios, por lo cual como se observó en el análisis de masas, es la estructura que se descompone primero, debido a que el acomodo de la cadena propicia la difusión. Este mismo efecto tendrá un impacto en el momento de la cristalización de la matriz polimérica, pues las mismas cadenas alifáticas podrán fluir a través de los enlaces del recubrimiento, favoreciendo la conformación  $\beta$

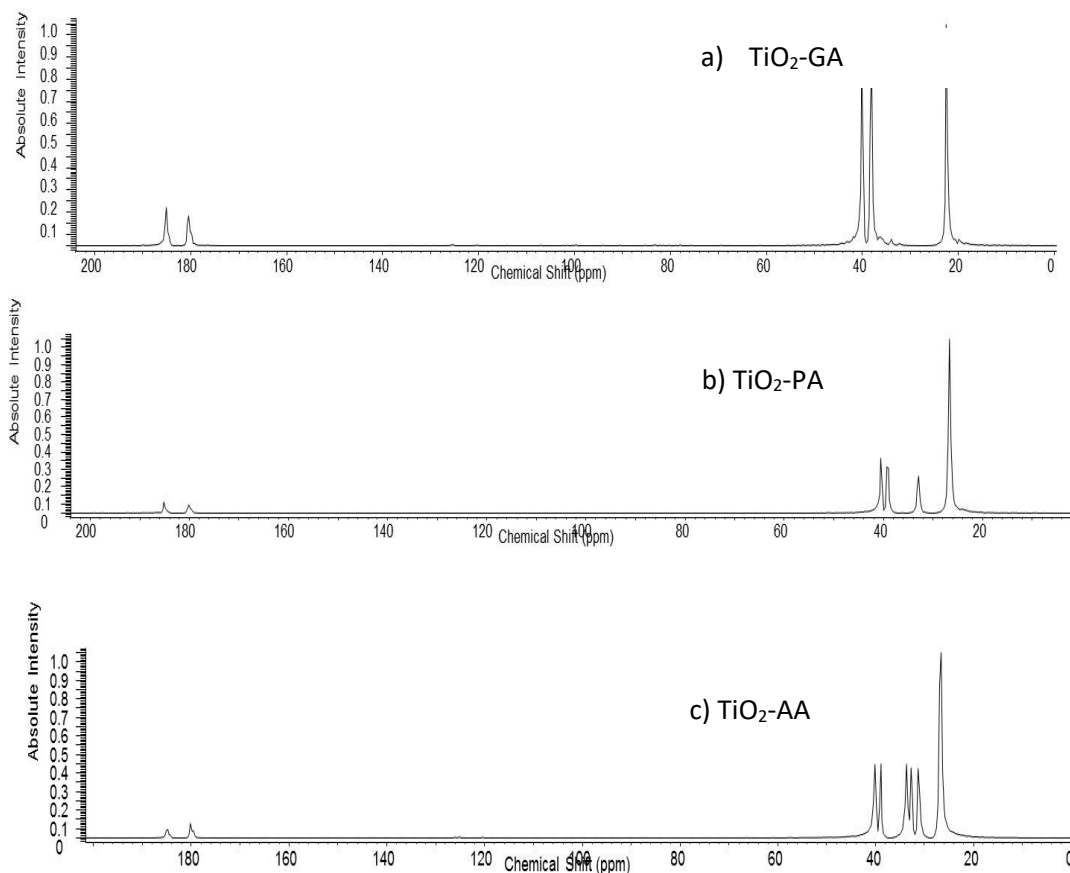


Figura 37. Espectros de RMN para los tres sistemas de estudio.

La figura anterior representa los espectros de resonancia magnética nuclear para carbono, dicha técnica nos brinda información de la estructura del recubrimiento orgánico.

Las señales presentes en los tres espectros en 180-184 ppm, son señales características atribuidas a los ácidos carboxílicos que según la literatura<sup>32</sup> pueden estar en el intervalo desde el 150-185 ppm, debido a la resonancia del enlace  $\text{-COOR}$  (165 - 185 ppm) siendo R, la cadena de carbonos del cuerpo del ácido carboxílico. Mientras que en el intervalo de 175 - 185 ppm, se encuentra la resonancia del grupo  $\text{-COOH}$ , la cual sería la parte terminal de la molécula del recubrimiento (parte expuesta en la superficie). Lo anterior es evidencia complementaria para demostrar que el recubrimiento orgánico está enlazado de manera química a la superficie de la partícula de  $\text{TiO}_2$ .

Ahora bien, el espectro a) es atribuido al  $\text{TiO}_2\text{-GA}$  (modificado con ácido glutárico), cada señal que aparece corresponde a un tipo de carbono (no porque sea una especie diferente si no porque el entorno químico de cada C es

diferente) siendo así que en este espectro aparecen 5 señales, lo cual corresponde a 5 tipos de carbono, debido a que sabemos que el recubrimiento orgánico no es una monocapa, sabemos que este tipo de carbonos es repetitivo en todas las capas.

De igual manera en los dos espectros restantes b) y c) aparecen 6 y 8 señales respectivamente, siendo así que existen 6 carbonos diferentes para la estructura del ácido pimérico (PA) y 8 carbonos con diferente entorno químico para el ácido aceláico (AA). Los picos resultantes en la escala alrededor de 20 ppm según la literatura aparecen los carbonos con la configuración R-CH<sub>2</sub>-R pudiendo ser el radical (R) una cadena de *n* repeticiones de CH<sub>2</sub>.

En el rango de 30-40 ppm aparecen las señales de los carbonos cuaternarios, en los tres casos aparecen señales en ese rango de desplazamiento químico, lo cual nos lleva a pensar en una posible conformación de red, no solo cadenas repetibles en el grosor del recubrimiento, sino una red que envuelve a las partículas de TiO<sub>2</sub>, como se demuestra en la figura 12.

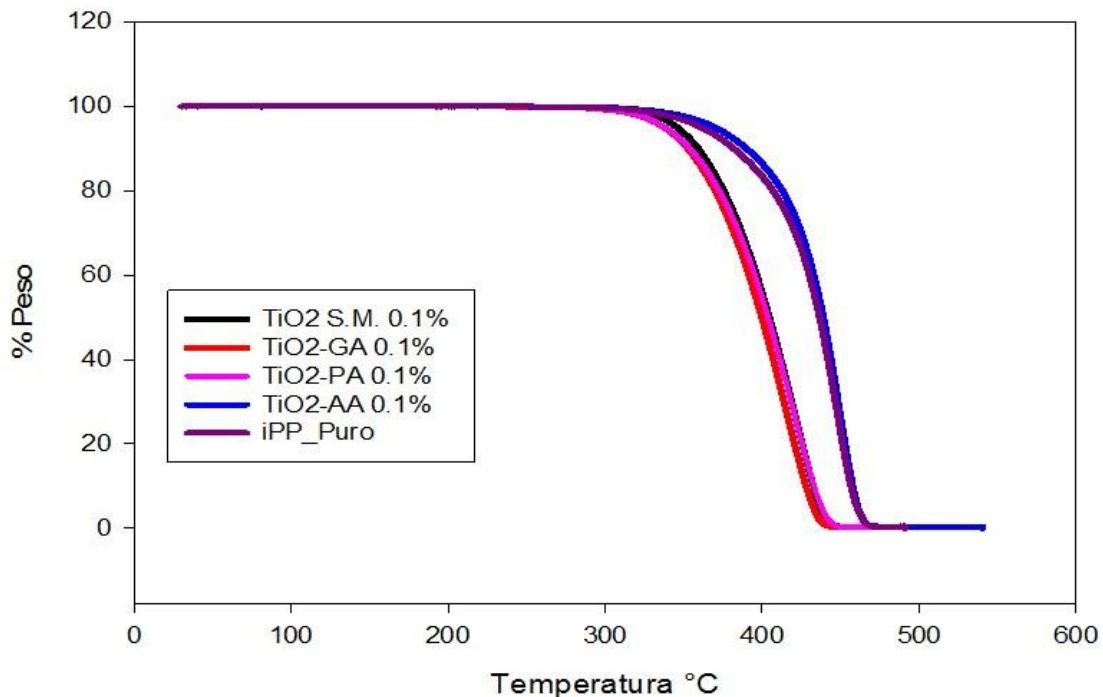
### 3.2 Compositos iPP/TiO<sub>2</sub>-ac efecto de nucleación controlada.

#### Caracterización e interpretación

Después de la caracterización de las partículas se procedió a la integración de estas con los pellets del iPP, por medio del método de extrusión. Los porcentajes que se manejaron fueron 0.1%, 0.5% y 1%. Los porcentajes fueron planteados en base a los que comúnmente se utiliza en la industria polimérica con los aditivos, investigando así un porcentaje muy bajo 0.1% para observar el efecto que tiene los polvos en valores no tan amplio para cerrar el rango de las variables.

El primer estudio realizado fue el termogravimétrico, con la finalidad de conocer la estabilidad de los compósitos.

Las muestras llevadas a TGA fueron las que se obtuvieron directamente de la extrusora.



**Figura 38. Termograma para todas las especies al 0.1% de carga en la matriz de iPP**

Acerca de esta figura, se aprecia el termograma de TGA para las especies dentro de la matriz de polipropileno isotáctico. El termograma en color violeta es el comportamiento para el polipropileno puro, vemos que se comporta de manera estable hasta de los 320 °C, donde comienza una descomposición gradual, para decaer totalmente alrededor de los 400 °C perdiendo todo el peso a los 480 °C. Comparando el polipropileno puro con los sistemas de estudio, se observa como el TiO<sub>2</sub>-n (no enlazado) y las partículas modificadas con los ácidos de 5 y 7 carbonos, no exhiben una diferencia significativa entre los sistemas, pues los tres actúan como un degradante bajando su temperatura de descomposición, comenzando alrededor de los 300 °C (20°C antes que el puro).

