



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:



## RESUMEN

En los últimos años, el interés y uso de los materiales compuestos por una matriz polimérica y aditivos de refuerzo ha experimentado cada vez más un incremento significativo. El polipropileno es muy utilizado como matriz en los materiales compuestos debido a sus distintivas características y su precio competitivo. En el sector de automoción, es el polímero más utilizado por las siguientes razones: se trata de un polímero inerte, totalmente reciclable, al realizar su incineración esta no tiene efectos contaminantes en la atmósfera y el proceso de producción que se utiliza para generarlo posee un bajo impacto ambiental.

En este TFG se recoge el estudio del comportamiento térmico y mecánico de materiales de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo y reforzados con partículas de talco para la aplicación de parachoques exteriores. Para la realización de este estudio, se han usado varias técnicas experimentales (Capítulo 3). El análisis del comportamiento térmico de las muestras se llevó a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (Capítulo 3.2) y el análisis del comportamiento mecánico se realizó mediante un Análisis Dinamomecánico (Capítulo 3.3) en el cual se estudió la rigidez, en término del módulo de elasticidad de los materiales, a diferentes temperaturas características. Por otro lado, para complementar este TFG también se llevó a cabo un estudio de la morfología de las distintas muestras mediante un análisis con Microscopía Electrónica de Barrido (Capítulo 3.1). En el capítulo 4, se presentan y analizan los resultados experimentales en forma de gráficos, tablas e imágenes con el fin de realizar un análisis comparativo de los datos obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización utilizadas. Por último, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones finales que se han obtenido en este TFG.



## **PRÓLOGO**

Este Trabajo Final de Grado lo escogí tras el interés despertado en el estudio de los materiales poliméricos cuando cursé la asignatura de Ingeniería de Polímeros y Biopolímeros, en el primer cuatrimestre del cuarto curso de la titulación de Grado en Ingeniería Química. En ella, se introdujo algunas de las técnicas de caracterización más utilizadas, como por ejemplo la de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que fue usada en este Trabajo.

Tras su realización siento una gran satisfacción por el trabajo llevado a cabo y por haber ampliado mis conocimientos en esta materia, que insisto me parece de gran interés industrial y en el campo de la investigación. Por todo ello, no descarto en un futuro la posibilidad de realizar nuevos trabajos orientados hacia esta rama para poder continuar desarrollando nuevos conocimientos y especializarme cada vez más en este tema ya que, es muy extenso y hay un largo recorrido por delante.

Por último me gustaría dedicar unas líneas para agradecer a mis tutoras todo el apoyo, comprensión y esfuerzo realizado por su parte.



## ÍNDICE

ÍNDICE ACRÓNIMOS.....	1
ÍNDICE FIGURAS .....	3
ÍNDICE TABLAS .....	7
1. OBJETIVO .....	9
2. ANTECEDENTES .....	11
2.1. Polipropileno de Alto Impacto.....	11
2.1.1. Primera etapa: Polimerización del Polipropileno Isotáctico.....	11
2.1.2. Segunda etapa: Obtención del Copolímero de Impacto .....	15
2.1.3. Tercera etapa: Aditivo de refuerzo. Talco .....	16
2.1.4. Empresa suministradora del material .....	18
2.1.5. Evolución de los parachoques a lo largo del tiempo .....	19
2.1.6. Especificaciones que han de cumplir los materiales .....	19
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	23
3.1. Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ....	23
3.1.1. Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
3.1.2. Procedimiento experimental. Preparación de las muestras .....	27
3.1.3. Análisis por Dispersión de Energía de Rayo X (EDX) .....	28
3.2. Análisis Diferencial de Barrido (DSC).....	30
3.2.1. Fundamentos de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	30
3.2.2. Procedimiento experimental .....	32
3.2.3. Transiciones térmicas en polímeros semicristalinos .....	34
3.3. Análisis Dinamomecánico (DMA) .....	35
3.3.1. Fundamentos del Análisis Dinamomecánico (DMA) .....	35
3.3.2. Procedimiento experimental .....	38
3.3.3. Muestras analizadas por DMA .....	40
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
4.1. Análisis morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	43
4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	44
4.2.1. DSC. Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo.....	45
4.2.2. DSC. Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco.....	50
4.2.3. Comparación resultados DSC de ambas muestras .....	57
4.3. Análisis Dinamomecánico (DMA) .....	64

4.3.1. Efecto del refuerzo.....	65
4.3.2. Efecto del medio de acondicionamiento.....	66
4.3.3. Efecto del tiempo de acondicionamiento.....	70
5. CONCLUSIONES.....	75
6. BIBLIOGRAFÍA .....	79
ANEXO I: PRESUPUESTO .....	81

## ÍNDICE ACRÓNIMOS

TFG: Trabajo Final de Grado.

HIPP: Polipropileno de Alto Impacto.

PP: Polipropileno.

IPP: Polipropileno isotáctico.

HPP: Homopolímero de Polipropileno.

RCP: Polipropileno que contiene etileno como un comonomero en las cadenas de Polipropileno.

ICP: HPP que contiene una fase de RCP (con un contenido de etileno de 45-65%). Se trata de un Copolímero de Impacto.

ABS: Acrilonitrilo Butadieno Estireno.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.

DMA: Análisis DinamoMecánico.

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido.



## ÍNDICE FIGURAS

### Capítulo 2:

Figura 2.1: Estructura del monómero de propileno .....	11
Figura 2.2: Polipropileno sindiotáctico .....	12
Figura 2.3: Polipropileno atáctico.....	13
Figura 2.4: Polipropileno isotáctico .....	13
Figura 2.5: Estructura del talco.....	17
Figura 2.6: Logo de la empresa suministradora del material .....	18

### Capítulo 3:

Figura 3.1: Imagen de microscopio electrónico de barrido, JEOL MODELO: JSM6300, empleado.....	24
Figura 3.2: Esquema simplificado del modo de funcionamiento del microscopio de barrido electrónico (SEM).....	24
Figura 3.3: Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra .....	26
Figura 3. 4: Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia. ....	26
Figura 3.5: Portas de cobre que sirven de soporte de las muestras para análisis mediante SEM .....	27
Figura 3.6: (a) Imagen del metalizador empleado para sombrear las muestras con oro (LEICA MICROSYSTEMS: BAL-TEC SCD-005) y (b) esquema simplificado proceso de metalización.....	28
Figura 3. 7: Esquema representativo del fundamento de medida del DSC .....	31
Figura 3.8: Imagen del Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments empleado .....	31
Figura 3.9: Imágenes de ubicación de ambas cápsulas (referencia/muestra) en el DSC Q-20 TA-Instruments empleado.....	33
Figura 3.10: Esquema de la programación de medidas llevadas a cabo .....	33
Figura 3.11: Equipo de Análisis Dinamomecánico. DMA Q-800 de TA Instruments .....	35
Figura 3. 12: Detalle de las diferentes partes del analizador DMA Q-800 .....	37
Figura 3.13: (a) Fuerzas aplicadas sobre las muestras. (b) Mordazas posibles del Equipo de Análisis Dinamomecánico (DMA) según la fuerza a la que quieras someter la muestra..	38
Figura 3.14: (a) Muestras recibidas de la empresa LyondellBasell. (b) Muestras cortadas con dimensiones adecuadas para las medidas del DMA. ....	39
Figura 3.15: Imagen procedimiento de colocación de la muestra en el DMA .....	39
Figura 3.16: Botella del jabón empleado para el test de resistencia y matraz con la disolución de detergente al 5% en peso .....	41
Figura 3.17: Probetas en los viales con agua y disolución de detergente dentro de la estufa .....	42

## Capítulo 4:

Figura 4. 1: <i>Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 12% de refuerzo de talco</i> .....	43
Figura 4. 2: <i>Espectro EDX correspondiente a la muestra de PP de Alto Impacto con un 12% de talco</i> .....	44
Figura 4. 3: <i>Termograma de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo</i> .....	45
Figura 4. 4: <i>Termograma del proceso de pre-fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo</i> .....	46
Figura 4. 5: <i>Termograma del proceso de fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo</i> .....	47
Figura 4. 6: <i>Termograma del proceso de cristalización del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo</i> .....	48
Figura 4. 7: <i>Termograma del proceso de fusión del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo</i> .....	49
Figura 4. 8: <i>Termograma de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco</i> .....	50
Figura 4. 9: <i>Termograma del proceso de transición vítrea del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco</i> .....	52
Figura 4. 10: <i>Termograma del proceso de pre-fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco</i> .....	53
Figura 4. 11: <i>Termograma del proceso de fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco</i> .....	54
Figura 4. 12: <i>Termograma del proceso de cristalización del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco</i> .....	55
Figura 4. 13: <i>Termograma del proceso de fusión del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco</i> .....	56
Figura 4. 14: <i>Superposición del proceso de cristalización</i> .....	58
Figura 4. 15: <i>Superposición del proceso de fusión en el primer barrido</i> .....	60
Figura 4. 16: <i>Superposición del proceso de fusión en el segundo barrido</i> .....	60
Figura 4. 17: <i>Representación en Excel del proceso de transición vítrea para el primer barrido del material reforzado con un 12% talco</i> .....	62
Figura 4. 18: <i>Fusión de los cristales formados previa al proceso de fusión</i> .....	63
Figura 4. 19: <i>Efecto del refuerzo en el Módulo de Almacenamiento</i> .....	65
Figura 4. 20: <i>Efecto del acondicionamiento durante 20 días en la muestra que no contiene talco</i> .....	66
Figura 4. 21: <i>Efecto del acondicionamiento durante 20 días en la muestra reforzada con un 12% en talco</i> .....	67
Figura 4. 22: <i>Efecto del acondicionamiento durante 40 días en la muestra que no contiene talco</i> .....	68
Figura 4. 23: <i>Efecto del acondicionamiento durante 40 días en la muestra reforzada con un 12% en talco</i> .....	69
Figura 4. 24: <i>Efecto del tiempo de acondicionamiento en agua de la muestra que no contiene talco</i> .....	70

Figura 4. 25: <i>Efecto del tiempo de acondicionamiento en agua de la muestra reforzada con un 12% en talco</i> .....	71
Figura 4. 26: <i>Efecto del tiempo de acondicionamiento en detergente de la muestra que no contiene talco</i> .....	72
Figura 4. 27: <i>Efecto del tiempo de acondicionamiento en detergente de la muestra reforzada con un 12% en talco</i> .....	73

## **Capítulo 5:**

Figura 5. 1: <i>Comparación de los resultados mecánicos obtenidos para ambas muestras</i>	76
---	----



## ÍNDICE TABLAS

### Capítulo 3:

Tabla 3.1: <i>Especificaciones técnicas del Analizador Dinamomecánico DMA Q-800</i> .....	36
---	----

### Capítulo 4:

Tabla 4.1: <i>Análisis EDX correspondiente a la muestra de Polipropileno de Alto Impacto con un 12% en talco</i> .....	44
Tabla 4.2: <i>Masa de las muestras que se introdujeron en el DSC</i> .....	44
Tabla 4.3: <i>Comparación temperaturas transición vítrea teórica y experimental</i> .....	52
Tabla 4.4: <i>Comparación de los resultados obtenidos en el proceso de cristalización</i> .....	57
Tabla 4.5: <i>Comparación de los resultados obtenidos en el proceso de fusión</i> .....	58
Tabla 4.6: <i>Comparación de los resultados obtenidos en la transición vítrea</i> .....	61
Tabla 4.7: <i>Dimensiones de las probetas e las muestras para el Análisis Dinamomecánico</i> .....	64



## 1. OBJETIVO

En este Trabajo Final de Grado se busca el cumplimiento de los siguientes objetivos:

- Adquirir nuevos conocimientos sobre el uso de equipos de caracterización de polímeros y de programas de análisis de los datos obtenidos en dichos equipos.
- Caracterización morfológica, térmica y mecánica del Polipropileno de Alto Impacto y del mismo reforzado con un 12% en talco con aplicación en parachoques exteriores, para determinar cuál de estos sería el más idóneo para dicha aplicación.
- Caracterización de su resistencia a agentes químicos a los que puede ser expuesto durante su uso.



## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Polipropileno de Alto Impacto

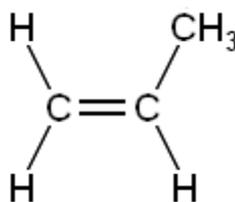
El Polipropileno de Alto Impacto (HIPP) es una poliolefina comercial importante. Normalmente es producido en un proceso de polimerización de múltiples etapas:

- Primera etapa: Se realiza la polimerización de partículas de polipropileno isotáctico. El polipropileno isotáctico (IPP) tiene excelentes propiedades tales como rigidez y resistencia química, pero posee una escasa resistencia al impacto, especialmente a bajas temperaturas, y esto limita sus aplicaciones.<sup>1,1</sup>
- Segunda etapa: Se necesita la presencia de esta segunda etapa, ya que una forma de superar las limitaciones que presenta el IPP es añadir un elastómero o copolímero de etileno, es decir, se lleva a cabo una copolimerización formándose una fase de etileno-propileno de caucho dentro de la matriz de polipropileno isotáctico preformada. Al realizar esto tanto las propiedades como el coste de producción mejoran.
- Tercera etapa: En esta etapa lo que se ha añadido es un aditivo de refuerzo con el propósito de dotar al material de una mayor rigidez. En este trabajo el aditivo añadido al Polipropileno de Alto Impacto reforzado ha sido de un 12% en talco.
- Cuarta etapa: Una última etapa donde se adicionan una serie de aditivos y colorantes cuya naturaleza se desconoce y su función es darle una mayor estabilidad al polímero.

A continuación se va a desarrollar cada una de estas etapas de síntesis del Polipropileno de Alto Impacto.

#### 2.1.1. Primera etapa: Polimerización del Polipropileno Isotáctico

La polimerización del polipropileno isotáctico se lleva a cabo a partir del monómero propileno que es el mostrado a continuación:



**Figura 2.1:** Estructura del monómero de propileno<sup>2</sup>

<sup>1,1</sup> Horta Zubiaga Arturo. *Macromoléculas*. Madrid: UNED, 1982

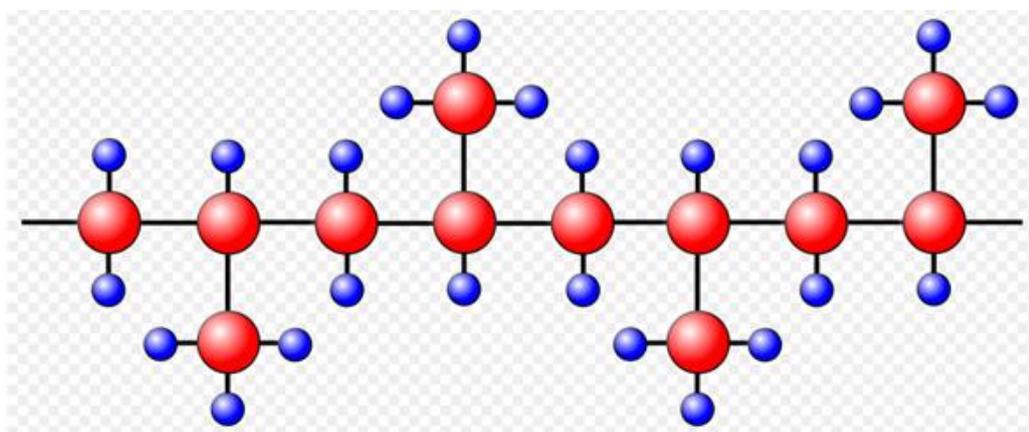
<sup>2</sup> Wikipedia: Página web de la estructura del monómero propileno: <http://es.wikipedia.org/wiki/Propileno>

Al presentar un doble enlace su polimerización se puede llevar a cabo mediante adición. Existen varios tipos de polimerización dependiendo del iniciador que se utilice: por radicales libres, catiónica, aniónica y de coordinación.

El polipropileno obtenido en esta etapa puede presentar diferentes tacticidades dependiendo del tipo de polimerización empleada. La tacticidad es la disposición espacial de los sustituyentes respecto del carbono asimétrico.

A continuación se va a proceder a explicar los diferentes tipos de tacticidad que existen:

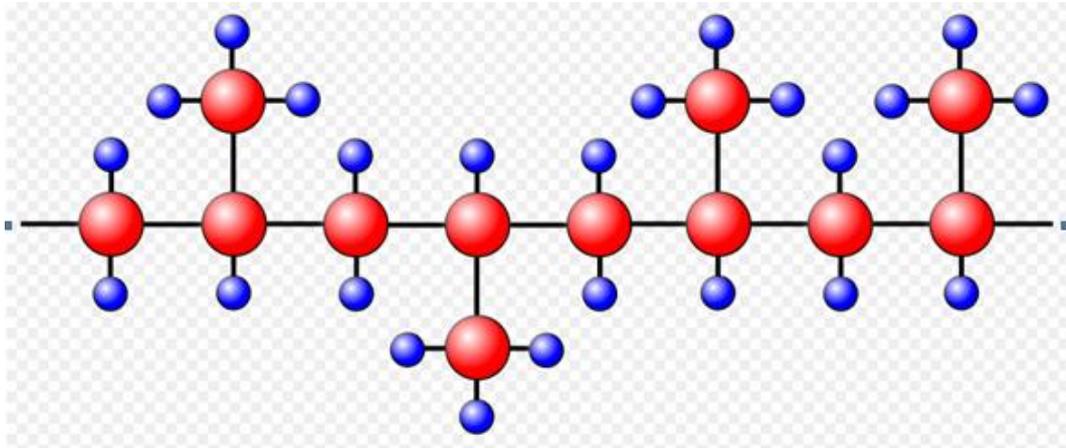
Polímero sindiotáctico: Disposición en la que los sustituyentes se encuentran a un lado y al otro de la cadena alternadamente.



**Figura 2.2:** *Polipropileno sindiotáctico*<sup>3.1</sup>

<sup>3.1</sup> Wikipedia: Página web de las diferentes tacticidades del Polipropileno: <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>

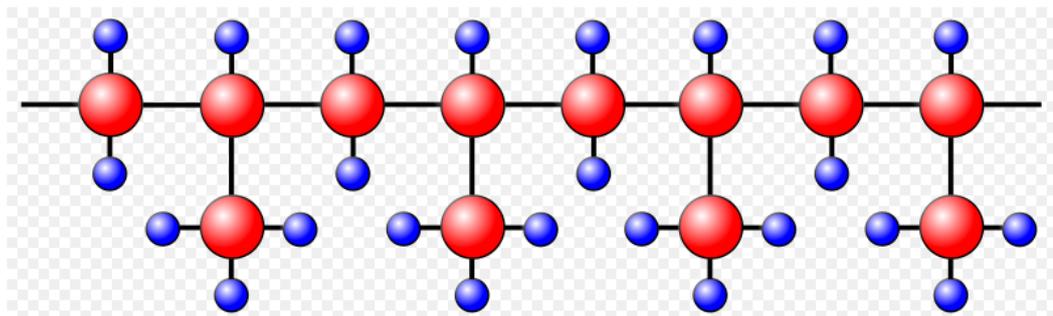
**Polímero atáctico:** Disposición en la que los sustituyentes se encuentran aleatoriamente en un lado y otro de la cadena sin seguir ningún tipo de orden.



**Figura 2.3:** *Polipropileno atáctico*<sup>3.2</sup>

**Polímero isotáctico:** Disposición mediante la cual todos los sustituyentes se encuentran en el mismo lado de la cadena. Este tipo de polímeros en el caso del polipropileno se obtendría si:

- Se utilizara la polimerización por coordinación siempre y cuando en el iniciador se encuentre el titanio.
- Catiónica dependiendo del disolvente.<sup>1.2</sup>



**Figura 2.4:** *Polipropileno isotáctico*<sup>3.3</sup>

<sup>3.2</sup> Wikipedia: Página web de las diferentes tacticidades del Polipropileno: <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>

<sup>1.2</sup> Horta Zubiaga Arturo. *Macromoléculas*. Madrid: UNED, 1982

<sup>3.3</sup> Wikipedia: Página web de las diferentes tacticidades del Polipropileno: <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>

La tacticidad de un polímero tiene un efecto determinante en las propiedades del mismo, por esta razón, el polipropileno que obtendremos en esta etapa para posteriormente sintetizar el Polipropileno de Alto Impacto será el isotáctico, ya que, como hemos mencionado anteriormente presenta unas excelentes propiedades tales como rigidez y resistencia química.

Para la obtención del Polipropileno isotáctico, la polimerización que se lleva a cabo es adición por coordinación, la razón de utilizar este tipo de polimerización y no cualquiera de las nombradas anteriormente es porque con adición por coordinación, se obtiene el polipropileno isotáctico, es decir, el de interés.

Polimerización por coordinación: Solo pueden polimerizar por coordinación aquellos monómeros que sean apolares. En este caso en concreto el propileno es un monómero apolar por lo que al añadir como iniciador algún óxido de metal de transición o el iniciador de Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_4$ ) tiene lugar la inserción del monómero con la formación de un complejo en un estado de transición. A continuación se produce la reestructuración del centro activo, y de esta forma se produce el polímero hasta la terminación.

Cabe mencionar que el polipropileno isotáctico es un polímero semicristalino con capacidad de cristalización en tres polimorfos cristalinos diferentes, conocidos como  $\alpha$  ó monoclinico,  $\beta$  ó trigonal y  $\gamma$  ó triclinico.<sup>4</sup> Mientras que en condiciones normales de cristalización, el polimorfo cristalino que se desarrolla habitualmente es el monoclinico, la fase cristalina  $\beta$  aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla<sup>5</sup> y por la acción de determinados agentes nucleantes.<sup>6</sup> Así mismo, bajo ciertas condiciones de cristalización, la fase cristalina  $\gamma$  aparece en ocasiones junto con la fase monoclinica.

Al finalizar esta primera etapa se habrá obtenido el polipropileno isotáctico que será llevado a una segunda etapa en la que será tratado.

---

<sup>4</sup> B. Lotz, J. C. Wittmann y A. J. Lovinger, *Polymer* 37, 4979 (1996)

<sup>5</sup> F.J. Padden y H.D. Keith, *J. Appl. Phys.*, 30, 1479 (1959)

<sup>6</sup> J. Varga en "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", J. Karger-Kocsis Ed., Chapman & May, London, Vol. 1, 56-115 (1995)

### 2.1.2. Segunda etapa: *Obtención del Copolímero de Impacto*

Antes de comenzar a explicar en que consiste esta segunda etapa en la cual se lleva a cabo la copolimerización, se van realizar una serie de definiciones previas:

- HPP: Homopolímero de PP, y se usa el isotáctico (IPP) que ha sido obtenido en la primera etapa.
- RCP: Polipropileno que contiene etileno como un comonomero en las cadenas de PP y se denomina copolímero aleatorio.
- ICP: HPP que contiene una fase RCP que tiene un contenido de etileno de 45-65 % y se trata de un Copolímero de Impacto.

Los Copolímeros de Impacto son mezclas físicas de HPP y RCP, y en la mezcla global tienen un contenido de etileno del orden de (6-15 %) en peso. La parte de la mezcla de RCP está diseñada para tener contenidos de etileno del orden de 45-65 % de etileno y se denomina la fase de caucho.<sup>7.1</sup>

El Copolímero de Impacto (ICP) puede ser obtenido por dos vías diferentes:

- En la primera vía la fase de caucho es mezclada mecánicamente con el HPP en una extrusora.
- En la segunda vía el ICP es polimerizado in situ en un sistema de dos reactores:
  - El HPP se realiza en el primer reactor con un catalizador activo (como se ha explicado en la primera etapa) que permanece en él y es transportado a un segundo reactor.
  - En el segundo reactor una mezcla de etileno y monómero de propileno se polimeriza en los huecos e intersticios de la partícula de polvo de polímero de HPP.

La cantidad de fase de caucho que se mezcla en la HPP por métodos mecánicos o reactor se establece en función del nivel de resistencia al impacto necesaria.

La resistencia al impacto del producto ICP se determina no sólo por su contenido de caucho, sino también por el tamaño, la forma y distribución de las partículas de caucho en todo el producto ICP. Los productos de ICP obtenidos en el reactor generalmente dan una mejor resistencia al impacto, a una cantidad de caucho dada, que los productos obtenidos por la extrusora, por este motivo se utiliza más el método de los dos reactores.

A medida que aumenta el contenido de caucho en el producto ICP, aumenta la resistencia al impacto, pero esto es a expensas de la rigidez (módulo de flexión) del producto.

---

<sup>7.1</sup> Harutun G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Estados Unidos: Editorial Marcel Dekker, 2003. ISBN 0-8247-4064-5.

En consecuencia, los científicos de polímeros a menudo definen un producto buscando un cierto equilibrio impacto-rigidez:

- La rigidez del producto ICP está dictada por la rigidez de la fase de HPP y el volumen de caucho en una distribución de tamaño de caucho dado en el producto.
- La resistencia al impacto es dictada por la cantidad y la distribución de la fase de caucho en el producto ICP.<sup>7.2</sup>

### **2.1.3. Tercera etapa: Aditivo de refuerzo. Talco**

En este trabajo se ha estudiado el Polipropileno de Alto Impacto con aplicación en parachoques exteriores sin refuerzo y con un aditivo de refuerzo que consiste en un 12% en peso de partículas de talco. En este apartado se explicará la procedencia del talco, su estructura química, su reactividad y los efectos esperados al adicionarlo al Polipropileno de Alto Impacto.

#### Procedencia:

El talco es un mineral industrial que se encuentra en depósitos de todo el mundo, pero más concretamente el talco que se utiliza para adicionarlo al Polipropileno de Alto Impacto está disponible mayoritariamente en las minas en los Estados Unidos, Canadá, Francia, Austria, Italia, Australia, China y la India.

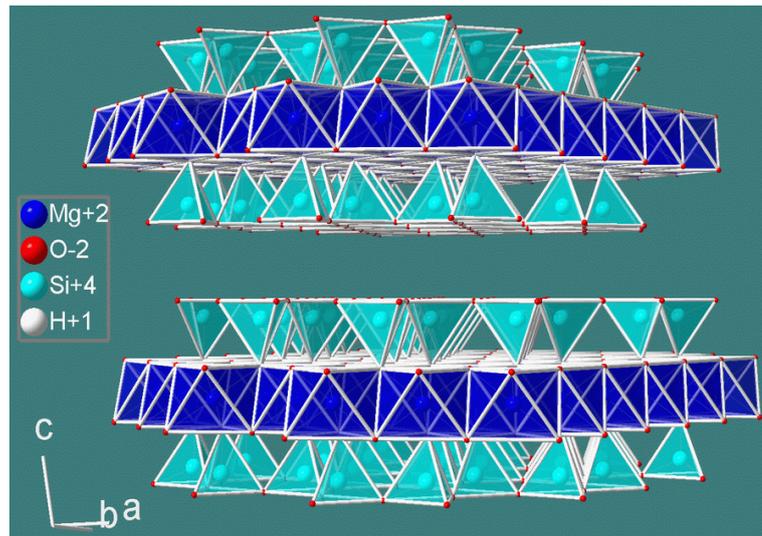
#### Estructura química:

Químicamente es un silicato de magnesio hidratado, cuya composición típica es: 31.7% MgO, 63.5% SiO<sub>2</sub> y 4.8% H<sub>2</sub>O.

Se trata de un silicato laminar (filosilicatos) que consiste en láminas de magnesio en coordinación octaédrica, contenidas entre láminas de silicio en coordinación tetraédrica tal y como se muestra en la **Figura 2.5**.

---

<sup>7.2</sup> Harutun G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Estados Unidos: Editorial Marcel Dekker, 2003. ISBN 0-8247-4064-5.



**Figura 2.5:** Estructura del talco<sup>8</sup>

Estas láminas que se encuentran intercaladas tienen un espesor de 19 Å y se mantienen unidas por débiles fuerzas de van der Waals que dan lugar a la baja dureza y sensación resbaladiza del talco.

### Reactividad

La reactividad del talco no se entiende completamente. Se teoriza que las superficies planas de talco son hidrófobas y en su mayor parte no reactivas y que los bordes de las plaquetas de talco son mucho más polares y contienen más sitios reactivos.

### Aplicaciones a lo largo de la historia:

Las aplicaciones de los polímeros reforzados con talco han ido variando con el paso de los años:

- 1960: El talco se utilizó por primera vez para añadirlo al homopolímero de polipropileno y utilizarlo para debajo del capó de piezas de automóviles.
- A mediados de 1970: Los copolímeros reforzados con talco comenzaron a sustituir piezas metálicas estampadas en los aparatos. Estas partes incluían carcasas de bombas, tinas de lavado y cestas de espín.
- A finales de 1980: Los japoneses comenzaron a usar talco ultrafino para mejorar la rigidez de copolímeros de alto impacto y utilizarlos en aplicaciones de automoción como: parachoques, salpicaderos, paneles de instrumentos y otros componentes de automoción.

<sup>8</sup> Página web estructura del talco: <http://ceramica.wikia.com/wiki/Talco>

- Desde 1990-actualidad: El Polipropileno de Alto Impacto ha estado sustituyendo al ABS, que es un polímero de mayor coste, en numerosas aplicaciones.

#### Método de adición del talco al Polipropileno de Alto Impacto:

Para adicionar el 12% de talco al Polipropileno de Alto Impacto se intuye que no han sido utilizados agentes de acoplamiento, simplemente este ha sido repartido homogéneamente por la matriz polimérica. Aunque probablemente, previa mezcla en la matriz de Polipropileno de Alto Impacto, se han cubierto las partículas de talco con un apresto adecuado.