Por el contrario, el comportamiento del titanio modificado con el ácido de 9 carbonos (aceláico) TiO<sub>2</sub>-AA, tiene un comportamiento tan estable como el polipropileno puro, sus temperaturas de degradación son prácticamente iguales, así como la temperatura de descomposición total.

Cotejando todos los resultados anteriores, recordemos que, de los 3 ácidos orgánicos empleados, el más estable térmicamente fue justamente el aceláico, continuando con su comportamiento estable aun dentro de la matriz polimérica.

También es de notar que ninguno de los aditivos compromete la estabilidad del material a las temperaturas de extrusión, que son generalmente alrededor de 180-220 °C.

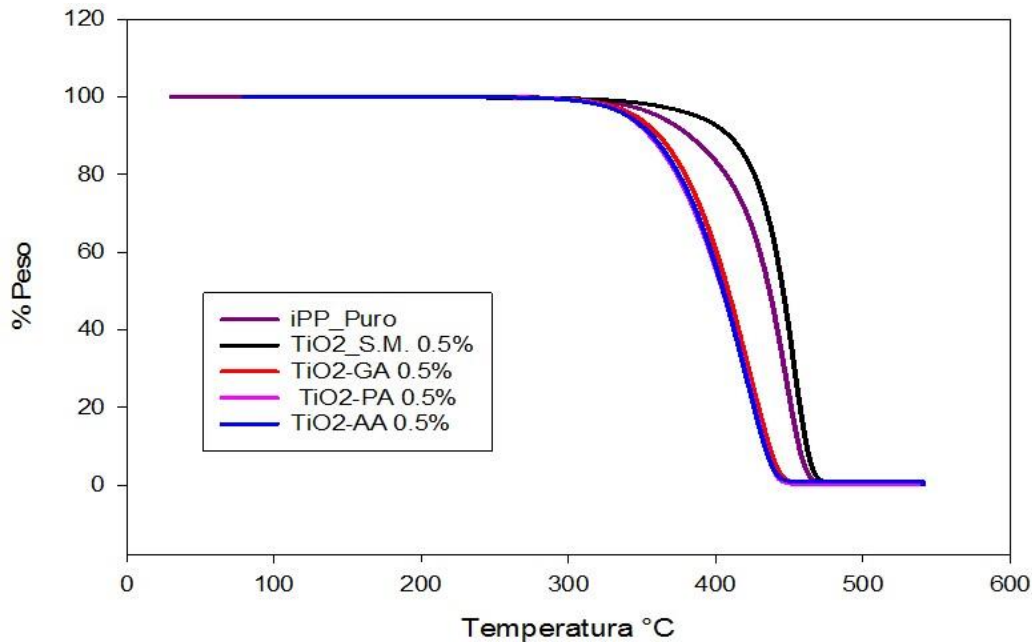


Figura 39. Termograma para todas las especies al 0.5 % de carga en la matriz de iPP

Aumentando la concentración en peso para las partículas dentro de la matriz, se da un comportamiento curioso, pues el  $\text{TiO}_2$  sin modificar es ahora el que aumenta considerablemente la estabilidad de descomposición del polipropileno. Mientras que para los sistemas modificados en esta ocasión actúan todos prácticamente igual; como pre-degradantes reduciendo la temperatura necesaria para su descomposición, pero sin alterar la composición en las temperaturas de formado.

Si bien se comprobó que los sistemas presentan el mismo tipo de interacción, se nota que un incremento de la concentración comienza a dejar de favorecer el comportamiento deseado, pues aumentando la concentración se alcanza un punto en el cual el recubrimiento deja de actuar como un estabilizante; esto parecería una desventaja, pero no es así.

Observemos el último de los termogramas para abordar el comportamiento completo de todas las concentraciones.

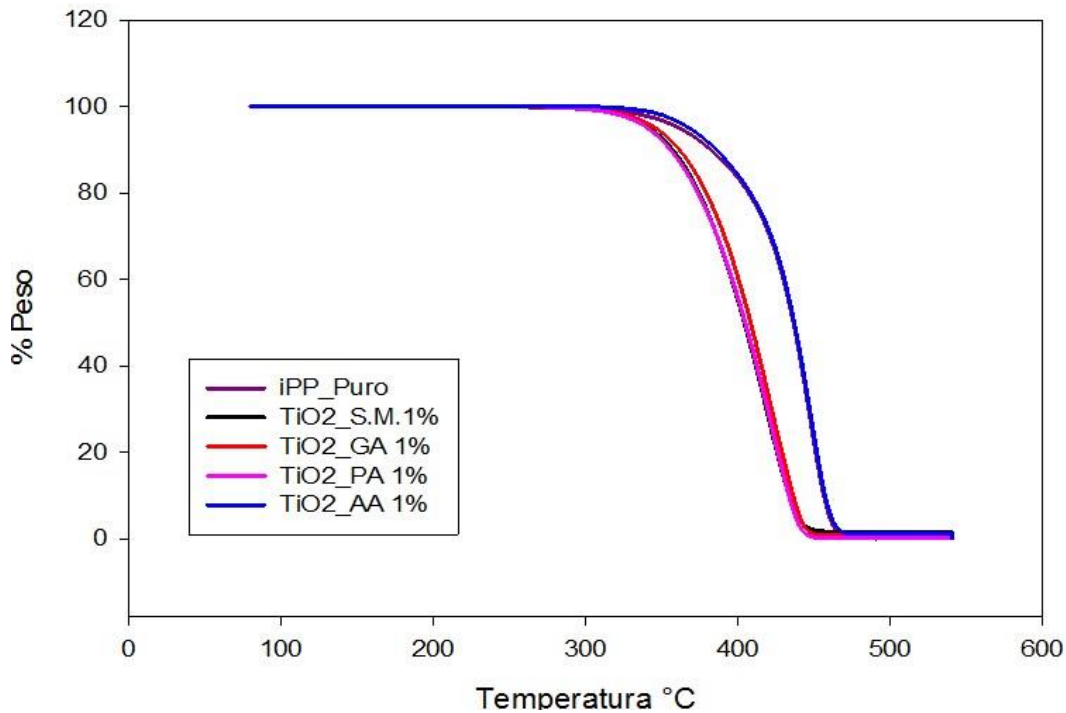


Figura 40. Termograma para todas las especies al 1% de cargas en la matriz de iPP

A la máxima concentración con la que se trabajó (1%), observamos el mismo comportamiento que al 0.1%. Los ácidos de las cadenas cortas e intermedias (5 y 7) presentan el mismo comportamiento que el TiO<sub>2</sub> puro a la misma concentración.

Mientras que, para el ácido de 9 carbonos, se comporta como el polipropileno puro, recordando que es el más estable mostrado con anterioridad por todas las técnicas de caracterización, es el material resistente a temperaturas mayores sin comenzar la degradación y aun a temperaturas altas como 400°C solo desprende agua.

Los resultados del 0.5%, si bien son desalentadores ya que muestran poca congruencia para lo que se ha estado refutando ofrecen una gama de aplicaciones, pues a pesar de que la concentración es intermedia en las que se analizaron en este estudio, ofrece una buena dispersión dentro del polímero. Si se desea ofrecer una buena cantidad de pigmento pero que se busque la pre-degradación a concentraciones medias, el 0.5% es perfecto, pero si por el contrario se busca una estabilidad mayor a concentraciones bajas en polímeros se recurrirá a la modificación del ácido aceláico, pues funciona de manera eficiente al 0.1% y al 1%.

Haciendo énfasis en que ninguno de las tres modificaciones cambia su comportamiento del polipropileno a las temperaturas de interés para el procesamiento.

Los comportamientos térmicos en la matriz, pues recordando la estructura propuesta en la Figura 17, las terminaciones carboxílicas le dan un carácter hidrófilo, pero la extensión de las cadenas ofrece un carácter hidrófobo, y mientras más grande sea la cadena alifática este carácter se acentúa. Además de que es más afín a la matriz polimérica.

Una de las hipótesis que se planteaba en este proyecto de tesis era el de comprender cuál de los ácidos propuestos para el estudio era mejor para utilizarse en polímeros.

Debido a la dualidad presente en las moléculas orgánicas, por las dobles terminaciones carboxílicas se esperaba que el sistema con mayor número de carbonos fuera el más favorecedor en para su utilización como aditivo en polímeros.

Las evidencias anteriores arrojan resultados alentadores, pues además de que se pueden utilizar los tres sistemas en matrices poliméricas ofrecen también ser selectivos a nivel macroscópico, pues las concentraciones utilizadas también son selectivas.

De la literatura<sup>8</sup> se tienen referencias sobre cómo el tipo de enlace propicia la formación  $\beta$  en el polipropileno isotáctico, permitiendo que las cadenas del polímero se acomoden en las cadenas propias del recubrimiento, dejándolas fluir para hacer que se favorezca la conformación con el mejor arreglo cristalino.

Existen hasta el momento estudios que abordan el comportamiento de ácidos di carboxílicos en materiales poliméricos, pero hasta ahora ninguno de ellos se había llevado a cabo a condiciones de procesamiento tan cercanos a los que ocurren en la industria.

Así mismo no se habían variado la concentración ni temperaturas a las cuales el material era aditivado, expresando de esta manera que el enlace sería siempre de la misma manera a cualquiera proceso que fuese sometidos, lo cual ha quedado descartado con las técnicas de caracterización anteriores.