#### Efectos esperados al adicionar talco:

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica para conocer los efectos esperados al adicionar el talco al Polipropileno de Alto Impacto y son los siguientes:

- Aumento de la rigidez.
- La resistencia solo aumenta significativamente reduciendo el tamaño de partícula de talco que ha sido añadido. Este parámetro no va a ser estudiado ya que todas las muestras se han fabricado con el mismo tamaño de partícula de talco.
- Reducción de contracción del molde (útil para minimizar los cambios de dimensión causados por el polímero).
- La temperatura de fusión aparentemente no se observa que varíe con la adición de talco.
- Actúa como agente nucleante en los polímeros policristalinos ya que, la temperatura de cristalización del PP aumenta con la adición de talco.<sup>7.3</sup>

#### **2.1.4. Empresa suministradora del material**

Los materiales caracterizados en este TFG son el Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo y reforzado con un 12% en peso de talco con aplicación en parachoques exteriores. Estos materiales han sido suministrados por la empresa “LyondellBasell” cuyo logo es el siguiente:



**Figura 2.6:** Logo de la empresa suministradora del material <sup>9.1</sup>

---

<sup>7.3</sup> Harutun G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Estados Unidos: Editorial Marcel Dekker, 2003. ISBN 0-8247-4064-5

<sup>9.1</sup> Página web de la empresa suministradora del material: LyondellBasell. <http://www.lyondellbasell.com/Home/index.htm>

LyondellBasell es una de las mayores empresas de plásticos del mundo. Son los mayores productores de compuestos de polipropileno; líderes en la producción de óxido de propileno, polietileno, etileno y propileno; uno de los líderes mundiales en tecnología de poliolefinas y fabricante de productos refinados, como los biocombustibles. Además, LyondellBasell es un proveedor líder de licencias de tecnología y proveedor de catalizadores para la producción de poliolefinas.

LyondellBasell produce materiales que son esenciales para aplicaciones como: electrónica, envasado de alimentos, materiales de construcción, componentes de automoción, los carburantes de automoción, textiles, suministros médicos y mucho más.<sup>9.2</sup>

### ***2.1.5. Evolución de los parachoques a lo largo del tiempo***

La finalidad del parachoques en su origen fue la de evitar daños importantes en el vehículo en caso de colisión. Conforme fue evolucionando el automóvil y las velocidades alcanzables se incrementaban, esta finalidad dejó de ser prioritaria, ya que hubiera sido necesario utilizar piezas de acero con lo que se tendrían pesos excesivamente elevados. Esto hizo que su función cambiara a la de protección frente a los golpes a baja velocidad. Con lo que si estaban hechos de chapa cromada, quedaban dañados fácilmente en estos impactos. Por esta razón se pasó del parachoques metálico al parachoques de plástico, siendo una pieza anexa a la carrocería que fuera capaz de soportar impactos a baja velocidad sin dañarse.

Actualmente, el parachoques está integrado en la carrocería de forma que desempeña también una función estética, aerodinámica y de seguridad del peatón.

Dado el gran tamaño de esta pieza y el deseado enrase óptimo con la carrocería, se le exige una gran estabilidad dimensional y muy bajo coeficiente de expansión térmica lineal.

### ***2.1.6. Especificaciones que han de cumplir los materiales***

Los materiales utilizados en este Trabajo Final de Grado deben de cumplir una serie de especificaciones. Por un lado se encuentran las especificaciones generales que son aquellas las cuales las tienen que cumplir todos los materiales utilizados en automoción independientemente de cuál sea su aplicación y por otro lado, se encuentran las especificaciones que se han de cumplir para la aplicación de parachoques exteriores.

---

<sup>9.2</sup> Página web de la empresa suministradora del material: LyondellBasell. <http://www.lyondellbasell.com/Home/index.htm>

### Especificaciones generales

- Materiales de baja densidad
- No agresivos para maquinaria y equipos durante el procesado. Velocidad flujo de fundido adecuada.
- Aislantes térmicos
- Aislantes acústicos
- No higroscópicos
- Resistencia UV
- Bajo impacto medioambiental
- Posibilidad reciclado

En la utilización de materiales de baja densidad, tanto la matriz polimérica como el refuerzo deben permitir la obtención de piezas conformadas con el menor peso posible, a fin de reducir el gasto de combustible y la emisión de gases. La densidad de los plásticos sin ninguna modificación oscila entre 0,8 y 2,0 g/cm<sup>3</sup>. Tanto el acero (~7, g/cm<sup>3</sup>) como el aluminio (2,7 g/cm<sup>3</sup>) tienen unas densidades superiores a los plásticos.

Con la utilización de fibras de refuerzo, aditivos y otras modificaciones, se puede modificar la densidad del material. Con esto se puede conseguir una reducción del peso del material con una excelente relación entre la resistencia mecánica y el peso.

- No agresivos para maquinaria y equipos durante el proceso de conformado. La velocidad de flujo de fundido, medida en gramos/minuto debe ser la adecuada en función del procesado requerido y especificada por el fabricante.
- Aislantes térmicos. La conductividad térmica (también conocida como coeficiente de conductividad térmica) de un plástico define su capacidad de transportar energía térmica (calor) a través de él mismo. Hay resaltar que la conductividad térmica se refiere únicamente a la conducción de calor y no a la transferencia por convección o radiación.
- Aislantes acústicos.
- No higroscópicos: La absorción de la humedad es la capacidad del material a absorber humedad del entorno (aire, agua). El grado de absorción de humedad depende del tipo de plástico y de las condiciones del entorno como son la temperatura, humedad y el tiempo de contacto. Esto puede influenciar en las propiedades de material como son la estabilidad dimensional, resistencia mecánica y las propiedades eléctricas.
- Resistencia UV: Las condiciones medioambientales, en general, influyen las propiedades de los plásticos.
  - Impacto especialmente negativo en las propiedades ópticas y mecánica:
    - Cambios ópticos: Los plásticos amarillean, lixiviación de plásticos tintados, decoloración y agrietamiento de la superficie de los plásticos.
    - Cambios en las propiedades mecánicas: Fragilidad del material, disminución de la resistencia mecánica, elasticidad y dureza, agrietamiento del material.

- Bajo impacto medioambiental: Posibilidad de descomposición generando los mínimos residuos tóxicos o posibilidad de aprovechamiento de las piezas una vez concluido su uso, mediante la aplicación de sistemas de reciclado.

### Especificaciones para la aplicación parachoques

Dependiendo de si el parachoques va a ser pintado posteriormente o no, se tendrá que prestar atención a distintos aspectos. Por lo general, actualmente los parachoques son pintados y las características que se requieren para el Polipropileno de Alto Impacto que va a ser utilizado en esta aplicación son las siguientes:

#### 1. Ausencia de defectos:

Se necesita optimizar la velocidad de flujo del material mediante los parámetros del procesado y la composición de la granza, para evitar la aparición de defectos (cráteres, rebabas, grietas, rugosidades, defectos de moldeo) que sean susceptibles de apreciarse incluso tras el pintado.

#### 2. Adecuada relación entre módulo elástico y resistencia al impacto:

El módulo elástico o de Young indica la relación entre la tensión y la deformación en un cuerpo sólido. Define la relación entre la tensión aplicada en un cuerpo sólido y la deformación resultante sin tener en cuenta la deformación transversal de la probeta. El módulo elástico también se conoce como módulo E y se expresa en unidades de tensión mecánica (MPa, psi).

Requiere la utilización de una poliolefina con elastómero para dar lugar a un Polipropileno de Alto Impacto (se modifica mediante la adición del elastómero). La resistencia al impacto describe la capacidad del material a absorber golpes y energía sin romperse. Hay que darse cuenta de que el módulo elástico de los plásticos es significativamente inferior comparado con los metales, pero se pueden aumentar considerablemente añadiendo aditivos de refuerzo.

#### 3. Gran estabilidad dimensional térmica y mecánica:

Capacidad de alcanzar elongaciones mínimas tras someter al material a esfuerzos a determinadas temperaturas.

#### 4. Bajo coeficiente de expansión térmica lineal:

El coeficiente de expansión térmica lineal especifica el cambio de longitud del material con el incremento o descenso de la temperatura.

Debido a su estructura química, los polímeros generalmente presentan un coeficiente de expansión térmico lineal mayor que otros materiales. Este es un aspecto a tener en cuenta en el momento del diseño de la pieza, sobre todo en aquellos componentes

en los que se requiere unas tolerancias muy ajustadas, están sometidos a fluctuaciones de temperaturas o está en contacto con metales.

5. Excelente adherencia de la pintura:

Viene dada por parámetros como son tensión superficial, porosidad, rugosidad de la superficie. En ocasiones se requiere realizar un tratamiento previo de flameado para aumentar la polaridad del material a pintar y mejorar la adherencia de la pintura.

Por otro lado, aunque sea poco habitual en el caso de que no fuera pintado además de las características expuestas anteriormente se requeriría otros aspectos como: Aspecto superficial (ausencia de defectos), brillo o textura de la pieza, resistencia a la abrasión y al rayado (dureza), resistencia química a disolventes y otros agentes químicos agresivos, resistencia UV, exudación de plastificantes.

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para realizar la caracterización de materiales las Técnicas Termo Analíticas son ampliamente utilizadas. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material.

Las condiciones de fabricación de un producto, así como su historia acumulada y tratamientos térmicos, son factores decisivos en las propiedades finales del material, por lo que las técnicas Termo Analíticas son imprescindibles para el control del proceso de fabricación y uso de un material.

De entre el amplio conjunto de técnicas Termo Analíticas que existen (Termogravimetría (TGA), Análisis Dinamomecánico (DMA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)...) han sido las técnicas de DSC y DMA las empleadas para la caracterización del Polipropileno de Alto Impacto con y sin refuerzo de talco que se recoge en esta memoria de Trabajo Final de Grado.

Por otro lado, para obtener información sobre las características morfológicas se va a utilizar la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), ya que esta técnica ofrece imágenes de alta resolución, permitiendo un análisis detallado de las mismas.

#### 3.1. Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En este Trabajo Final de Grado se trabaja con materiales compuestos en los que parámetros como son: distribución, forma (relación aspecto) y dispersión del material de refuerzo en la matriz de polímero son determinantes en las propiedades finales del material. Es por esta razón, por la que un control de todos estos parámetros es crucial y representa uno de los objetivos para la preparación de materiales con propiedades a la carta.<sup>10</sup> La caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido es interesante cuando se trabaja con este tipo de materiales y presenta algunas ventajas frente a otras técnicas de caracterización, como por ejemplo rayos X, ya que las cantidades de muestra necesarias para realizar la caracterización son mucho más pequeñas (del orden de  $10^{-16}$  g) y nos proporciona información de áreas también más pequeñas (por debajo de 10 nm de diámetro en el Microscopio Electrónico de Barrido).

Es importante conocer que a pesar del carácter local de esta técnica la escala de resolución cambia dependiendo del microscopio utilizado. Para el estudio de la morfología de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto, cuya caracterización se recoge en este TFG (tamaño de partícula, forma, textura y detalles superficiales), se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL MODELO: JSM6300 (**Figura 3.1**).

---

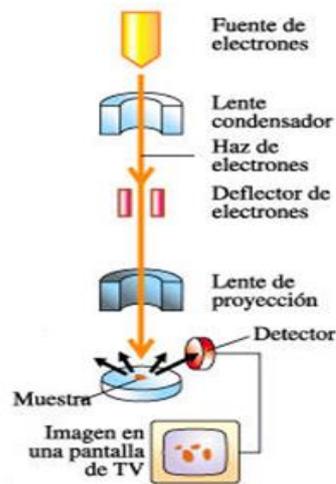
<sup>10</sup> Hull D., 1987, *Principles of Polymer Engineering*, Ed.Reverte, N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, Oxford Science Publications 1997.



**Figura 3.1:** Imagen de microscopio electrónico de barrido, JEOL MODELO: JSM6300, empleado

### 3.1.1. Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la **Figura 3.2** se muestran los componentes básicos de un Microscopio Electrónico de Barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra.



**Figura 3.2:** Esquema simplificado del modo de funcionamiento del microscopio de barrido electrónico (SEM)

En el Microscopio Electrónico de Barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadores y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía que son emitidos por cada punto de la superficie.

Las lentes en SEM se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, las dos grandes ventajas del Microscopio Electrónico de Barrido:

- El rango de ampliación.
- La profundidad de campo de la imagen: Gracias a esta ventaja las imágenes SEM son capaces de enfocar a la vez superficies que se encuentran a distintas alturas.

El detector encargado de contar el número de electrones secundarios (o retrodispersados) emite una señal que se usa para modular la intensidad del haz de electrones del monitor que es barrido sobre la pantalla del monitor a la vez que es barrida la muestra, de esta forma se crea la imagen.

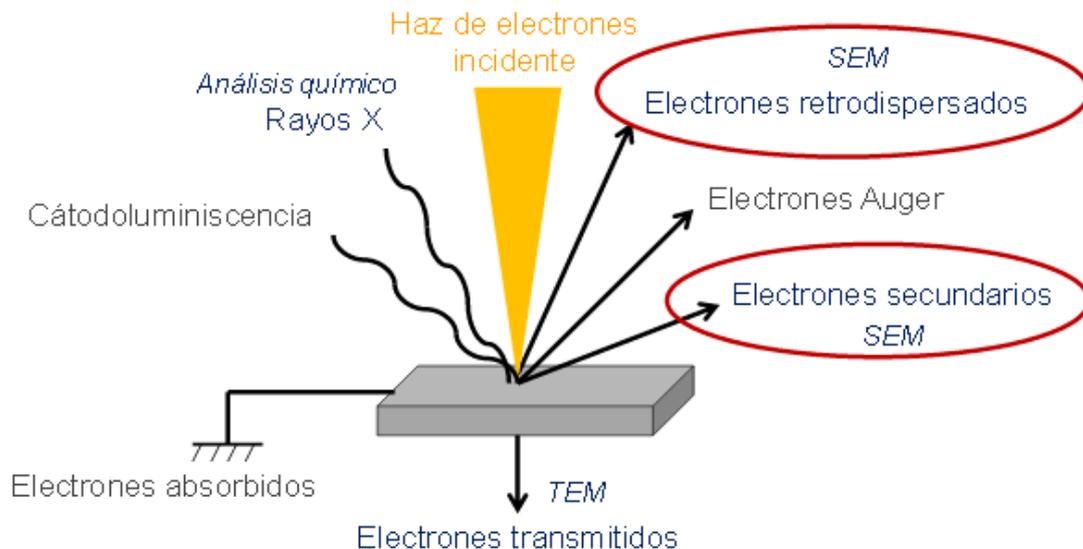
Es de destacar que dentro de los fenómenos que se producen en la muestra al impactar los electrones con esta en SEM, el más importante es el la emisión de electrones secundarios (con bajas energías), seguido de la emisión de electrones retrodispersados (con mayores energías).

Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones al ser de baja energía vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes de forma que solo pueden escapar del espécimen los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra.<sup>11</sup>

En la **Figura 3.3** se representa un esquema de las emisiones procedentes de la muestra una vez el haz ha incidido sobre esta. Hay casos en los que si la muestra es suficientemente delgada, una fracción de electrones incidentes conseguirá atravesarla, sin variar apenas su trayectoria y energía, dando lugar al haz transmitido. Parte de los electrones pueden ser dispersados hacia delante o hacia atrás, originando respectivamente el haz dispersado y el haz retrodispersado. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra, pues elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados.

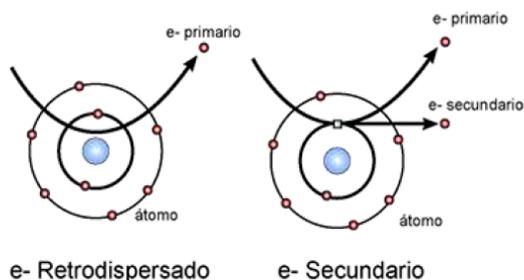
---

<sup>11</sup> Faraldos Marisol. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002. ISBN 8400080939.



**Figura 3.3:** Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra <sup>12</sup>

En la **Figura 3.4** se pueden apreciar los efectos básicos que existen cuando los electrones chocan con la materia: El electrón retrodispersado es aquel que cambia su trayectoria al atravesar un átomo, mientras que el electrón secundario es aquel que surge del átomo al colisionar con él un electrón primario, que a su vez es retrodispersado.



**Figura 3. 4:** Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia.

<sup>12</sup> Página web interacción electrones con la muestra en SEM: <http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf>

### 3.1.2. *Procedimiento experimental. Preparación de las muestras*

Una de las grandes ventajas de esta técnica es el hecho de que muchas especies pueden ser examinadas sin apenas preparación. El espesor de la muestra no es algo a considerar en este caso por lo que, el tamaño viene delimitado únicamente por el del portamuestras.

Varios trozos de la muestra se pegaron en un pedestal metálico, de cobre, con una cinta adhesiva conductora de doble capa, que sujeta firmemente a ésta (**Figura 3.5**). De esta manera se logran dos objetivos:

- Fijar la muestra al soporte.
- Establecer un contacto conductor de electricidad entre el soporte y la muestra.

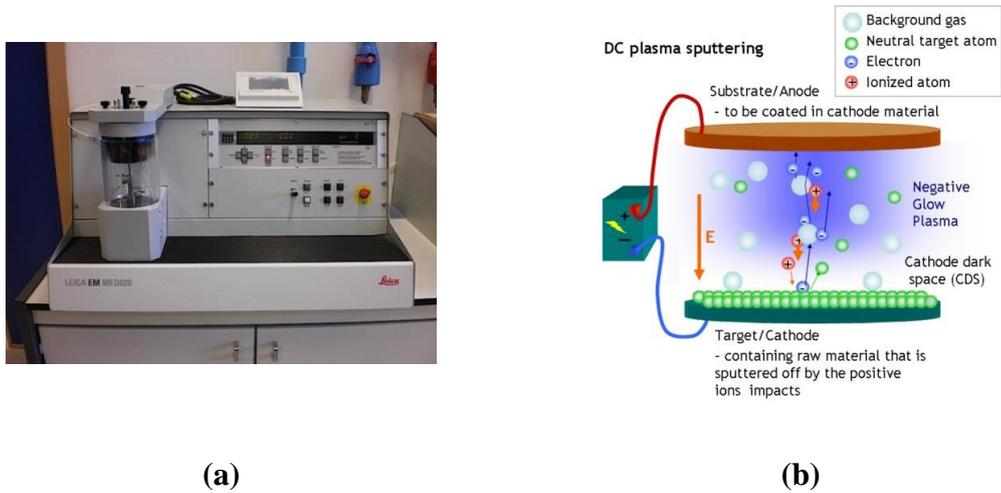


**Figura 3.5:** *Portas de cobre que sirven de soporte de las muestras para análisis mediante SEM*

Como consecuencia de la irradiación con el haz, si la conductividad eléctrica de la muestra es pequeña, ésta puede cargarse con la consiguiente disminución de claridad y de resolución de la imagen.

Para reducir este efecto no deseado, las muestras fueron recubiertas con una película conductora, que facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico. La metalización consiste en cubrir la muestra con un metal conductor como el Au, el Pd o el Pt, y se realiza en vacío en un metalizador (**Figura 3.6a**).

En este TFG se recubrió con oro. En la metalización, la cámara de metalización está provista de dos placas polarizadas enfrentadas, un ánodo donde se encuentra la muestra a metalizar y un cátodo donde se encuentra la placa del metal (Au, Pd o Pt) que desprenderá los átomos de recubrimiento, también la cámara se encuentra rellena de un gas inerte (Ar). Al provocar una diferencia de potencial entre los polos de la placa los electrones chocan con los átomos del gas inerte que choca contra la placa de metal desprendiendo los átomos de metal que son atraídos hacia la muestra, provocando que esta quede cubierta (**Figura 3.6b**).



**Figura 3.6:** (a) Imagen del metalizador empleado para sombrear las muestras con oro (LEICA MICROSYSTEMS: BAL-TEC SCD-005) y (b) esquema simplificado proceso de metalización

### 3.1.3. Análisis por Dispersión de Energía de Rayo X (EDX)

El análisis por Dispersión de Energías de Rayos X (EDX) unido a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una herramienta analítica de gran importancia en el estudio de los materiales.

El microscopio electrónico empleado (JEOL MODELO: JSM6300) dispone de un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) con el cual es posible realizar microanálisis.

En esta técnica, una vez la muestra es irradiada con el haz de electrones de elevada energía emite una radiación X que es característica de los elementos que constituyen dicha muestra. Un detector (en este TFG silicio) recoge la radiación procedente de la muestra durante un tiempo determinado y la procesa. Una vez han sido recogidas las señales se lleva a cabo la integración de las mismas asignándolas a diferentes elementos.

Este análisis puede presentar algunos problemas que afectan a la exactitud de los datos, que son los siguientes:

- Incrementación de la intensidad de un elemento debido a la fluorescencia de una línea de otro elemento.<sup>13</sup>
- Variación en los datos de forma significativa a causa de la orientación del haz de electrones con respecto a la muestra en estudio.
- Proximidad de las líneas de emisión de interés dificultando su resultancia completa por el detecto de rayos X.

Gracias a esta emisión de rayos X característicos que aparecen cuando un haz de electrones incide sobre una muestra se puede analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores. Por esta ventaja, el análisis de microscopía electrónica se ha convertido en una técnica imprescindible para la caracterización de materiales sólidos.

La medida de la longitud de onda es muy importante en el espectro de rayos X ya que permite realizar un análisis cualitativo determinando los elementos que están presentes en la muestra.

Los únicos requisitos que deben cumplir las muestras son dos:

- Ser sólidas
- Superficialmente conductoras de la electricidad.

En las muestras el sombreado se realizó con oro, tal y como se ha indicado anteriormente, sin embargo, las líneas correspondientes a este metal, que aparecen en los registros del presente TFG, no interfieren en los análisis.

---

<sup>13</sup> Cheetham A.K., Skarnulis A.J., Thomas D.M., IbeK., 1984, *Quantitative light element analysis by analytical electron microscopy*, J. Chem. Soc. Chem. Commun 1603-1604.

### 3.2. Análisis Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido, también conocida como DSC, es la más versátil de todas las técnicas de análisis térmico, ya que, es capaz de: identificar cualitativa y cuantitativamente los materiales, estudiar la degradación, estudiar los procesos térmicos previos acumulados por el material...

La calorimetría diferencial de barrido, permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica. Esta técnica trabaja en un intervalo de temperaturas que puede llegar hasta los 600 °C, precisamente la familia de los polímeros presenta todas sus transiciones térmicas (variaciones entálpicas) en este intervalo. Por este motivo, el DSC se utiliza principalmente para la caracterización de estos materiales.<sup>14</sup>

#### 3.2.1. Fundamentos de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El funcionamiento de los equipos DSC se basa en la medida de la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra (M) y la referencia (R) a la misma temperatura.<sup>15.1</sup>

El equipo consta de dos compartimentos: En el primero de ellos se colocará una muestra del material que se desea caracterizar y en el otro un material inerte (no sufre cambios al aumentar o disminuir la temperatura, por ejemplo aire). Cada compartimento contiene un termopar de alta sensibilidad y una resistencia de calentamiento. Estas resistencias se utilizan para mantener ambas celdas a la temperatura programada ( $T_p$ ).

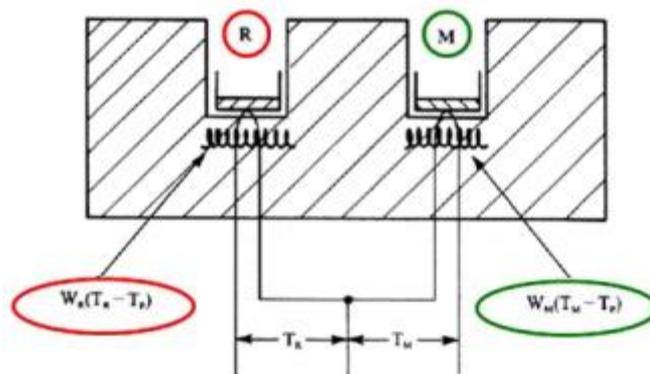
Al producirse cambios en la temperatura, ya que esta se irá aumentando o disminuyendo a una velocidad dada, la muestra a caracterizar sufrirá una serie de cambios exotérmicos o endotérmicos variando de distinta manera la temperatura en el compartimento de la muestra que en el del inerte. Así, todos los equipos de DSC se basan en lo mismo: energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura programada.

Las temperaturas instantáneas de cada célula, para la célula de la muestra,  $T_M$ , y para la célula de la referencia,  $T_R$ , se miden mediante el termopar y se comparan continuamente con la temperatura programada,  $T_p$ , de tal forma que la energía suministrada por el sistema a cada célula es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

---

<sup>14</sup> Craig D. Q. M, Reading M, 2007, *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*, CRC Press, Boca Raton.

<sup>15.1</sup> Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.



**Figura 3. 7:** Esquema representativo del fundamento de medida del DSC <sup>15.2</sup>

$$E_M = W_M \cdot (T_M - T_P)$$

**Ecuación 3.1**

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_P)$$

**Ecuación 3.2**

Siendo:

- $E_M$  y  $E_R$ : Las energías eléctricas suministradas por las resistencias correspondientes a la muestra y referencia, respectivamente.
- $W_M$  y  $W_R$ : Las constantes del sistema que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica.

La diferencia entre estas dos energías es la cantidad que se representa en función de la temperatura en el gráfico obtenido al realizar el DSC, denominado termograma.



**Figura 3.8:** Imagen del Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments empleado

<sup>15.2</sup> Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.

Aunque los principios básicos en los que se basa esta técnica son muy sencillos, existen muchas variables que deben tenerse siempre muy presentes y que, muchas veces, son difíciles de controlar como por ejemplo:

- De tipo de instrumental: Velocidad de calentamiento, geometría de las células y tipo de sensor de temperatura.
- Características de la muestra: Tamaño de la muestra, grado de división de la muestra, empaquetamiento, control atmósfera ambiente y tratamiento previo.

### 3.2.2. *Procedimiento experimental*

En el laboratorio del departamento de termodinámica el procedimiento experimental que se llevó a cabo para realizar el DSC con el equipo DSC Q-20 TA-Instruments fue el siguiente:

#### 1. Pesada de la muestra:

- Se tara en la balanza una placa petri con la cápsula de aluminio con una capacidad entre 10-50  $\mu$ L, donde se va a introducir la muestra posteriormente.
- Las muestras proporcionadas por LyondellBasell son placas de 14.3 cm de ancho, 20.5 cm de largo y 0.35 cm de grosor, con lo cual se necesita extraer muestras más pequeñas. Para ello se raspan los bloques y se extraen virutas.
- Con unas pinzas se traslada los trozos de muestra a la cápsula que se encuentra encima de la placa petri en la balanza, hasta que en la balanza marque que hay un total de muestra de unos 5 miligramos aproximadamente. Además, se intenta que la muestra abarque la mayor superficie de contacto posible entre la muestra y el foco calefactor, de modo que el calor se distribuya por la muestra de manera rápida y homogénea.
- Se coloca la tapa de la cápsula.
- Se sellan las cápsulas con una tapa de aluminio mediante una prensa para impedir que por problema de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo.

#### 2. Colocación de la muestra en el equipo de DSC:

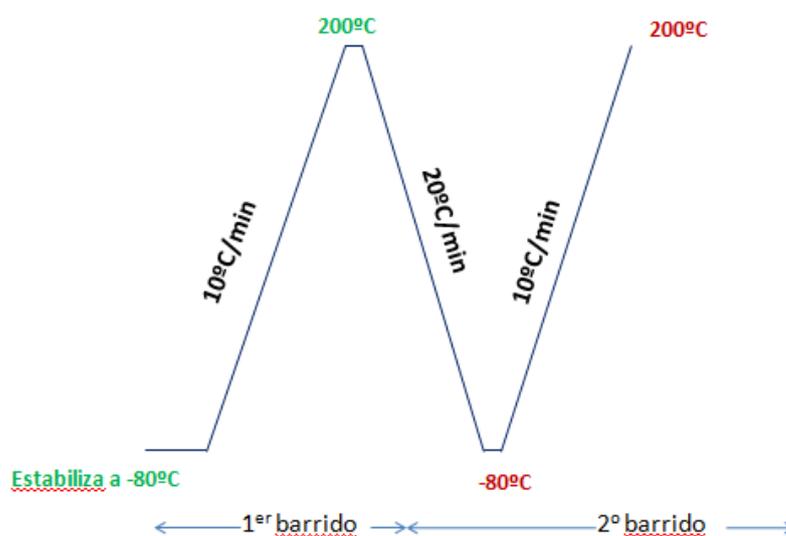
- Se coloca la cápsula prensada que contiene la muestra en el DSC, para ello se retiran las tres tapas que contiene el equipo y se introduce la cápsula en el lugar indicado.
- Una vez introducida se cierran las tres tapas y comienzan a realizar los barridos.



**Figura 3.9:** Imágenes de ubicación de ambas cápsulas (referencia/muestra) en el DSC Q-20 TA-Instruments empleado

El DSC Q-20 TA-Instruments dispone de un software que permite fijar un programa específico de temperaturas. En nuestro caso, se realizaron dos barridos, tal como se refleja en la **Figura 3.10**:

- **Primer barrido:** Consiste en la estabilización de la muestra a  $-80^{\circ}\text{C}$  y posterior aumento de la temperatura hasta alcanzar los  $200^{\circ}\text{C}$  a una velocidad constante de  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .
- **Segundo barrido:** Consiste en un barrido de enfriamiento desde  $200^{\circ}\text{C}$  hasta  $-80^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y posterior calentamiento desde  $-80^{\circ}\text{C}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.10:** Esquema de la programación de medidas llevadas a cabo

### 3.2.3. *Transiciones térmicas en polímeros semicristalinos*

El polipropileno es un polímero semicristalino. Los polímeros semicristalinos son aquellos cuyas fases sólidas son parcialmente amorfas y parcialmente cristalinas:

- Fase amorfa: Porción de material en la cual las moléculas están orientadas al azar en el espacio. Moléculas desordenadas.
- Fase cristalina: Porción de material en la cual las moléculas están ordenadas regularmente en estructuras bien definidas. Generalmente la fase cristalina convive con la fase amorfa, dando lugar a materiales poliméricos semicristalinos.