Una de las hipótesis que se plantearon era que este tipo de recubrimientos propiciaría la formación de cristales tipo beta. Los resultados de WAXS arrojaron resultados interesantes, que comprueban la particularidad del



material sintetizado, que puede desarrollarse como un aditivo selectivo, según los requerimientos del proceso.

Son funcionales y repetibles sobre superficies de óxidos metálicos, pues la ruta de enlace se lleva a cabo por medio de los oxígenos disponibles en la superficie de las partículas anclándose de manera química y permaneciendo estable y aparentemente inocuo durante el procesamiento del material polimérico.

Las técnicas antes descritas muestran buenos resultados sobre la utilidad y novedad de este tipo de proceso, para general un aditivo que tenga además de funciones intrínsecas como lo sería el de ofrecer una de las mejores pigmentaciones blancas en la industria, ofrece además rendimientos mejores al momento de emplear concentraciones relativamente bajas a escalas de laboratorio que bien podrían escalarse a planta piloto.

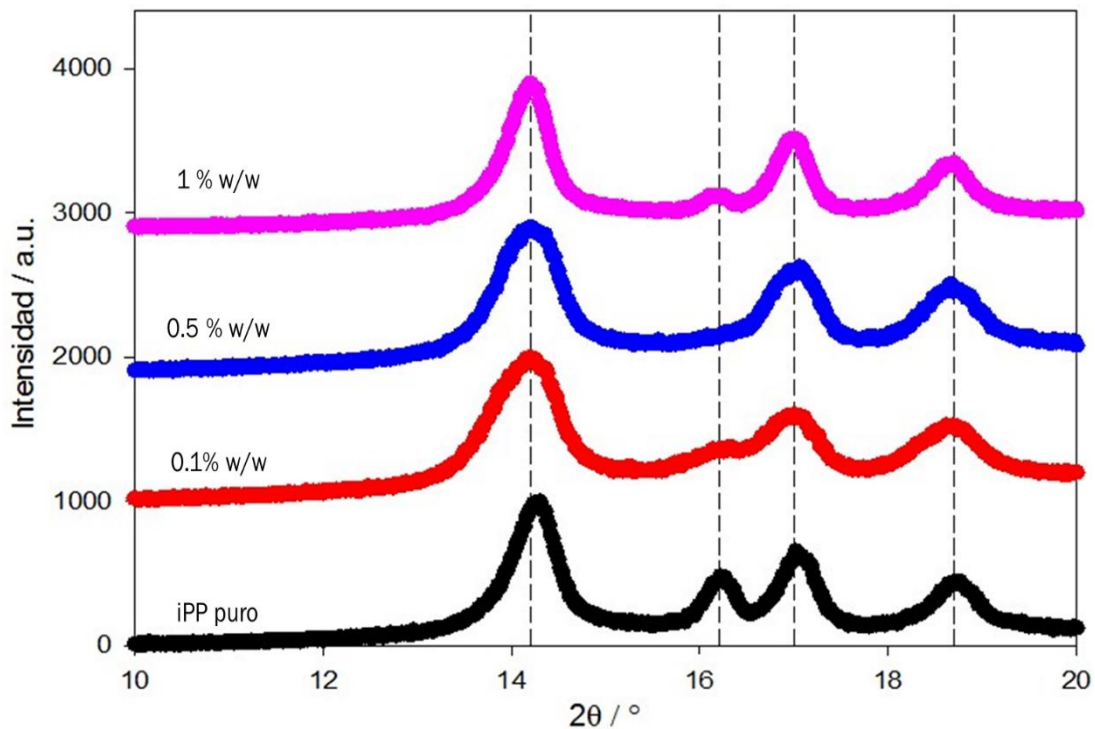


Figura 41. Espectros de difracción para el TiO<sub>2</sub> puro, a los diferentes porcentajes de carga

Tomando como referencia el polipropileno puro, se analizan los espectros de difracción para los tres porcentajes de trabajo utilizando el TiO<sub>2</sub> puro.

Los cristales  $\beta$  comúnmente aparecen en  $2\theta^{15} = 16^\circ$ , mientras que para los cristales  $\alpha^{15}$   $2\theta = 14.2^\circ, 17^\circ$  y  $18.8^\circ$ . El iPP puro en condiciones normales de procesamiento, tiene cierto porcentaje de cristales  $\beta$ , pero el carácter

predominante es la fase alfa, como se puede observar en el difractograma. Aumentando la concentración de partículas de  $\text{TiO}_2$  sin modificación alguna, de hecho, hace que desaparezca la pequeña porción de  $\alpha$  que el polipropileno tiene por naturaleza. Conforme aumenta la concentración de partículas se llega a un punto en el cual comienza a aparecer de nuevo la fracción de  $\beta$ , pero no con la misma intensidad que el polipropileno puro.

Aunque en la literatura<sup>5</sup> se reportan a los rellenos de óxidos metálicos como agentes que pueden llegar a favorecer la cristalización beta, no ofrecen buenos rendimientos para el caso aquí expuesto.

Los cúmulos que se presentan en el material, lejos de favorecer un buen comportamiento durante la cristalización, resultan un impedimento pues al darse una sobresaturación de agentes nucleantes en el medio, evitan la formación de centros de nucleación que concluyen en la imposibilidad de crecimiento de los cristales de interés.

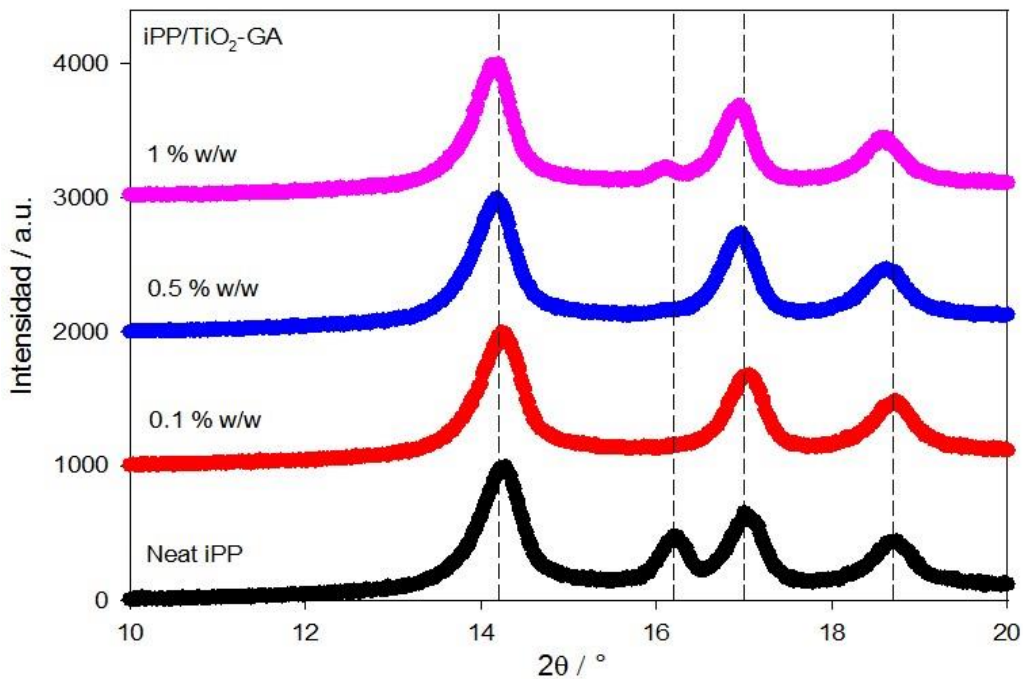


Figura 42. Espectros de difracción para el  $\text{TiO}_2$ -GA, a los diferentes porcentajes de carga

Continuando con el análisis de los difractogramas se presenta sobre estas líneas, los obtenidos para los porcentajes de trabajo para la especie modificada con ácido glutárico.

Comparando la presencia de las fases existentes para el polipropileno puro, está presente en mayor abundancia el pico de  $2\theta = 14^\circ$ ,  $17.8^\circ$ ,  $18.8^\circ$  el cual representa las cristalizaciones  $\alpha$ . Se observa que el ácido de 5 carbonos, es un deficiente nucleante tipo  $\beta$ . Al incorporarse en la matriz polimérica en cantidades bajas 1% elimina la fase beta que está presente en la muestra pura del polímero por naturaleza.

Al aumentar la concentración del  $\text{TiO}_2$ -GA desaparece casi por completo el pico de alfa, aumentando la concentración hasta 1% aparece una incipiente señal de cristales beta de nuevo, pero en comparación con las señales para alfa es realmente pequeña.

El ácido glutámico es el de menor longitud y en realidad no se esperaba que pudiera ser un buen nucleante tipo beta, debido a que el espacio en la red del recubrimiento es demasiado pequeño para permitir que las cadenas del material difunda y se logre un acomodo adecuado en la matriz, para que se presenten los cristales de interés.

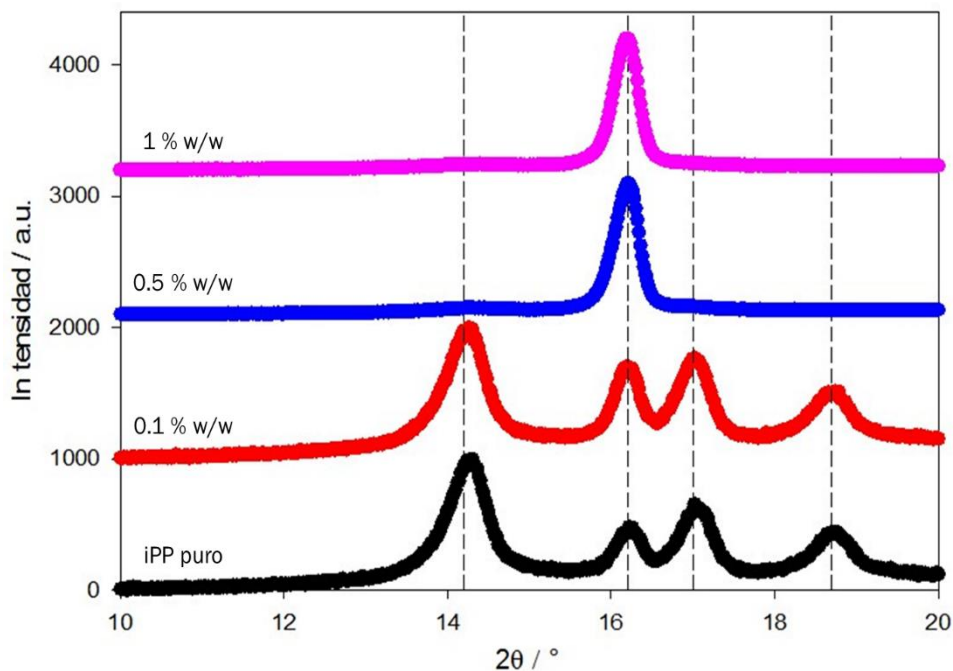


Figura 43. Espectros de difracción para el  $\text{TiO}_2$ -PA, a los diferentes porcentajes de carga

Para el recubrimiento con la molécula orgánica de 7 carbonos, es notable que a bajas concentraciones favorece la cristalización alfa. Al 0.1% es poco notable

el cambio que ocurre en el difractograma, pero para el pico cercano a  $2\theta = 16^\circ$  se observa como éste comienza a exhibir más de intensidad.

Después al incrementar la concentración de partículas, es apreciable que los picos correspondientes a las cristalizaciones alfa comienzan desaparecer para dar paso a un cristal con arreglo tipo beta.

En la mayor cantidad del aditivo, la cristalización que está presente es prácticamente el tipo beta, es la única presente en el material, pues el difractograma muestra que los picos de las cristalizaciones alfa han desaparecido por completo.

Aumentando la concentración del aditivo (si es que se desea un color más blanco) se puede agregar más y esto no ocasionará que colapsen las estructuras, es decir a porcentajes relativamente altos el aditivo sigue cumpliendo con el objetivo con el que fue diseñado.

Esto sucede porque la cadena más larga ofrece mayores espacios para que las que son del polímero se acomoden entre la red del recubrimiento, permitiendo un mejor acomodo durante la cristalización, propiciando arreglos más ordenados, que se mantienen a concentraciones altas.

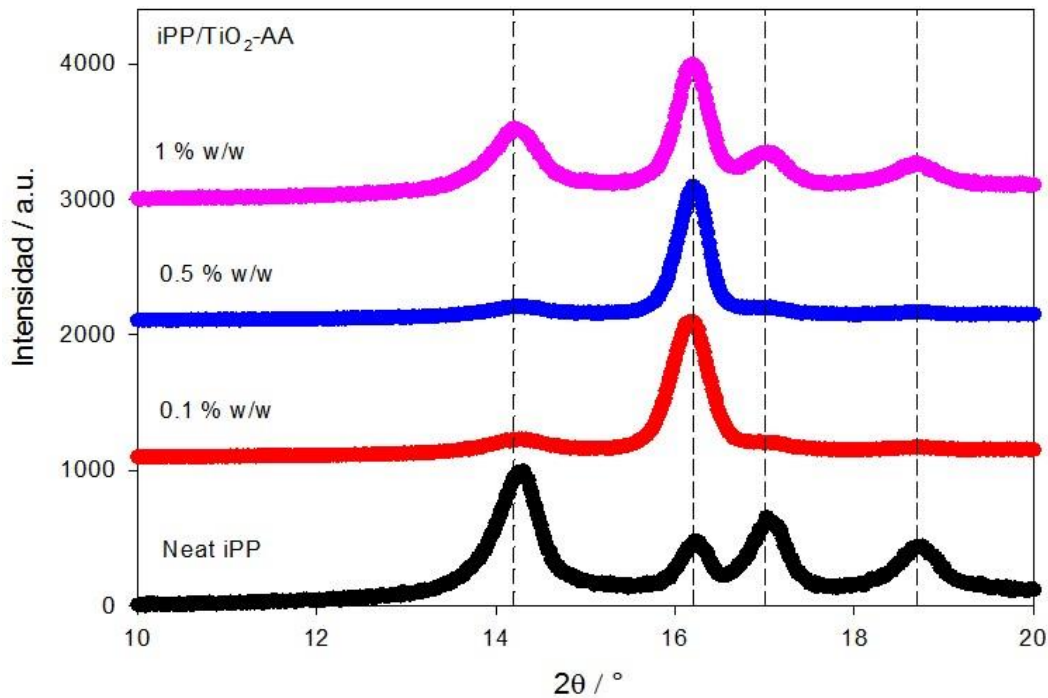


Figura 44. Espectros de difracción para el TiO<sub>2</sub>-AA, a los diferentes porcentajes de carga

Por último, se presentan los espectros de difracción para el sistema  $\text{TiO}_2$ -AA, el ácido de 9 carbonos, el de cadena más larga comparado con los sistemas anteriores.

El comportamiento de este recubrimiento es el esperado para las cadenas mayores, a concentraciones bajas se puede observar ya la influencia de los aditivos que funcionan como centros de nucleación inducida. A 0.1% en peso, se observa una drástica disminución de los picos de los cristales alfa, desapareciendo casi por completo en la concentración de 0.5% en peso.

La señal de los cristales  $\beta$  aumenta haciéndose más estrecha e intensa. Los porcentajes bajos funcionan perfectamente para lograr también una distribución del color blanco del pigmento original sobre el polímero.

Sin embargo, en un inicio se tienen los suficientes espacios para que se propicie la cristalización de interés, esto por el motivo de que hay pocas partículas en el medio y cada una de ellas actúa como el centro nucleante, pero conforme se aumenta la concentración hasta 1% dichos efectos comienzan a verse mermados, pues ya que esta cadena de carbonos en el recubrimiento es grande comienzan a darse impedimentos para que los cristales crezcan de manera arreglada por lo tanto se observa como disminuyen la señal de  $\beta$  y aumenta la concentración de  $\alpha$ .

Los resultados anteriores para todos los sistemas son sumamente interesantes, como se abordó en secciones pasadas, se pueden utilizar este tipo de partículas funcionalizadas como selectivas ofreciendo al proceso la capacidad de elegir qué tipo de aditivo le convendría más.

Es decir, si el interés es un material más elástico que se degrade a menores temperaturas entonces se debería elegir las partículas funcionalizadas con el ácido glutárico de 5 carbonos, pues es un agente nucleante que elimina casi por completo la parte de cristales beta, y como se observa en los termogramas la degradación y descomposición de la matriz ocurre a temperaturas más bajas que la del polipropileno puro.

Pero si por el contrario se requiere un material más rígido que se compare con el iPP puro en la temperatura de descomposición, pero con una coloración blanca uniforme, entonces la mejor opción sería el aditivo modificado con el ácido pimélico.

Ahora que si lo que se busca es que el material tenga todas esas cualidades, pero con bajas concentraciones se deberá usar el modificado con ácido aceláico.

La selectividad de este tipo de materiales brinda una gran ventaja, pues se pueden adecuar de mejor manera para obtener polímeros especiales que se adaptan al tipo de producto que se quiere ofrecer al público, manejando con ellos los costos y reduciendo el consumo de energía al momento del procesamiento.

Tabla 3. Porcentajes de cristales  $\beta$  para todos los sistemas de trabajo

Sistema	% Cristal $\beta$
TiO <sub>2</sub> -AA 0.1%	85.2
0.50%	77.9
1%	46.6
TiO <sub>2</sub> -GA 0.1%	7.1
0.50%	7.3
1%	9.7
TiO <sub>2</sub> -PA 0.1%	23.5
0.50%	88.0
1%	88.9
TiO <sub>2</sub> puro 0.1%	14.7
0.50%	10.5
1%	14.8
iPP puro	19.6

Ejemplificando mejor en la tabla 3, se muestran los porcentajes obtenidos por medio el método de Turner-Fuller<sup>33</sup>

$$K\beta = \frac{H\beta}{H\alpha1 + H\alpha2 + H\alpha3 + H\beta}$$

Donde  $K\beta$  es la porción relativa de cristales  $\beta$  en la muestra y  $H\alpha1$ ,  $H\alpha2$ ,  $H\alpha3$  son las intensidades de los picos de difracción los ángulos correspondientes son  $2\theta = 14.2^\circ$ ,  $17.0^\circ$  y  $18.8^\circ$  respectivamente y  $H\beta$  es la intensidad del pico de difracción de cristales  $\beta$   $2\theta = 16.2^\circ$ .

Como se observa y congruente con el análisis para los difractogramas el TiO<sub>2</sub>-AA es el que muestra mejores rendimientos de cristalizaciones beta, pero a bajas concentraciones, se observa que el pimélico las ofrece a las dos concentraciones altas y el glutárico ofrece menores rendimientos de cristalización incluso que el iPP puro.

El análisis de DSC arroja datos sobre el comportamiento térmico de los materiales adicionados con este tipo de pigmentos modificados. La cinética de

reacción es un aspecto que se abordó para comprender las peculiaridades de cada uno de los aditivos estudiados.