Las principales transiciones térmicas que puede sufrir un polímero semicristalino al variar la temperatura que provoca flujos de calor son las siguientes:

- Transición vítrea: Cambio estructural que ocurre en la parte amorfa del material al calentar en el cual pasa de estado vítreo a estado no vítreo, o lo que es lo mismo, de estar las moléculas estáticas a estar en movimiento.
- Fusión: Proceso por el cual las cadenas moleculares pasan de estar ordenadas a desordenadas, o lo que es lo mismo, de estado cristalino a amorfo. Los cristales se deshacen rompiéndose, consumiendo energía del exterior, tratándose, por tanto, de un proceso endotérmico.
- Cristalización: Al contrario que en la fusión en este proceso las cadenas moleculares pasan de estar desordenadas a ordenadas, formándose los cristales y liberando energía al medio en el que se encuentra la muestra, tratándose, por tanto, de un proceso exotérmico.

### 3.3. Análisis Dinamomecánico (DMA)

Otra de las técnicas de caracterización que se va a emplear en este TFG es el Análisis Dinamomecánico (DMA). Este tipo de análisis es más sensible que el DSC en parámetros estructurales como: el peso molecular, la cristalinidad, el porcentaje de entrecruzante, etc. y permite obtener información de la respuesta mecánica del material en un amplio rango de temperaturas y frecuencias.<sup>15.3</sup>

Dada la importancia que tiene el comportamiento mecánico en las prestaciones técnicas de los materiales plásticos, es necesario conocer cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas en función de la temperatura. En este sentido, uno de los factores que más influye en la elección de una material para una aplicación técnica es su comportamiento en servicio a temperaturas intermedias o picos de temperaturas. Así, las propiedades mecánicas de un plástico se ven fuertemente influenciadas por la temperatura, que incide en una disminución de la rigidez del material y un incremento de su flujo viscoso. Ello es debido a que los plásticos presentan un comportamiento viscoelástico.

#### 3.3.1. Fundamentos del Análisis Dinamomecánico (DMA)

En la **Figura 3.11** se muestra una imagen del equipo de Análisis Dinamomecánico, DMA Q-800 de TA Instruments, que se encuentra en el laboratorio del Departamento de Termodinámica y con el que se realizó la caracterización para los diferentes materiales.



**Figura 3.11:** *Equipo de Análisis Dinamomecánico. DMA Q-800 de TA Instruments*

<sup>15.3</sup> Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.

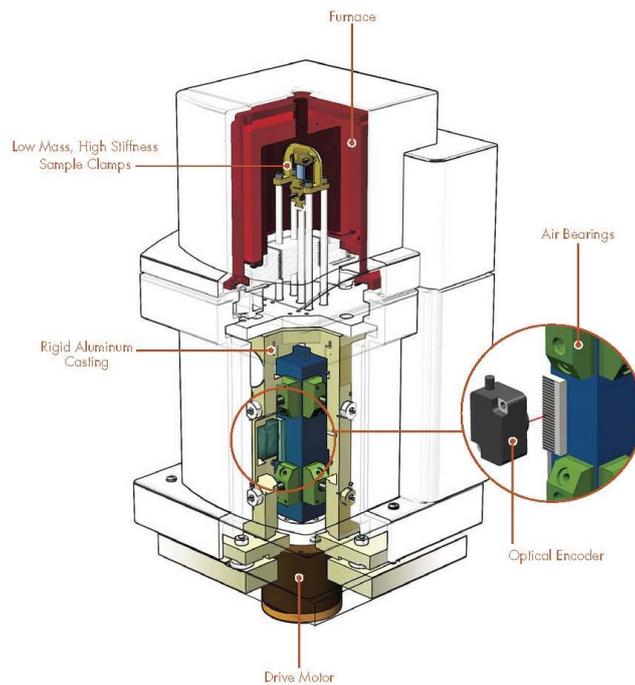
En la **Tabla 3.1** se recogen las características técnicas del equipo DMA Q-800 empleado para la caracterización de las muestras. Y en la **Figura 3.12** se muestran los diferentes componentes del analizador dinamomecánico empleado:

- Un motor magnético, que asegura un control preciso de la fuerza aplicada.
- Un sistema de desplazamiento del vástago central, que esta propulsado por aire. De esa forma se evita el contacto físico y genera un movimiento del vástago libre de fricción, esto se traduce en una mayor sensibilidad.
- Un sensor óptico para la medida de la deformación.
- Un horno con un sensor de control de la temperatura.

**Tabla 3.1:** Especificaciones técnicas del Analizador Dinamomecánico DMA Q-800 <sup>16.1</sup>

PARÁMETROS	VALORES
Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0.0001 N
Resolución de Fuerza	0.00001 N
Resolución de Deformación	1 nm
Rango de Módulo	$10^3$ a $10^{12}$ Pa
Precisión de Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad de tangente	0.0001
Resolución de tangente	0.00001
Rango de Frecuencias	0.01 a 200 Hz
Rango de Deformación Dinámica	$\pm 0.5$ a $10000\mu\text{m}$
Rango de Temperatura	-150 a 600 °C
Ritmo de Calentamiento	0.1 a 20 °C/min
Ritmo de Enfriamiento	0.1 a 20 °C/min
Estabilidad Isotérmica	$\pm 0.1$ °C

<sup>16.1</sup> Página web TA Instruments: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=25&n=1&siteid=11>



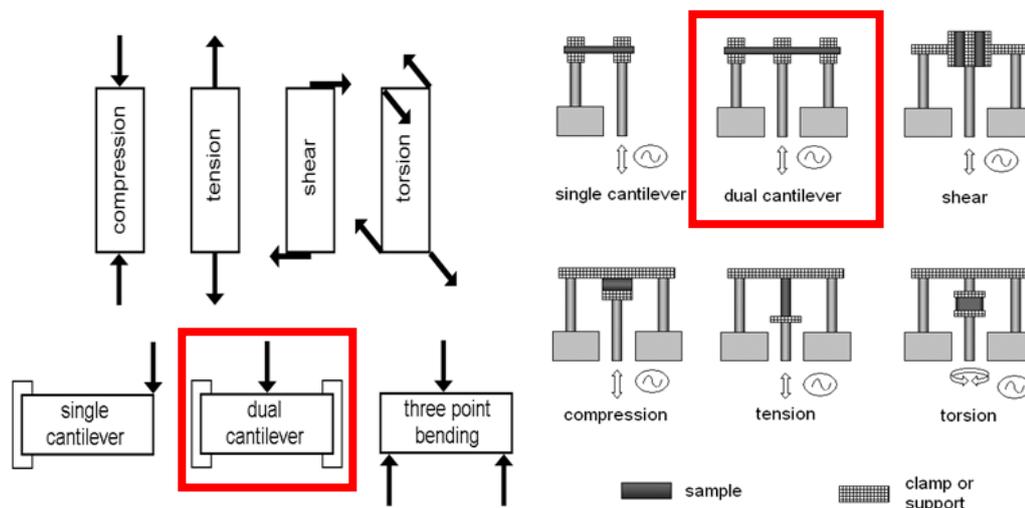
**Figura 3. 12:** *Detalle de las diferentes partes del analizador DMA Q-800*<sup>16.2</sup>

Entre los parámetros presentes en la **Tabla 3.1** cabe resaltar una fuerza máxima 18N, una precisión de  $\pm 1\%$  en el módulo y un rango de temperaturas de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aunque para la caracterización que se realizó en este Trabajo Final de Grado se trabajó entre temperatura ambiente y  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La **Figura 3.13** recoge un esquema de los diferentes tipos de ensayo que se pueden llevar a cabo con el analizador DMA Q-800. En la parte de la izquierda podemos observar las fuerzas a las que se puede someter a la muestra, y a la parte derecha las mordazas que se utilizarían en cada caso. Como vemos se puede realizar ensayos de compresión, tensión, cizalla, etc.

En este Trabajo, para el análisis de las muestras se ha utilizado el ensayo de viga voladiza doble conocido como dual cantiléver (en inglés), con vigas engastadas con 35 mm entre los apoyos (**Figura 3.13**). Este tipo de ensayo es ideal para muestras de termoplásticos.

<sup>16.2</sup> Página web TA Instruments: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=25&n=1&siteid=11>



**Figura 3.13:** (a) Fuerzas aplicadas sobre las muestras. (b) Mordazas posibles del Equipo de Análisis Dinamomecánico (DMA) según la fuerza a la que quieras someter la muestra

15.4

### 3.3.2. Procedimiento experimental

Para realizar los ensayos del DMA en el laboratorio del departamento de termodinámica el procedimiento experimental que se llevó a cabo fue el siguiente:

#### 1. Dimensiones de las muestras:

Ambas muestras fueron recibidas de la empresa LyondellBasell en forma de planchas de dimensiones de 14.3 cm de ancho, 20.5 cm de largo y 0.35 cm de grosor. Para poder colocar las muestras en la mordaza fueron cortadas de tal forma que las probetas tuvieran la geometría adecuada, para ello se utilizó una sierra circular de disco. La longitud de las probetas venía marcada por los espacios que hay entre las sujeciones de las mordazas, los cuales serán siempre iguales. El resto de las dimensiones de la probeta no tendrán porqué ser exactamente las mismas (anchura y espesor).

En la figuras mostradas a continuación se observa cómo fueron recibidas las muestras (**Figura 3.14.a**) y como se cortaron para que tuvieran las dimensiones adecuadas para la mordaza del equipo de DMA (**Figura 3.14.b**).

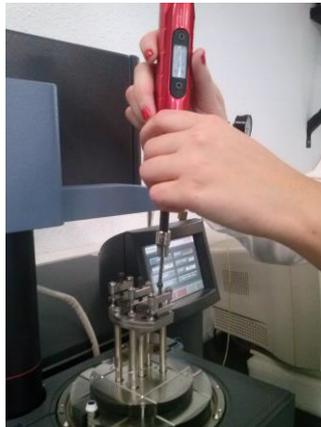
<sup>15.4</sup> Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.



**Figura 3.14:** (a) *Muestras recibidas de la empresa LyondellBasell.* (b) *Muestras cortadas con dimensiones adecuadas para las medidas del DMA.*

## 2. Colocación de la muestra en la mordaza:

Las probetas fueron colocadas en la mordaza con una fuerza de sujeción idéntica para todas ellas. En este Trabajo Final de Grado las muestras fueron sujetadas con un torque de 9 libras por pulgada, para realizar la misma sujeción se utilizó una llave dinamométrica digital indicadora del torque para asegurar un correcto ajuste de la tuerca y una disposición perpendicular al eje del tornillo. En la **Figura 3.15** se muestra una imagen del instrumental y procedimiento con el que se realizó dicha sujeción.



**Figura 3.15:** *Imagen procedimiento de colocación de la muestra en el DMA*

En el Análisis Dinamomecánico se puede trabajar con diferentes condiciones. En este Trabajo dichos parámetros constantes que fueron introducidos en el software del equipo para la realización de los ensayos fueron los siguientes:

- Tiempo de estabilización de la temperatura: 3 min.
- Rango de temperaturas: 25 – 150 °C.
- Frecuencias: (1 Hz) y (0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz).
- Coeficiente de Poisson: 0.4
- Muestras analizadas: Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo y reforzado con un 12% en talco.

### 3.3.3. Muestras analizadas por DMA

Las muestras ensayadas mediante el DMA se dividen en:

- a) Muestras sin acondicionamiento. Se llevaron a cabo ensayos sobre las muestras analizadas previamente por SEM y DSC, con objeto de analizar el efecto del refuerzo de talco en las propiedades mecánicas de las muestras de Polipropileno de Alto Impacto.
- b) Además, con objeto de llevar a cabo un análisis de la resistencia al agua y a detergentes de los materiales bajo estudio, las muestras fueron sometidas a dos tipos de acondicionamientos:
  - b.1 Muestras con acondicionamiento con agua en un horno a 95°C durante 20 y 40 días.
  - b.2 Muestras con acondicionamiento con solución detergente en un horno a 95°C durante 20 y 40 días.

El acondicionamiento se realiza para observar cómo cambian las propiedades mecánicas del material cuando entran en contacto con algún agente químico. Este tipo de análisis es muy interesante ya que las sustancias de acondicionamiento pueden atacar la interfase matriz/refuerzo, resultando una mayor fragilidad del material y una pérdida de propiedades mecánicas.

Los acondicionamientos a los que han sido sometido las muestras consisten en:

- Test de resistencia al agua: Acondicionamiento de 20 y 40 días en agua a 95°C. Se introducen las probetas en un recipiente con agua y este se deja en una estufa a 95°C. Posteriormente, transcurridos los 20 días se extraen las primeras muestras y se analiza en el DMA. Finalmente, a los 40 días, se sacan las últimas muestras de la estufa y se ensayan en el DMA.
- Test de resistencia a detergente: Acondicionamiento de 20 y 40 días en una disolución acuosa de detergente sin fosfato al 5% en peso a 95°C.

Para llevar a cabo el acondicionamiento en detergente de nuestras muestras se preparó un litro de disolución de detergente al 5% peso de la siguiente manera:

1. Primero se realizó el cálculo de la cantidad necesaria de detergente para que la disolución poseyera un 5% en peso.

$$1 \text{ L} \cdot 0.05 = 0.05 \text{ L de jabón}$$

### Ecuación 3. 3

$$0.05 \text{ L de jabón} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ dm}^3} = 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

### Ecuación 3. 4

Con la densidad del jabón, que se tomó próxima a la del agua, se obtuvo la cantidad de jabón necesaria para que la disolución poseyera un 5% en peso:

$$\rho_{\text{jabón}} \approx 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$0.05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0.05 \text{ kg} = 50 \text{ g}$$

### Ecuación 3. 5

2. Una vez realizado el cálculo se pesó la cantidad obtenida en la balanza y se introdujo dicha cantidad en un matraz de un litro, se aforó con agua y se agitó para homogeneizar. En la **Figura 3.16** se observa una imagen del matraz una vez preparada la disolución.



**Figura 3.16:** Botella del jabón empleado para el test de resistencia y matraz con la disolución de detergente al 5% en peso

Este tipo de test de resistencia química, que está estandarizado, requiere de la medida de las propiedades mecánicas después de 20 y 40 días de acondicionamiento. Con objeto de poder establecer comparaciones con las muestras sin acondicionar, los parámetros de los ensayos de DMA de todas las muestras analizadas fueron idénticos.

En la **Figura 3.17** se observa las probetas en los viales que estuvieron durante 20 y 40 días en agua y una disolución detergente al 0.5% en la estufa del laboratorio de Termodinámica a 95 °C.



**Figura 3.17:** *Probetas en los viales con agua y disolución de detergente dentro de la estufa*

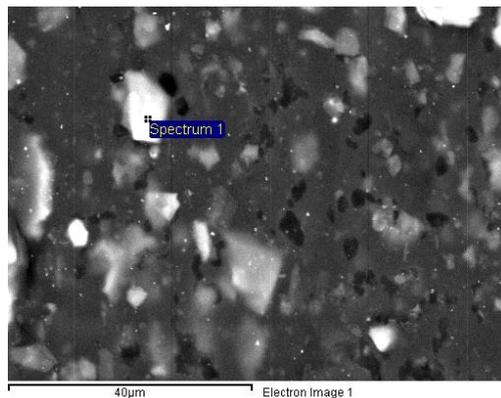
El objetivo de estos test de acondicionamiento es el análisis de los cambios en las propiedades mecánicas después de someter las muestras a diferentes medios a los que pueden verse expuestos en su uso. Se trata de determinar si la exposición de los materiales a dichos medios durante diferentes tiempos puede llevar consigo una reducción de las propiedades mecánicas de las muestras y por tanto a una reducción de sus prestaciones. Para realizar dicho análisis se hizo el análisis Dinamomecánico tanto de las muestras sometidas a acondicionamiento como las que no fueron sometidas a este.