En la figura 44 se muestran los termogramas de cristalización no isotérmica

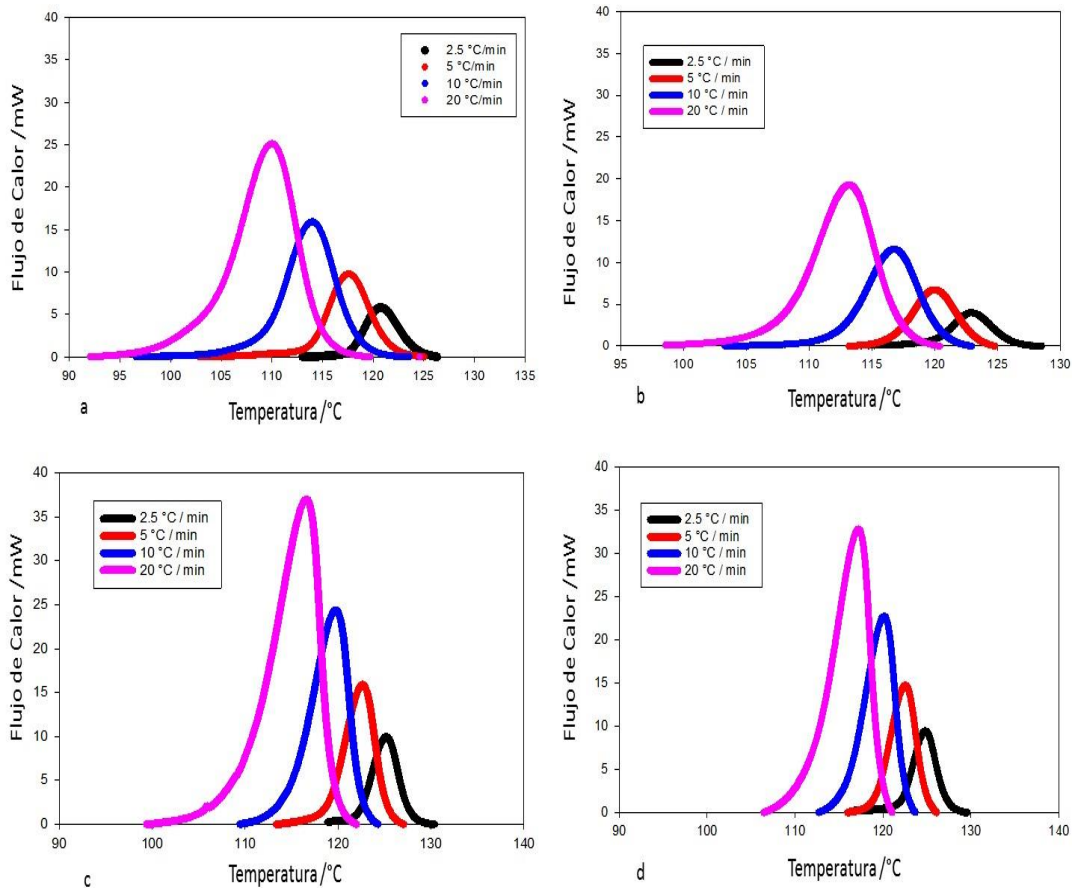


Figura 45. Termogramas de cristalización no Isotérmica para composites de a) iPP/TiO<sub>2</sub>-n, b) iPP/TiO<sub>2</sub>-GA, c) iPP/TiO<sub>2</sub>-PA, d) iPP/TiO<sub>2</sub>-AA 0.1 % w/w

Los intervalos de enfriamiento  $\Phi$  fueron desde los 2.5, 5, 10, 20 °C/min, como se puede observar en todos los sistemas ocurrió un desplazamiento de los picos a temperaturas más altas, aunque no es un cambio significativo, si se logra observar un incremento gradual, estas gráficas representadas en la Figura 44, son los termograma correspondientes a los compósitos de iPP al 0.1% de todos los sistemas de relleno. Se observa también que las curvas se hacen más estrechas y se desplazan a temperaturas más altas conforme se aumenta  $\Phi$  ya que las cadenas del polímero durante el proceso de cristalización se acomodan, donde los segmentos de cadena entran en la red cristalina a medida que se

enfria, restando así energía. Entendiéndose que cuando las velocidades de enfriamiento son más bajas también disminuye la capacidad de las cadenas poliméricas para moverse. Como se observa en el termograma para los composites con partículas modificadas con ácido acélico es el más desplazado a temperaturas mayores y los picos de estos son más estrechos.

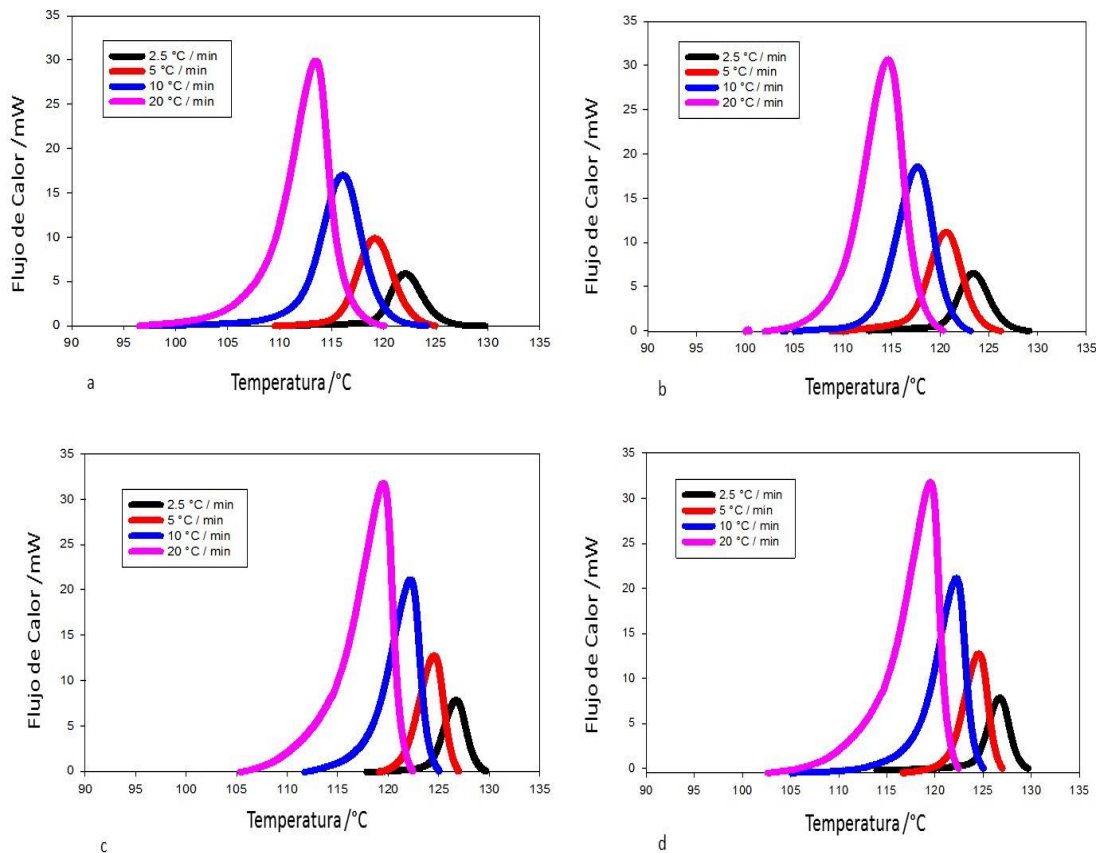


Figura 46. Termogramas de cristalización no isotérmica para compósitos de a) iPP/TiO<sub>2</sub>-n, b) iPP/TiO<sub>2</sub>-GA, c) iPP/TiO<sub>2</sub>-PA, d) iPP/TiO<sub>2</sub>-AA al 0.5 % w/w

En la Figura 45, si presentan los termogramas para todos los sistemas a un porcentaje de 0.5 % w/w, el comportamiento de éstos, se repite es decir, para los diferentes ácidos di carboxílicos los valores de los picos de cristalización se van desplazando a temperaturas más altas al incremento de  $\Phi$  por el fenómeno descrito para las imágenes de 0.01%, aquí nuevamente no se trata de un desplazamiento grande, pero si gradual para los diferentes sistemas, logrando que el iPP reforzado con TiO<sub>2</sub>-AA, sea el que se desplazó más a la derecha (temperaturas altas) aun comparando las imágenes para 0.01% y 0.5% se aprecia que elevando el % usado como relleno para el iPP, los picos de cristalización se desplazan a temperaturas más altas.



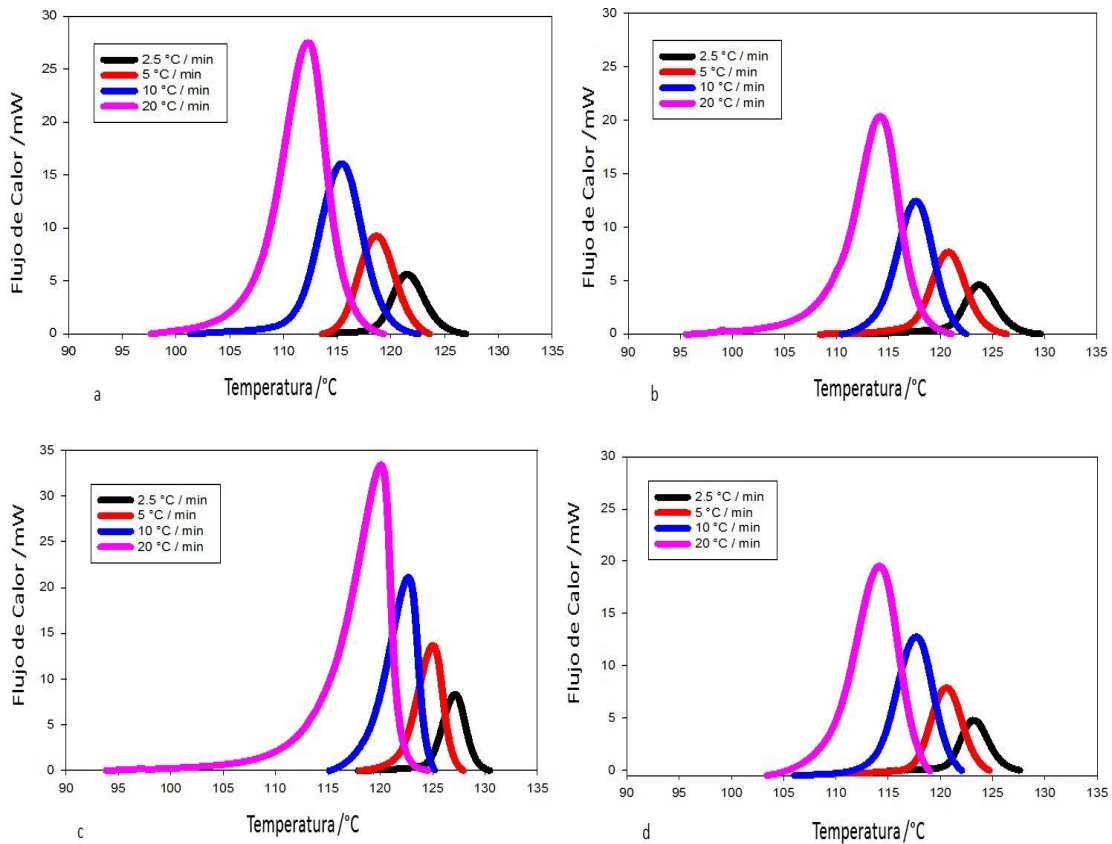


Figura 47. Termogramas de cristalización no isotérmica para composites de a) iPP/TiO<sub>2</sub>-n, b) iPP/TiO<sub>2</sub>-GA, c) iPP/TiO<sub>2</sub>-PA, d) iPP/TiO<sub>2</sub>-AA al 1% w/w

En analogía con los termogramas para los porcentajes anteriores, se observa que los picos de cristalización se desplazan a la derecha a valores de temperatura más altos conforme incrementa  $\Phi$ , sin embargo, pareciera que las temperaturas fueran las mismas a porcentajes de 0.5 % y 1%, para todos los sistemas. Así mismo, el comportamiento de los picos de cristalización se mantienen, a excepción del termograma para el ácido aceláico (d) el cual sufre una disminución incluso en comparación con el mismo a un % de 0.5% w/w. Ahora bien, de la literatura<sup>3</sup> sabemos que el tiempo de relajación en el cual ocurre el acomodo de los segmentos de cadena dentro de la red cristalina aumenta con el aumento de  $\Phi$  pues a temperaturas más bajas, la capacidad para moverse de las cadenas disminuye; pero con valores bajos de  $\Phi$  tienen suficiente tiempo para que se formen centros de nucleación de gran tamaño, lo suficiente para ser estables a temperaturas elevadas.

**Tabla 4. Tiempos de cristalización para los sistemas iPP/TiO<sub>2</sub>-n, iPP/TiO<sub>2</sub>-GA e iPP puro para todos los porcentajes estudiados**

$\Phi / K \text{ min}^{-1}$	Neat iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.83	1.73	2.08	2.33	2.52	2.70	2.86	3.03	3.22	3.47	5.26	4.43
5	0.42	0.92	1.12	1.26	1.37	1.48	1.58	1.68	1.79	1.95	2.83	2.41
10	0.25	0.53	0.65	0.73	0.80	0.86	0.92	0.99	1.07	1.19	1.86	1.61
20	0.22	0.38	0.44	0.49	0.54	0.58	0.61	0.66	0.72	0.81	1.15	0.93
	0.1 GA-TiO <sub>2</sub> /iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.68	1.42	1.73	1.95	2.14	2.30	2.47	2.65	2.87	3.25	4.60	3.92
5	0.16	0.53	0.71	0.83	0.93	1.03	1.12	1.22	1.34	1.52	2.23	2.07
10	0.16	0.39	0.49	0.57	0.63	0.68	0.74	0.80	0.87	0.98	1.42	1.27
20	0.11	0.25	0.31	0.35	0.39	0.42	0.45	0.49	0.53	0.60	0.83	0.72
	0.5 GA-TiO <sub>2</sub> /iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.60	1.45	1.79	2.03	2.23	2.40	2.57	2.75	2.97	3.34	5.42	4.82
5	0.27	0.72	0.91	1.03	1.14	1.24	1.34	1.44	1.56	1.80	2.88	2.61
10	0.12	0.36	0.46	0.54	0.60	0.65	0.71	0.77	0.84	0.98	1.86	1.73
20	0.08	0.21	0.27	0.31	0.35	0.38	0.41	0.44	0.49	0.56	1.01	0.93
	1 GA-TiO <sub>2</sub> /iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.63	1.47	1.82	2.05	2.25	2.42	2.59	2.78	3.01	3.51	5.66	5.03
5	0.24	0.68	0.87	0.99	1.10	1.20	1.29	1.39	1.52	1.76	3.24	3.00
10	0.07	0.28	0.38	0.45	0.51	0.56	0.61	0.67	0.75	0.91	1.92	1.85
20	0.10	0.25	0.31	0.35	0.38	0.42	0.45	0.49	0.55	0.70	1.57	1.47
	0.1 TiO <sub>2</sub> /iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.43	1.27	1.63	1.88	2.08	2.27	2.44	2.62	2.82	3.12	4.89	4.46
5	0.46	0.98	1.19	1.34	1.46	1.57	1.68	1.79	1.91	2.11	3.27	2.81
10	0.39	0.69	0.82	0.91	0.98	1.05	1.11	1.18	1.26	1.41	2.21	1.82
20	0.44	0.61	0.68	0.73	0.77	0.81	0.85	0.90	0.96	1.06	1.47	1.04
	0.5 TiO <sub>2</sub> /iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	1.28	2.17	2.52	2.75	2.94	3.11	3.27	3.44	3.63	3.91	5.60	4.32
5	0.26	0.72	0.90	1.03	1.14	1.24	1.33	1.43	1.54	1.70	2.55	2.29
10	0.31	0.59	0.71	0.78	0.85	0.90	0.96	1.02	1.09	1.24	2.35	2.04
20	0.12	0.27	0.32	0.36	0.40	0.43	0.46	0.49	0.54	0.63	1.01	0.89
	1 TiO <sub>2</sub> /iPP											$\Delta t_c / \text{min}$
	$t_c / \text{min}$											
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.50	1.30	1.63	1.86	2.05	2.21	2.37	2.53	2.72	2.98	4.01	3.51
5	0.15	0.54	0.72	0.85	0.95	1.05	1.14	1.23	1.34	1.49	2.33	2.19
10	0.21	0.48	0.59	0.67	0.73	0.79	0.85	0.91	0.97	1.08	1.83	1.62
20	0.11	0.26	0.32	0.36	0.40	0.43	0.46	0.50	0.54	0.61	0.95	0.84

Continuación Tabla 4

0.1 PA-TiO2/iPP												$\Delta t_c$ / min
$t_c$ / min												
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.79	1.48	1.76	1.96	2.12	2.26	2.41	2.55	2.72	2.95	3.74	2.95
5	0.24	0.62	0.78	0.89	0.99	1.08	1.17	1.26	1.37	1.54	2.44	2.20
10	0.13	0.34	0.43	0.50	0.56	0.62	0.67	0.73	0.80	0.92	1.38	1.25
20	0.10	0.23	0.28	0.33	0.36	0.40	0.44	0.48	0.53	0.62	0.98	0.87
0.5 PA-TiO2/iPP												$\Delta t_c$ / min
$t_c$ / min												
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.23	0.74	0.97	1.13	1.27	1.39	1.52	1.66	1.84	2.23	4.45	4.22
5	0.08	0.32	0.44	0.53	0.60	0.68	0.75	0.84	0.94	1.17	2.31	2.23
10	0.08	0.23	0.30	0.36	0.41	0.45	0.51	0.57	0.65	0.86	2.10	2.02
20	0.05	0.13	0.18	0.21	0.24	0.27	0.31	0.35	0.41	0.52	0.93	0.88
1 PA-TiO2/iPP												$\Delta t_c$ / min
$t_c$ / min												
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.32	0.87	1.10	1.26	1.40	1.53	1.65	1.78	1.95	2.27	4.63	4.31
5	0.13	0.41	0.53	0.62	0.69	0.76	0.83	0.91	1.01	1.18	2.16	2.03
10	0.06	0.20	0.27	0.32	0.37	0.41	0.46	0.51	0.58	0.72	1.41	1.36
20	0.13	0.22	0.26	0.30	0.33	0.36	0.39	0.43	0.49	0.62	1.38	1.25
0.1 AA-TiO2/iPP												$\Delta t_c$ / min
$t_c$ / min												
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.65	1.33	1.60	1.79	1.95	2.10	2.23	2.38	2.54	2.80	4.09	3.44
5	0.14	0.46	0.61	0.72	0.81	0.89	0.97	1.06	1.16	1.32	2.31	2.17
10	0.07	0.25	0.34	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.67	0.77	1.33	1.25
20	0.05	0.15	0.20	0.24	0.27	0.30	0.34	0.37	0.42	0.50	0.88	0.84
0.5 AA-TiO2/iPP												$\Delta t_c$ / min
$t_c$ / min												
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.23	0.74	0.97	1.13	1.27	1.39	1.52	1.66	1.84	2.23	4.45	4.22
5	0.08	0.32	0.44	0.53	0.60	0.68	0.75	0.84	0.94	1.17	2.31	2.23
10	0.08	0.23	0.30	0.36	0.41	0.45	0.51	0.57	0.65	0.86	2.10	2.02
20	0.05	0.13	0.17	0.21	0.24	0.27	0.31	0.35	0.41	0.52	0.93	0.89
1 AA-TiO2/iPP												$\Delta t_c$ / min
$t_c$ / min												
	X=0.01	X=0.10	X=0.20	X=0.30	X=0.40	X=0.50	X=0.60	X=0.70	X=0.80	X=0.90	X=0.99	
2.5	0.35	1.01	1.30	1.49	1.65	1.80	1.94	2.08	2.24	2.48	3.66	3.31
5	0.12	0.45	0.60	0.71	0.80	0.88	0.96	1.05	1.14	1.28	2.07	1.95
10	0.06	0.25	0.34	0.40	0.46	0.51	0.56	0.61	0.68	0.80	1.84	1.77
20	0.04	0.14	0.20	0.23	0.27	0.30	0.33	0.37	0.41	0.49	0.85	0.81