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se mostraran los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización empleadas en este Trabajo Final de Grado, su interpretación y discusión.

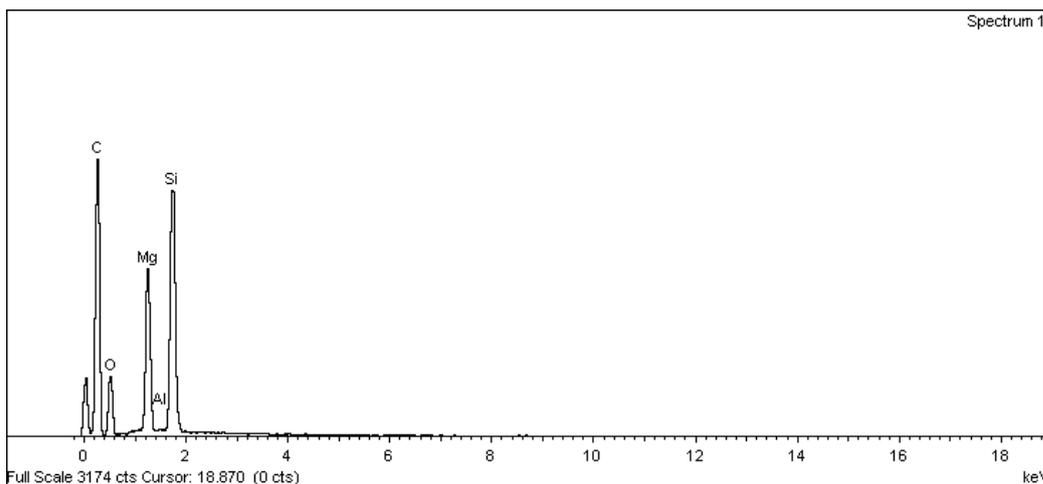
### 4.1. Análisis morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el propósito de analizar la morfología de la muestra del material compuesto (tamaño, forma y distribución de las partículas de refuerzo) se tomaron varios trozos de muestra que fueron colocados en los portas de cobre, tal como se describió en el capítulo anterior. En la **Figura 4.1** se muestra una micrografía tomada sobre la muestra de Polipropileno de Alto Impacto con un 12% de talco. Como se puede observar en la **Figura 4.1**, existe una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo sobre la matriz de polipropileno. El tamaño medio de partícula es 8  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.1:** *Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 12% de refuerzo de talco*

En la **Figura 4.2** se recoge el análisis de EDX llevado a cabo sobre la muestra de Polipropileno de Alto Impacto con un 12% en talco. En esta figura se observa señales correspondientes al Mg, Si y al Au. Las señales de Mg y Si están asociadas al refuerzo de talco, mientras que la señal de Au aparece como consecuencia de que las muestras fueron sombreadas con oro. El análisis obtenido por integración de las señales se recoge en la **Tabla 4.1**.



**Figura 4.2:** Espectro EDX correspondiente a la muestra de PP de Alto Impacto con un 12% de talco

**Tabla 4.1:** Análisis EDX correspondiente a la muestra de Polipropileno de Alto Impacto con un 12% en talco

Element	Weight %	Atomic %
C K	67.27	76.54
O K	19.36	16.54
Mg K	5.48	3.08
Al K	0.04	0.02
Si K	7.85	3.82
Totals	100.00	

#### 4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A partir de los termogramas obtenidos en cada uno de los ensayos de DSC realizados con el equipo del laboratorio del departamento de Termodinámica mostrado en la **Figura 3.8**, se procedió al análisis de los mismos mediante el programa de ordenador TA Universal Analysis. Los resultados obtenidos de dicho análisis se describen y discuten a continuación.

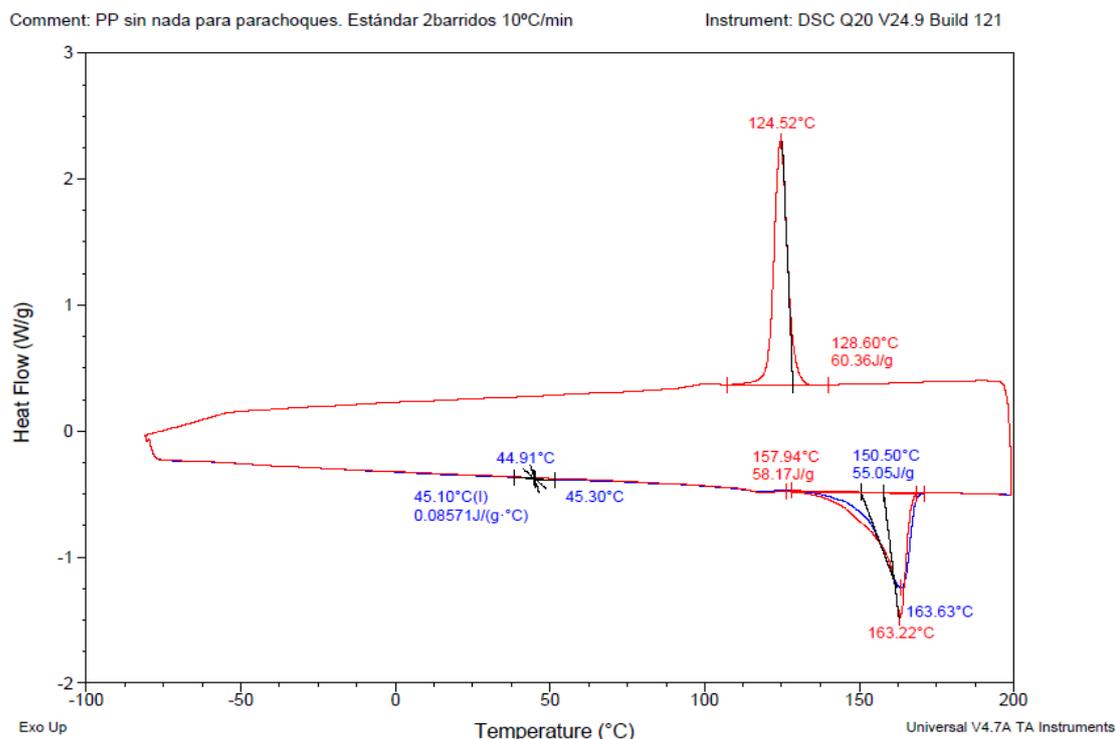
En la **Tabla 4.2** se recogen las masas de las muestras que fueron pesadas antes de ser introducidas en el DSC para realizar el análisis.

**Tabla 4.2:** Masa de las muestras que se introdujeron en el DSC

Muestra	%refuerzo (talco)	Masa (mg)
PP 0% talco	0	5.00
PP12% talco	12	7.90

En primer lugar, se va a realizar la interpretación de los resultados obtenidos en la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo, posteriormente se procederá a la interpretación de los resultados obtenidos en la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco y finalmente se hará una comparación entre ambas muestras y se discutirán los resultados obtenidos. **DSC. Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo**

El termograma obtenido del ensayo de DSC llevado a cabo sobre la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo se muestra en la **Figura 4.3**. En dicho termograma el primer barrido y su análisis aparecen en color azul y el segundo barrido y su análisis en color rojo.



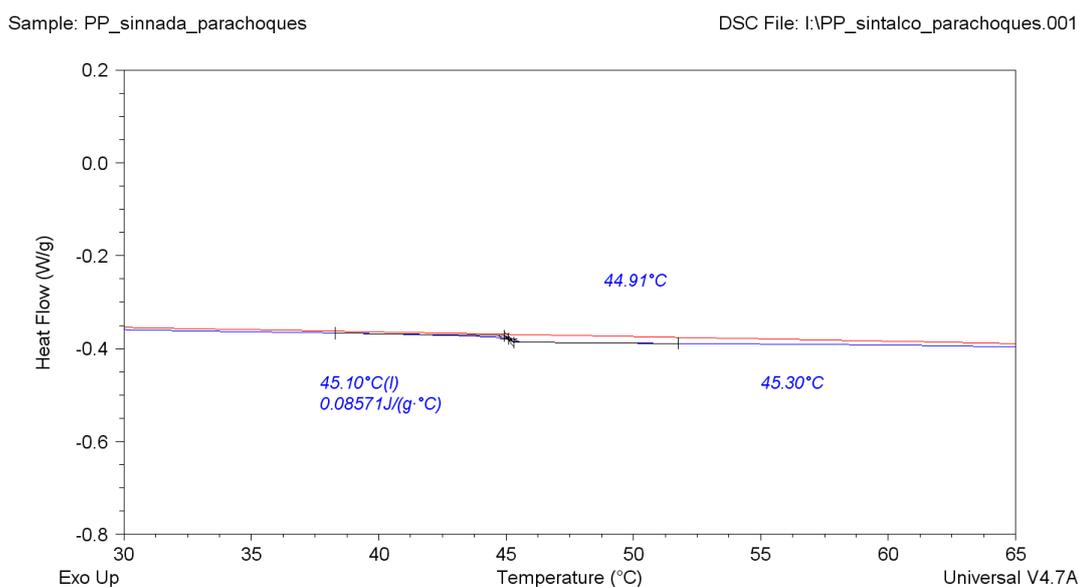
**Figura 4.3:** Termograma de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo

Como se mencionó anteriormente, en el Capítulo 3 del presente TFG, en el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido se han programados dos barridos:

- Barrido de calentamiento (curva de color azul), desde  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para borrar la historia térmica acumulada.  
La historia térmica acumulada es conveniente eliminarla ya que, en ocasiones puede enmascarar las transiciones propias de un material y además, está relacionada con las condiciones de uso y procesado del material.
- Barrido de enfriamiento (curva de color rojo), desde  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y después nuevamente calentamiento desde  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
Al volver a calentar se podrán observar las diferencias entre el primer calentamiento y el segundo y sacar conclusiones al respecto.

Si se observa a grandes rasgos el termograma de la **Figura 4.3** se aprecia un proceso en torno a 50 °C cuya naturaleza se explicará posteriormente, dos procesos de fusión, uno para cada barrido, aproximadamente a 163 °C y un proceso de cristalización alrededor de 120 °C.

Seguidamente se procederá a analizar cada uno de los procesos por separado. Para ello, en la **Figura 4.4** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.3**, en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 65°C.



**Figura 4.4:** Termograma del proceso de pre-fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo

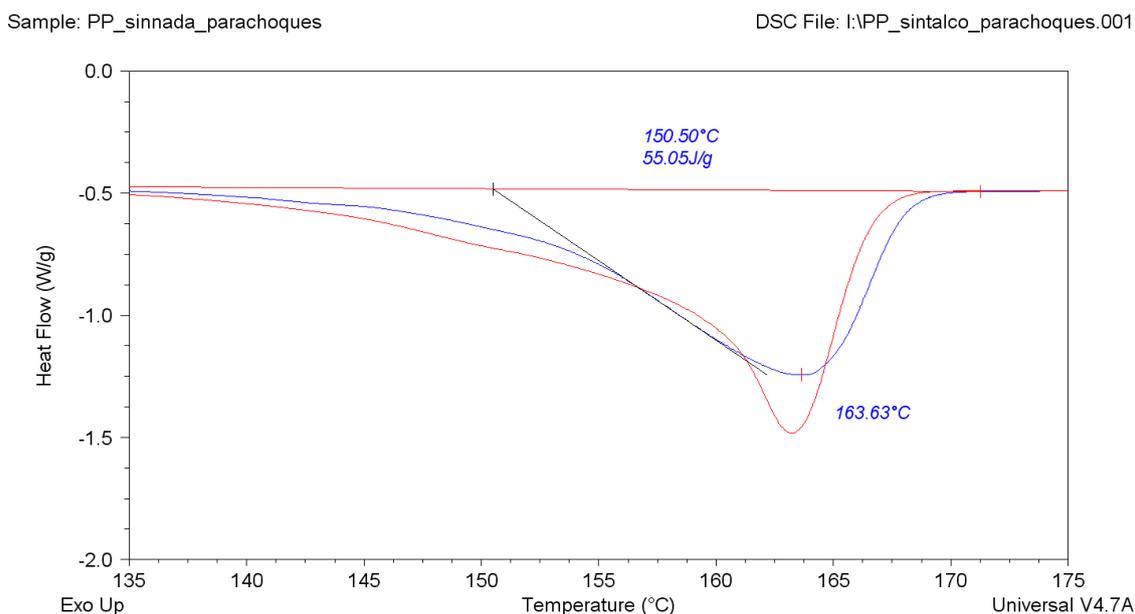
En la **Figura 4.4** se observa un proceso que inicialmente se pensaba que correspondía a un proceso de transición vítrea. Sin embargo, de acuerdo con la bibliografía consultada, la transición vítrea del polipropileno es cercana a -10°C.<sup>15.5</sup>

Además, se realizó un ensayo de calorimetría diferencial de barrido modulado, deduciéndose a partir de los resultados igualmente que no es un proceso de transición vítrea. Así, dicho proceso era visible tanto en el reversing como en el non-reversing. Si se tratara de un proceso de transición vítrea debería aparecer tan solo en el reversing.<sup>17.1</sup>

<sup>15.5</sup> Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.

<sup>17.1</sup> CAVEDA CEPAS, Susana. *Copolímeros y Terpolímeros de Polipropileno*. Dirigida por la Doctora M<sup>a</sup> Rosario Benavente Castro y el Doctor Rafael Van Grieken Salvador. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, 2012.

A continuación para analizar el proceso de fusión del primer barrido de calentamiento producido en la Calorimetría Diferencial de Barrido en la **Figura 4.5** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.3**, en el intervalo de temperaturas entre 135 °C y 175 °C.