#### **4. Conclusiones**

En el presente trabajo se realizó la síntesis de un recubrimiento orgánico sobre partículas de óxido de titanio comercial que ofrece un mejor rendimiento como nucleantes tipo  $\beta$ . Las partículas de  $\text{TiO}_2$  fueron funcionalizadas con tres longitudes distintas para las cadenas de los ácidos dicarboxílicos: ácido glutárico con 5 carbonos, ácido pimélico con 7 carbonos y ácido acelaico con 9 carbonos y terminaciones carboxílicas en cada extremo de la cadena. La síntesis llevada a cabo en la superficie del óxido metálico es reproducible y repetible, el tipo de enlace presenta la peculiaridad de que esta de forma puenteadada, de la misma manera para los tres tipos de ácidos. El recubrimiento orgánico es estable a temperaturas altas, comenzando su descomposición alrededor de  $400^\circ\text{C}$ , desprendiendo en su mayoría agua de absorción y molecular.

Los recubrimientos son térmicamente estables a las temperaturas de procesado en el polipropileno. Las partículas modificadas además propiciaron la formación de cristales beta, no en todos los casos, pues se observó que éstos son selectivos.

Los resultados mostraron que el tipo de enlace presente ente el recubrimiento y la superficie del  $\text{TiO}_2$  es pieza clave para la característica de ofrecer mejores rendimientos de cristalización beta, así como también se concluyó que el tamaño de la cadena es un factor importante para las propiedades mostradas a nivel macroscópico. Comprobando así una de las hipótesis que se tenía al momento de elegir el tipo de molécula orgánica para el trabajo con polímeros.

Se infería que el número de carbonos jugaría una función clave, pues gracias a su naturaleza dual, los ácidos di carboxílicos pueden tener comportamientos hidrófilos (terminaciones) e hidrófobos (carbonos de las cadenas principales) siendo así que se aprovecharía ese tipo de comportamiento para lograr una mejor dispersión del colorante en la matriz.

Así, el ácido de mayor número de carbonos es mejor aditivo para la matriz polimérica, sin embargo, debido a la propiedad del material podría decirse que todos son útiles dependiendo de las propiedades que se desea que tenga el material final.

Pues si se requieren ciertas características específicas se podría alternar entre las partículas modificadas con las diferentes moléculas. Siendo entonces aptas todas para la incorporación en materiales poliméricos.

Se demostró también que las partículas modificadas no interfieren con el comportamiento normal del polipropileno, es decir que no son tóxicas pues al

llevarse a calentamientos extremos (400°C) liberaron únicamente agua molecular a excepción del pimélico que además libero cantidades pequeñas de CO<sub>2</sub> y CO.

Además, el método es simple ya que no se utilizan solventes tóxicos que pudieran dejar residuos en la red del recubrimiento y que al ser sometidos a condiciones extremas se liberen al material. Es un método sencillo que se realiza en método “seco” generando pequeñas cantidades de residuos que no son peligrosos, aunado a que el proceso de síntesis no requiere de equipos costoso o para llevar a cabo la modificación de las partículas como la literatura<sup>23</sup> existente ha requerido, también se pueden hacer a grandes escalas con un rendimiento favorecedor si lo que se busca es proyectar este tipo de descubrimientos al sector industrial.

Los análisis hechos al material extruido con las partículas modificadas del pigmento, demuestran que el material es estable, sin alterar su imagen exterior, pues los hilos extruidos ofrecen buena coloración y su aspecto no difiere del polipropileno adicionado con el titanio puro.

Las partículas de titanio modificado con cadenas de 9 y 7 carbonos, ofrecen alto rendimiento en cristalización tipo beta con porcentajes de entre 85 y 88 % respectivamente, en comparación con el iPP puro y el adicionado con el titanio puro a porcentaje relativamente bajos entre 0.5 y 1% en peso, ofrecieron los mejores resultados en ambos casos.

Mientras que el recubrimiento de 5 carbonos, no obtuvo buenos porcentajes en la cristalización esperada, se encontró también que es un aditivo selectivo para cristalizaciones tipo alfa.

Durante el estudio de cristalización no isotérmica se encontró que estas partículas mejoran la velocidad de cristalización del polímero, minimizando el tiempo requerido para que se lleve a cabo el proceso, aumenta la temperatura necesaria para la cristalización lo cual influye en las necesidades energéticas para llevarse a un estado sólido.

En conclusión, el método y material propuestos en este estudio arroja resultados favorecedores para desarrollar un aditivo modificado que brinda propiedades importantes al material al que le incorpore, en este estudio se trató del polipropileno, pero en un futuro de pudiera utilizar por ejemplo poliestireno.

Los materiales y las partículas modificadas tienen una interacción favorable para que se lleva a cabo el acomodo de las cadenas poliméricas, brindándole al material mayor rigidez y un acabado brillante con buenas distribuciones de color.

## 5. Anexos

### Anexo 1. Hoja de propiedades del Óxido de Titanio

## DuPont™ Ti-Pure® R-104

### DIÓXIDO DE TITANIO

#### Descripción del producto

DuPont™ Ti-Pure® R-104 es un pigmento de dióxido de titanio rutilico fabricado por el proceso de cloruro. Está diseñado específicamente para proporcionar un extraordinario flujo de fusión con tintas concentradas termoplásticas de gran carga. Ti-Pure® R-104 combina un gran poder tintóreo con un subtono azul. Ti-Pure® R-104 ofrece una excelente resistencia al lacing en aplicaciones de película moldeada y recubrimiento por extrusión a alta temperatura. Ti-Pure® R-104 se suministra como un polvo blanco seco y fino que presenta las siguientes propiedades generales.

Tabla 1

#### Propiedades físicas

Dióxido de titanio, wt%, mín.	97
Alúmina, wt%, máx.	1.7
Tratamiento orgánico, wt%	0.3
Gravedad específica	4.2

#### Uso recomendado

Ti-Pure® R-104 está diseñado principalmente para aplicaciones de plásticos. Las propiedades de Ti-Pure® R-104 resultan especialmente útiles cuando se desean altas concentraciones de pigmento en tintas concentradas termoplásticas y cuando se desea un efecto mínimo en el flujo de fusión. Esto, combinado con las siguientes propiedades, convierte a Ti-Pure® R-104 en un producto muy útil para el formulador de colores.

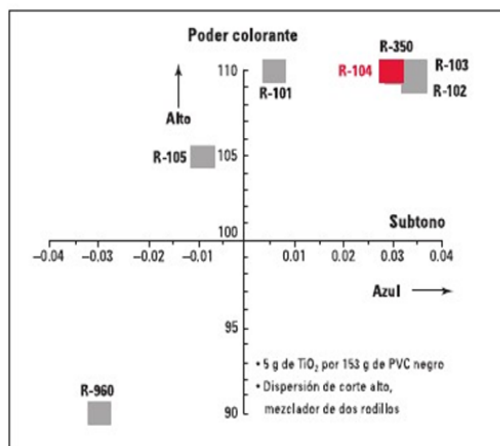


Tabla 2

#### Propiedades generales

Resistencia a la opacidad	Alta
Tinte de subtono	Muy azul
Capacidad de dispersión en: Termoplásticos	Excelente
Operaciones de mezcla en seco	Excelente
Efecto en flujo de fusión	Mínimo
Resistencia al lacing	Excelente
Resistencia a las inclemencias climáticas	Grado de "caleo" en uso de PVC

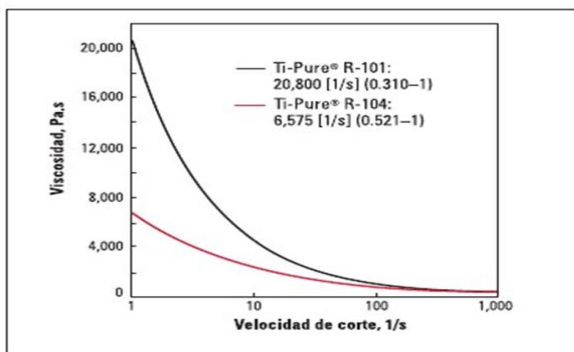


Figura 2. Reología de fusión de tinta concentrada con el 70% de TiO2 (LDPE con MFI 12 a 190 °C)

Copyright © 2007 DuPont. Reservados todos los derechos. El logotipo ovalado de DuPont, DuPont™, The miracles of science™ y Ti-Pure® son marcas comerciales o marcas registradas de E. I. du Pont de Nemours and Company o de sus compañías filiales. H-52206-6 (1/07) Impreso en EE.UU.