**Figura 4.5:** Termograma del proceso de fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo

La temperatura de fusión obtenida en este primer barrido para la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo ha sido de 163.63 °C con un área normalizada de 55.05 J/g, a partir de estos valores experimentales y el valor teórico del área normalizada en el caso de que fuera polipropileno 100 % cristalino, que ha sido extraído de la literatura y tiene un valor de 177 J/g<sup>18.1</sup>, se procederá a calcular el porcentaje de cristalinidad que presenta este material en este primer barrido:

$$\%cristalinidad = \frac{\text{area normalizada}}{\text{valor teórico (100\% cristalino)}} = \frac{55.05 \cdot J/g}{177 \cdot J/g} \cdot 100 = 31.10\%$$

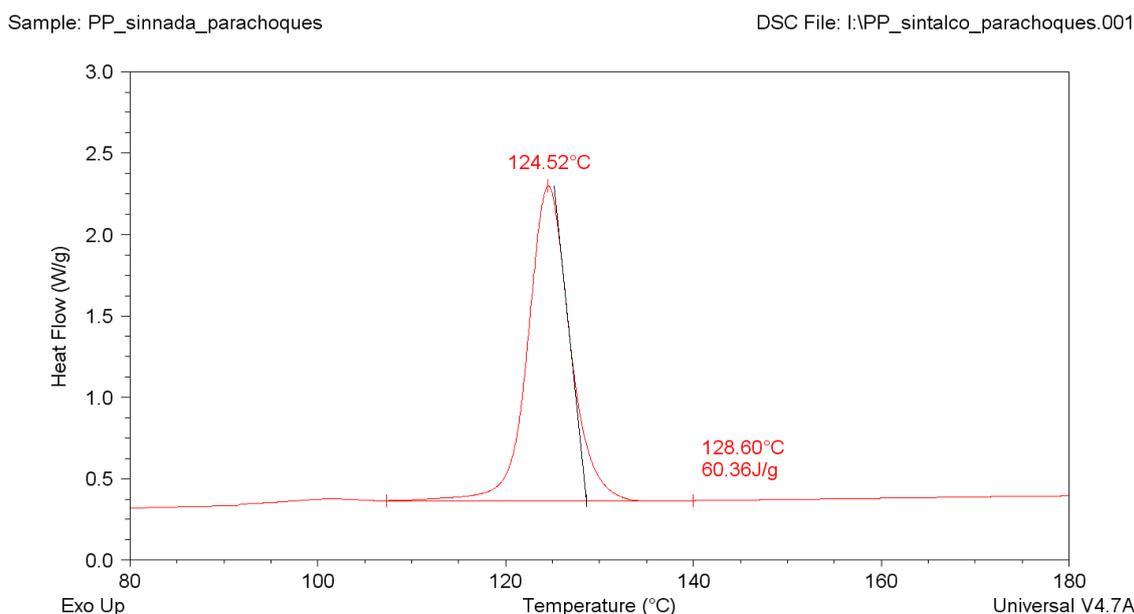
#### Ecuación 4. 1

Conocer el grado de cristalinidad es muy importante ya que aporta mucha información sobre el material, tanto a nivel de prestaciones mecánicas como a nivel de degradación o posibilidad de procesado o reciclado.

<sup>18.1</sup> J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, Polymer 40(5) 1219-1222, 1999

En este primer, barrido de calentamiento se ha obtenido mediante el cálculo un grado de cristalinidad de 31.10%.

Seguidamente, para analizar el proceso de cristalización del barrido de enfriamiento producido en la Calorimetría Diferencial de Barrido en la **Figura 4.6** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.3**, en el intervalo de temperaturas entre 80 °C y 180 °C.



**Figura 4. 6:** Termograma del proceso de cristalización del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo

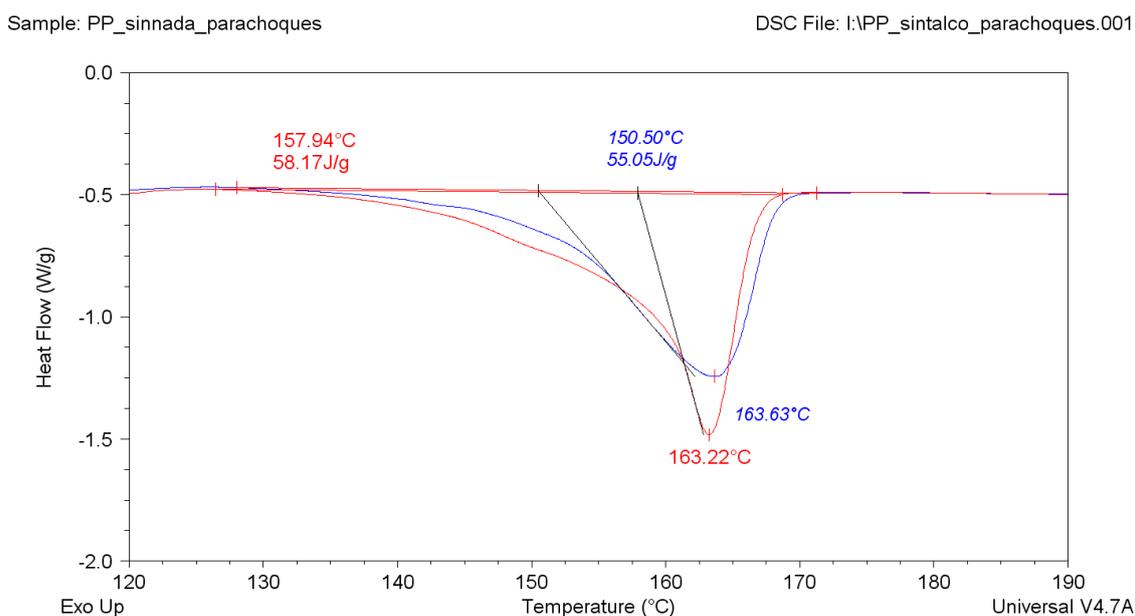
En este proceso es muy importante la velocidad con la que se enfría ya que el número de cristales y el tamaño de los mismos que se forman en dicho proceso dependen de esta de la siguiente manera:

- **Enfriamiento lento desde la fusión:** Proporciona a las cadenas del polímero más tiempo para orientarse y cristalizar, obteniéndose una mayor cristalinidad. Al realizar de nuevo el calentamiento del polímero se observará un pico de fusión mayor al obtenido en el primer calentamiento.
- **Enfriamiento rápido desde la fusión:** Proporciona a las cadenas del polímero menos tiempo para orientarse y cristalizar, obteniéndose una menor cristalinidad. Al re-calentar se observará un pico de fusión menor.

En este Trabajo Final de Grado la velocidad de enfriamiento fue de 20 °C/min tanto para la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo como para la reforzada un 12% en talco por lo que este parámetro no se va a tener en cuenta para realizar la interpretación de los resultados del proceso de cristalización.

Como se puede apreciar en la **Figura 4.6** la temperatura de cristalización que se ha obtenido en este proceso para la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo ha sido de 124.52 °C con un área normalizada de 60.36 J/g.

A continuación, para analizar el proceso de fusión del segundo barrido de calentamiento producido en la Calorimetría Diferencial de Barrido en la **Figura 4.7** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.3**, en el intervalo de temperaturas entre 120 °C y 190 °C.



**Figura 4.7:** Termograma del proceso de fusión del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo

De acuerdo con el termograma experimental obtenido, es de esperar que el grado de cristalinidad del pico de fusión que aparece en este segundo barrido sea mayor que el que aparece en el primer barrido de calentamiento. Para comprobarlo aplicaremos de nuevo la fórmula que aparece en la **Ecuación 4.1** expuesta anteriormente en el primer pico de fusión del DSC para esta primera muestra.

En este segundo barrido se ha obtenido una temperatura de fusión de 163.22 °C con un área normalizada de 58.17 J/g, a partir de estos datos experimentales y el valor teórico del área normalizada en el caso de que fuera polipropileno 100 % cristalino, que ha sido extraído de la literatura y tiene un valor de 177 J/g<sup>18.2</sup> se procederá a calcular el porcentaje de cristalinidad que presenta este material en este segundo barrido:

<sup>18.2</sup> J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, Polymer 40(5) 1219-1222, 1999

$$\% \text{cristalinidad} = \frac{\text{area normalizada}}{\text{valor teórico (100\% cristalino)}} = \frac{58.17 \cdot \text{J/g}}{177 \cdot \text{J/g}} \cdot 100 = 32.86\%$$

#### Ecuación 4. 2

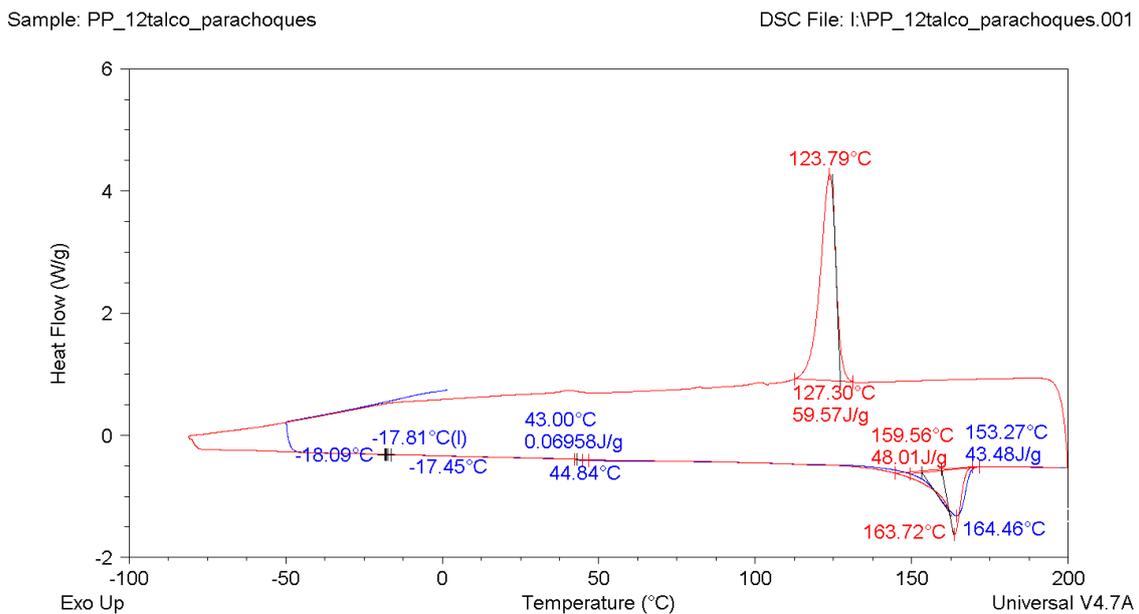
Comparando el porcentaje obtenido en este segundo barrido (32.86%) con el del primer barrido (31.10%) se observa que ha habido un incremento en el grado de cristalinidad.

Esto es debido a que después del primer barrido en el cual se han fundido todos los cristales de la muestra de PP inicial, en el segundo barrido al enfriar este vuelve a cristalizar y la fase cristalina es mayor que en la muestra original. En las condiciones del ensayo se han formado más cristales que los que se formaron en la preparación del material origen, por esta razón el grado de cristalinidad en el segundo barrido es más elevado.

#### 4.2.2. DSC. Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

En segundo lugar, se va a proceder a la interpretación de los resultados obtenidos en la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco.

El termograma obtenido del ensayo de DSC llevado a cabo sobre la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco se muestra en la **Figura 4.8**.



**Figura 4.8:** Termograma de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

De la misma manera, que en el análisis de la muestra de polipropileno de alto impacto sin refuerzo (Capítulo 4.2.1) en el termograma global se ha representado el primer barrido de calentamiento en color azul y un segundo barrido que consiste en un enfriamiento con un posterior calentamiento en color rojo.

A grandes rasgos en la **Figura 4.8** se observa un proceso de transición vítrea en torno a los  $-17.81\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dos procesos de fusión, uno para cada barrido, a  $164\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y un proceso de cristalización que aparece en el barrido de enfriamiento a  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Además, cabe mencionar que a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa una endoterma cuyo origen se explicará posteriormente con más detalle.

Primero de todo, se requiere señalar que, para esta muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco, cuando se introdujeron los datos en el Programa de ordenador TA Universal Analysis que se encuentra en los ordenadores del aula de informática del Departamento de Termodinámica se modificó la cantidad de masa de matriz, antes de comenzar a analizar los resultados. Al contener un 12% en talco, la masa de la muestra que pesamos en el laboratorio para introducirla al DSC y que se ha indicado su valor anteriormente en la **Tabla 4.2**, no solo corresponde a la masa del polímero si no que es la masa del polímero más la masa del talco. Si deseamos analizar las transiciones, al aumentar y disminuir la temperatura, que sufre el polímero a través de la diferencia entálpica recopilada en los termogramas experimentales debemos normalizar la masa de matriz polimérica que contienen nuestras mezclas.

Por ello al iniciar el programa TA Universal Analysis, cuando este te solicita la masa del polímero, como la muestra a estudiar contiene un 12% en talco, para obtener la masa del polímero se tuvo que multiplicar la masa total de la muestra ( $7.9\text{ mg}$  **Tabla 4.2**) por 0.88 que es la cantidad de polímero que contenía esta:

$$masa_{polimero} = masa_{total} \cdot 0.88 = 7.9\text{ mg} \cdot 0.88 = 6.952\text{ mg}$$

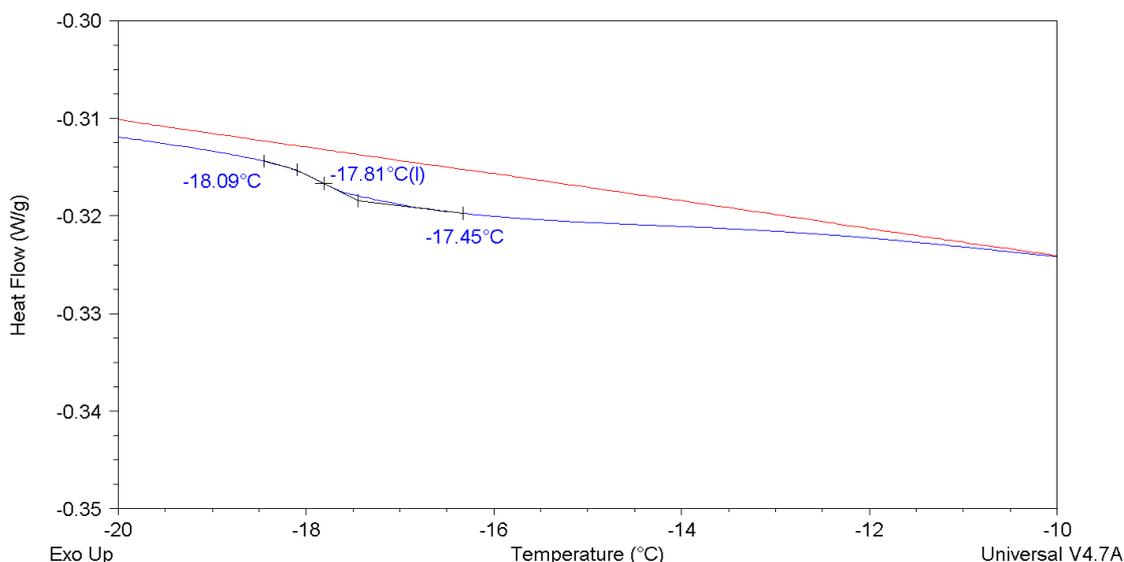
### Ecuación 4. 3

De tal forma que la muestra de Polipropileno de Alto Impacto con un 12% en talco contiene una masa de polímero de  $6.952\text{ mg}$ .

Seguidamente, de la misma manera que se ha seguido en el apartado anterior, se procederá a analizar cada uno de los procesos por separado. Así, en la **Figura 4.9** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.8**, en el intervalo de temperaturas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Sample: PP\_12talco\_parachoques

DSC File: I:\PP\_12talco\_parachoques.001



**Figura 4.9:** Termograma del proceso de transición vítrea del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

En la **Figura 4.9** se observa en color azul el proceso de transición vítrea producido en el primer barrido de calentamiento de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco.

Como se aprecia en dicha Figura se produce un salto de la línea base que podría estar asociado al proceso de transición vítrea del polipropileno o del copolímero polipropileno-polietileno ya que, como hemos mencionado anteriormente en el Capítulo 2 este tipo de polipropileno ha sido sintetizado a partir del polipropileno isotáctico y produciendo luego una copolimerización con el polietileno.