La información que aquí se incluye se proporciona gratis y está basada en datos técnicos que DuPont considera confiables. Está dirigida a personas que tengan conocimientos técnicos, quienes deberán utilizarla bajo su propio riesgo. Dado que las condiciones de uso están fuera de nuestro control, no ofrecemos garantías expresas o implícitas ni asumimos responsabilidad alguna por cualquier uso indebido que se le dé a esta información. Nada de lo aquí indicado debe interpretarse como una licencia de uso o una recomendación para infringir patentes.



The miracles of science™

## Anexo 2. Medición de Tamaño de partícula

Para la medición del tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  comercial de Dupont. Se tomaron 50 mg y fueron dispersados en 5 mL de agua desionizada, fueron colocadas en un baño sonicador por 10 minutos, esto para la óptima dispersión de las partículas en la solución. Después de esto se tomó una alícuota de 1 mL de la solución anterior y fue disuelto en 10 mL de agua desionizada, el procedimiento descrito anteriormente se repitió alrededor de 5 veces para asegurar una concentración apropiada para la lectura en el equipo.

La medición se llevó a cabo en un equipo Delsa Nano C particle analyzer A53878 con una fuente de luz doble de 30 mW y un diodo laser de 658 nm. Con triple replicación.

Los análisis arrojados se encuentran a continuación:

<b>Tamaño de partícula <math>\text{TiO}_2</math> Sin Mod (nm)</b>					
<b>1ra medición</b>	<b>262</b>		<b>297.2</b>		<b>311.5</b>
<b>2da medición</b>	<b>292.9</b>		<b>311.2</b>		<b>317.9</b>
<b>3ra medición</b>	<b>304.9</b>		<b>320.1</b>		<b>323.9</b>
<b>Promedio</b>	<b>286.6 ± 22</b>		<b>309.5 ± 11</b>		<b>317.7 ± 6</b>

Las variaciones que se reportan son elevadas, en especial la primera columna de resultados, sin embargo, queda dentro del rango que reporta el proveedor como estándar para las partículas de  $\text{TiO}_2$  durable ya que reporta un tamaño de 300 nm.

## 6. Referencias

- <sup>1</sup> Askeland D., Ciencia e Ingeniería de los Materiales (1998) 3ra Ed. Thomas Editores.
- <sup>2</sup> Calderon-Gonzalez Amir, “Diseño y síntesis de agentes nucleantes altamente selectivos de cristales  $\beta$  en polipropileno isotáctico”, (2015) Tesis doctoral, Tecnológico de Celaya.
- <sup>3</sup> Clieve Maier, Teresa Calafut. (1998). Polypropylene, “The Definitive User’s Guide and databook”. Norwich, NY. USA: William Andrew Inc.
- <sup>4</sup> Zishou Zhang, Chunguang Wang, Zhang Junping, Kancheng Mai. (2011). “ $\beta$ -Nucleation of pimelic acid supported on metal oxides in isotactic polypropylene”. Polymer International, 61, 818–824.
- <sup>5</sup> J. Karger-Kocsis, “Polypropylene, structure, blends and composites 3” (1995) Chapman & Hall.
- <sup>6</sup> József Varga. (2002). “ $\beta$  –Modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties and application”. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 41, 1121–1171.
- <sup>7</sup> Shi-Wei Wang, Wei Yang, Rui-Ying Bao, Ben Wang, Bang-HuXie, ming-Bo (2010) “The enhanced nucleating ability of carbon nanotube-supported  $\beta$ -nucleating agent in isotactic polypropylene”, Colloid and Polymer Science, 288, 681-688.
- <sup>8</sup> J.A González-Calderón, Javier Vallejo-Montesinos, J.M. Mata-Padilla, Elias Pérez, A. Almendarez-Camarillo, “Effective method for the synthesis of pimelic acid/TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a high capacity to nucleate  $\beta$ -crystals in isotactic polypropylene nanocomposites”, (2015) Journal of Material Science.
- <sup>9</sup> Maimone A., Camero S. Blanco S, “Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico” (2015) Revista de la facultad de ingeniería universidad central de Venezuela.
- <sup>10</sup> [http://www2.dupont.com/Titanium\\_Technologies/es](http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/es)
- <sup>11</sup> Doerner M, “Los materiales de pintura y su empleo en el arte” (1998) Reverte, 6º Edición, España.



<sup>12</sup>Schweigger E. "Manual de pinturas y recubrimientos plásticos" (2005) Diaz-Santos, 1° edición, España.

<sup>13</sup>Domignuez A. Xorje., "Química Orgánica" (1983) Continental Sa., 1° edición, México.

<sup>14</sup>Yufera P., "Química orgánica básica y aplicada, de la molécula a la industria" Tomo II (1995), Reverte, España.

<sup>15</sup>J.A. Gonzalez-Calderon, E.O. Castrejon-Gonzalez, F.J. Medellim Rodriguez, Norbert Stribeck, A. Almendarez-Camarillo (2015), "Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with pimelic acid molecules: effect of linkage on b-crystal formation in an isotactic polypropylene (iPP) matrix", Journal of Material Science, 50, 1457-1468.

<sup>16</sup>J.A Gonzalez-Calderon, J. Vallejo-Montesinos, A. Almendarez-Camarillo, Raul Montiel, E. Perez, (2016) "Non-isothermal crystallization analysis of isotactic polypropylene filled with titanium dioxide articles modified by dicarboxylic acid", Thermochimica Acta, 631, 8-17.

<sup>17</sup>Duffy N. W, Dobson K.D, Gordon K. C., Robinson B. H., McQuillan A. J. "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of ruthenium(II) bipyridyl dicarboxylic acid photosensitisers to TiO<sub>2</sub> in aqueous solution", (1997) Chemical Physics Letters 5-6, 266, 451-455.

<sup>18</sup>Wojtal P., Zhitomirsky. "Surface modification and electrophoretic deposition of materials using 2,2'-bioquinoline-4,4-dicarboxylic acids", (2016), Material Letters 174, 44-47.

<sup>19</sup>Liufu S., Xiao H., Li Y., "Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension" (2005), Journal of Colloid and Interface Science 281, 1, 155-163.

<sup>20</sup>Loosli F., Le Coustumer P., Stoll S., "Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticle stability in aqueous solution" (2015), Science of The Total Environment 535, 28-34.

<sup>21</sup>Solis-Gomez A., Neira-Velazquez G. M., Morales J., Sanchez-Castillo M.A., Pérez E., "Improving stability of TiO<sub>2</sub> particles in water by RF-plasma

polymerization of poly(acrylic acid) on the particle surface” (2014), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 451, 66-4.

<sup>22</sup>Qian D. Zishou Zhang, Chunguang Wang, Juan Jiang, Kancheng Mais, “Cristallization behavior and melting characteristic of wollastonite filles  $\beta$  isotactic polypropylene composites”, (2012), *Thermochimica Acta*, 536, 47-54.

<sup>23</sup>Montiel R., Patiño-Herrera R., González-Calderon J.A., Pérez E., “Novel twin screw co-extrusion-electrospinning apparatus” (2016), *American Journal of Biomedical Engineering*, 6, 19-24.

<sup>24</sup>Li J.X., Cheung W.L., “Pimelic acid-based nucleating agents for hexagonal crystalline polypropylene”, (1997) *Journal of vinyl and additive technology* 3 151-156.

<sup>25</sup>Xiaojun L., Hu k., Ji M., Huang Y., Zhou G. “Calcium dicarboxylates nucleation of  $\beta$ -polypropylene”, (2002) *Journal of applied polymer science* 86,3, 633-638.

<sup>26</sup>N.E. Valderruten, J.D Valverde, F. Zuluaga, E. Ruiz-Durántez. (2014) “Synthesis and characterization of chitosan hydrogels cross-linked with dicarboxylic acids”, *Reactive & Functional Polymers*, 84, 21-28.

<sup>27</sup>Chen Chunyan, Zhang Zishou, Ding Qian, Dai Xin, Mai Kancheng, (2014) “From  $\alpha$  to  $\beta$ -cristallization in multi-walled carbon nanotubes filled polypropylene nanocomposites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 1781-1791.

<sup>28</sup>Kazuo Nakamoto. (1978). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley.

<sup>29</sup>Dai X, Zhang Z, Wang C, Ding Q, Jiang J, Mai K (2013) “A novel montmorillonite with b-nucleating surface for enhancing b-crystallization of isotactic polypropylene”. *Composites Part A*

<sup>30</sup>Van der Heide P., “X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practice”, (2012), Willey

<sup>31</sup>Takasuka M., Ezumi K., Yamakawa M., “FTIR spectral Study of Hydrogen bonding in  $\omega$ -alkanedicarboxylic acids in dilute  $\text{CCl}_4$  solution” (1992), *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 29-33.

<sup>32</sup>Tablas Prescht Springer (2009).

<sup>33</sup>Somphon W, Haller K.J, “Crystal growth and physical characterization of picolinic acid co crystallized with dicarboxylic acids”, (2013) Journal of Crystal Growth, 362, 52-258.