Para comprobar si es cierta esta teoría se ha consultado la literatura para ver cuáles son las temperaturas de transición vítrea teóricas correspondientes a este polímero y copolímero y de esta forma compararlas con la obtenida experimentalmente.

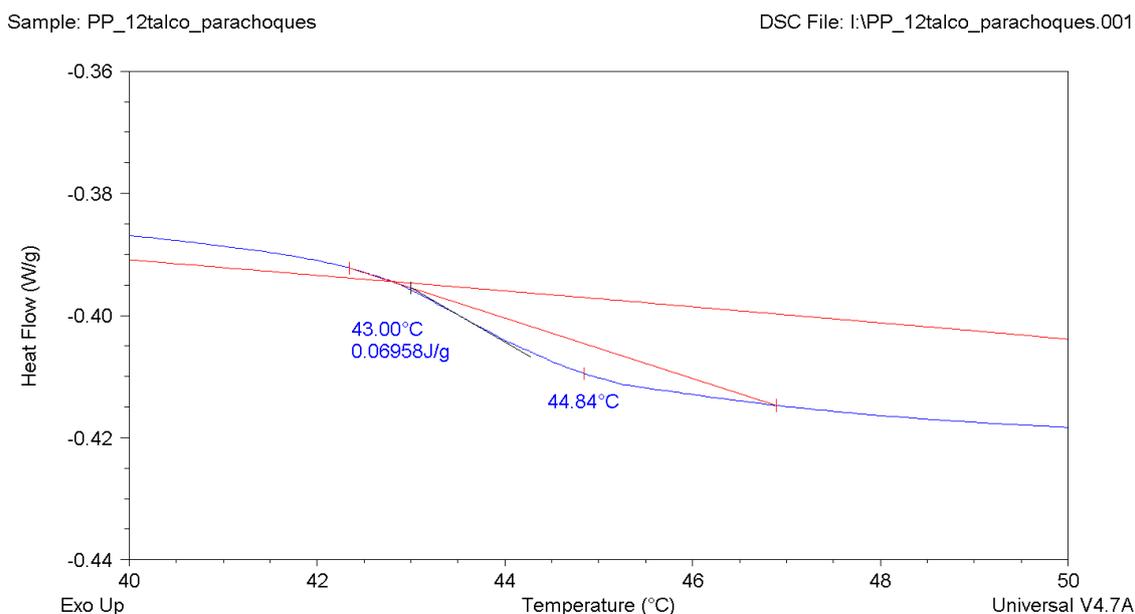
**Tabla 4.3:** Comparación temperaturas transición vítrea teórica y experimental <sup>15.6</sup>

Temperatura de transición vítrea	Teórica (bibliográfica)	Experimental (Obtenida en la técnica DSC)
Polipropileno	-10 °C	-17.81 °C
Copolímero PP-PE	-20 °C	-17.81 °C

<sup>15.6</sup> Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.

De acuerdo con los resultados recogidos en la **Tabla 4.3** se deduce que el salto de la línea base que aparece en la **Figura 4.9** corresponde al proceso de transición vítrea del Copolímero PP-PE ya que la temperatura de transición vítrea teórica de dicho copolímero es muy próxima a la obtenida experimentalmente en este DSC.

A continuación para analizar el proceso que aparece a una temperatura próxima a 45 °C en la **Figura 4.10** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.8**, en el intervalo de temperaturas entre 40°C y 50°C.



**Figura 4.10:** Termograma del proceso de pre-fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

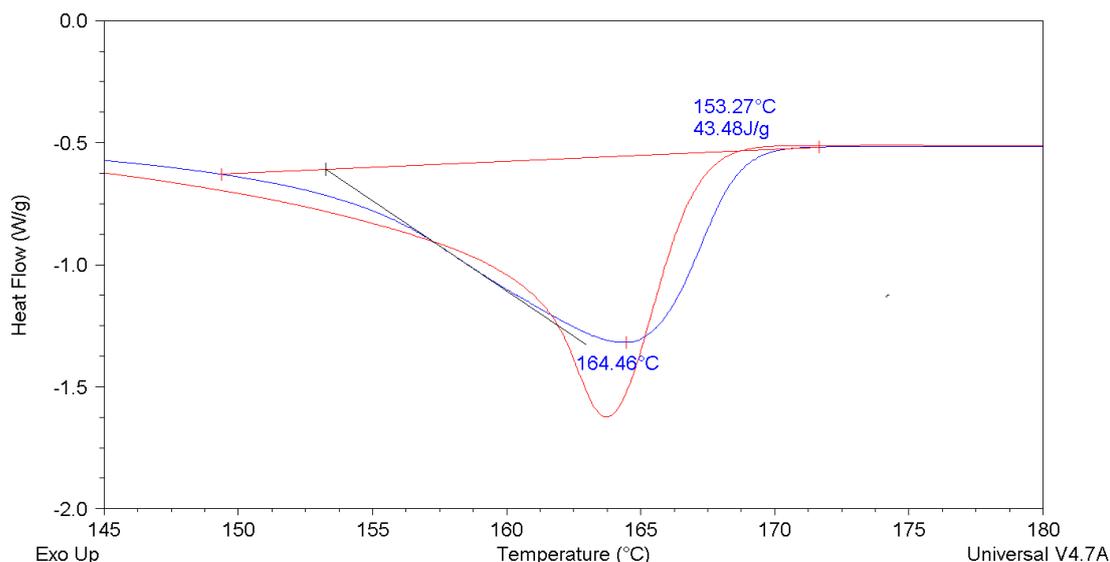
En la **Figura 4.10** se observa un salto en la línea base a 45 °C aproximadamente, cabe mencionar que dicho salto también aparecía en la Calorimetría Diferencial de Barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo en la **Figura 4.4** y que como se ha mencionado anteriormente este proceso no corresponde a una transición vítrea ya que, al realizarse un ensayo de Calorimetría Diferencial de barrido modulado se puede observar que este proceso es visible tanto en el reversing como en el non-reversing. Si se tratara de un proceso de transición vítrea debería aparecer tan solo en el reversing.<sup>17.2</sup>

Seguidamente, se procederá a analizar el proceso de fusión que aparece en el primer barrido de calentamiento producido en la Calorimetría Diferencial de Barrido, para ello en la **Figura 4.11** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.8**, en el intervalo de temperaturas entre 145 °C y 180 °C.

<sup>17.2</sup> CAVEDA CEPAS, Susana. *Copolímeros y Terpolímeros de Polipropileno*. Dirigida por la Doctora M<sup>a</sup> Rosario Benavente Castro y el Doctor Rafael Van Grieken Salvador. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, 2012.

Sample: PP\_12talco\_parachoques

DSC File: I:\PP\_12talco\_parachoques.001



**Figura 4.11:** Termograma del proceso de fusión del primer barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

La temperatura de fusión obtenida en este primer barrido de calentamiento (curva de color azul) para la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzada con un 12% en talco ha sido de 164.46 °C con un área normalizada de 43.48 J/g. A partir de estos datos y con el valor teórico del área normalizada en el caso de que fuera 100% cristalino, que ha sido extraído de la literatura y tiene un valor de 177 J/g<sup>18.3</sup>, se procederá a realizar el cálculo del grado de cristalinidad de este segundo material a analizar:

$$\%cristalinidad = \frac{\text{area normalizada}}{\text{valor teórico (100\% cristalino)}} = \frac{43.48 \cdot J/g}{177 \cdot J/g} \cdot 100 = 24.56\%$$

#### Ecuación 4. 4

En este caso el grado de cristalinidad que presenta la muestra de Polipropileno de Alto Impacto con un 12% de talco es menor que el calculado en el polipropileno sin talco, ya que en el primer caso se ha obtenido un 31.10% de cristalinidad y en este un 28.41%.

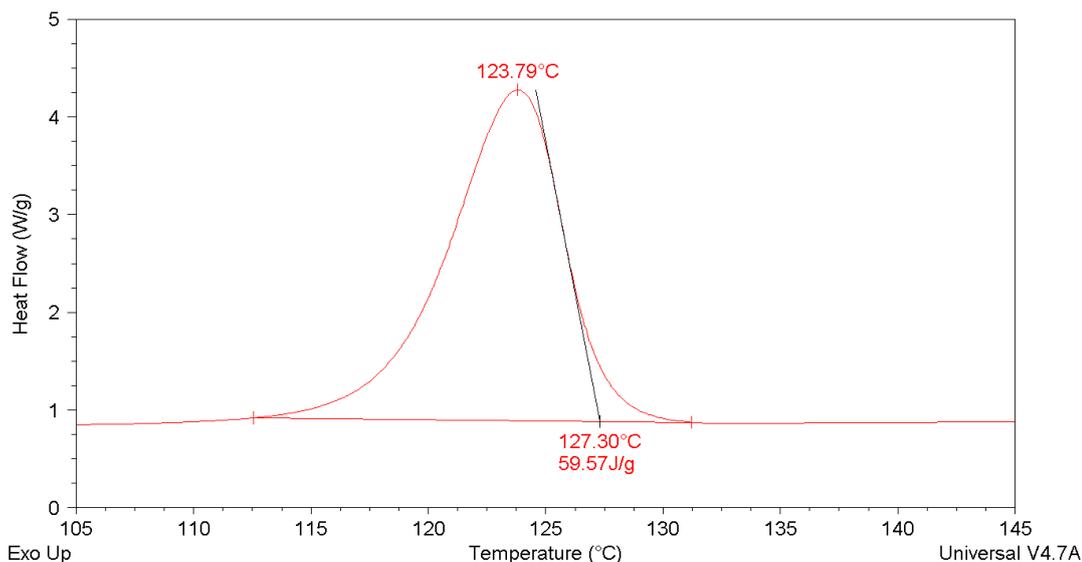
De esta observación se deduce que el grado de cristalinidad disminuye con la adición de talco.

A continuación, para analizar el proceso de cristalización del barrido de enfriamiento producido en la Calorimetría Diferencial de Barrido en la **Figura 4.12** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.8**, en el intervalo de temperaturas entre 105 °C y 145 °C.

<sup>18.3</sup> J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, Polymer 40(5) 1219-1222, 1999

Sample: PP\_12talco\_parachoques

DSC File: I:\PP\_12talco\_parachoques.001



**Figura 4.12:** Termograma del proceso de cristalización del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

Como se puede apreciar en la **Figura 4.12** para el proceso de cristalización de esta muestra se obtuvo una temperatura de cristalización de 123.79 °C y un área normalizada de 59.57 J/g.

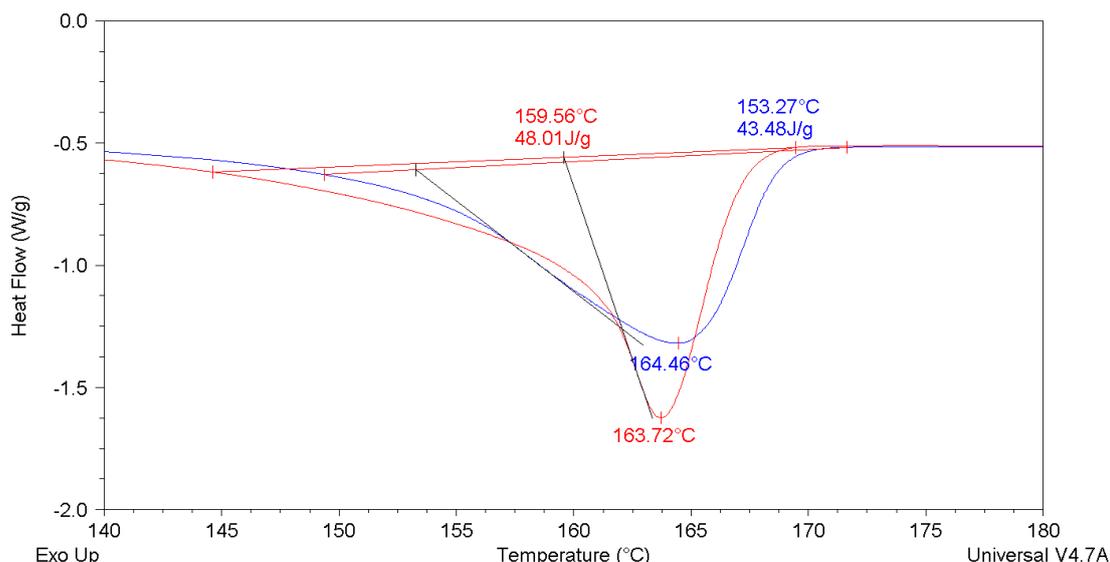
Era predecible que el área normalizada fuera menor que en la primera experiencia (60.36 J/g) ya que en el pico de fusión de la **Figura 4.11** el grado de cristalinidad que se ha obtenido mediante la fórmula (**Ecuación 4.4**) también era menor que el calculado para el pico de fusión del primer barrido de la DSC de la primera muestra analizada.

Esto era de esperar puesto que si habían fundido menos cristales que en la primera experiencia al calentar es lógico que al enfriar también se hayan formado un menor número de cristales que en el primer material.

Seguidamente, para analizar el proceso de fusión del segundo barrido de calentamiento (curva roja) producido en la Calorimetría Diferencial de Barrido en la **Figura 4.13** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 4.8**, en el intervalo de temperaturas entre 140 °C y 180 °C.

Sample: PP\_12talco\_parachoques

DSC File: I:\PP\_12talco\_parachoques.001



**Figura 4.13:** Termograma del proceso de fusión del segundo barrido de la muestra de Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco

En la **Figura 4.13** se puede apreciar que para el proceso de fusión del Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco, en este segundo barrido se ha obtenido una temperatura de fusión de 163.72 °C con un área normalizada de 48.01 J/g.

A partir de estos datos y con el valor teórico del área normalizada en el caso de que fuera 100% cristalino, que ha sido extraído de la literatura y tiene un valor de 177 J/g<sup>18.4</sup>, se procederá a realizar el cálculo del grado de cristalinidad en este segundo barrido y para este segundo material a analizar:

$$\%cristalinidad = \frac{\text{area normalizada}}{\text{valor teórico (100\% cristalino)}} = \frac{48.01 \cdot J/g}{177 \cdot J/g} \cdot 100 = 27.12\%$$

#### Ecuación 4. 5

Comparando el porcentaje obtenido en este segundo barrido (27.12%) con el del primer barrido (24.56%) se observa que ha habido un incremento en el grado de cristalinidad.

Esto es debido a que después del primer barrido en el cual se han fundido todos los cristales de la muestra de PP inicial, en el segundo barrido al enfriar este vuelve a cristalizar y la fase cristalina es mayor que en la muestra original.

<sup>18.4</sup> J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, Polymer 40(5) 1219-1222, 1999

En las condiciones del ensayo se han formado más cristales que los que se formaron en la preparación del material origen, por esta razón el grado de cristalinidad en el segundo barrido es más elevado.

#### 4.2.3. Comparación resultados DSC de ambas muestras

A continuación se van a exponer una serie de tablas y figuras comparativas para poder ver las diferencias entre la muestra que no contiene refuerzo y la reforzada con un 12% de talco y entre el primer barrido y el segundo de forma más visual y poder extraer las conclusiones.

**Tabla 4.4:** Comparación de los resultados obtenidos en el proceso de cristalización

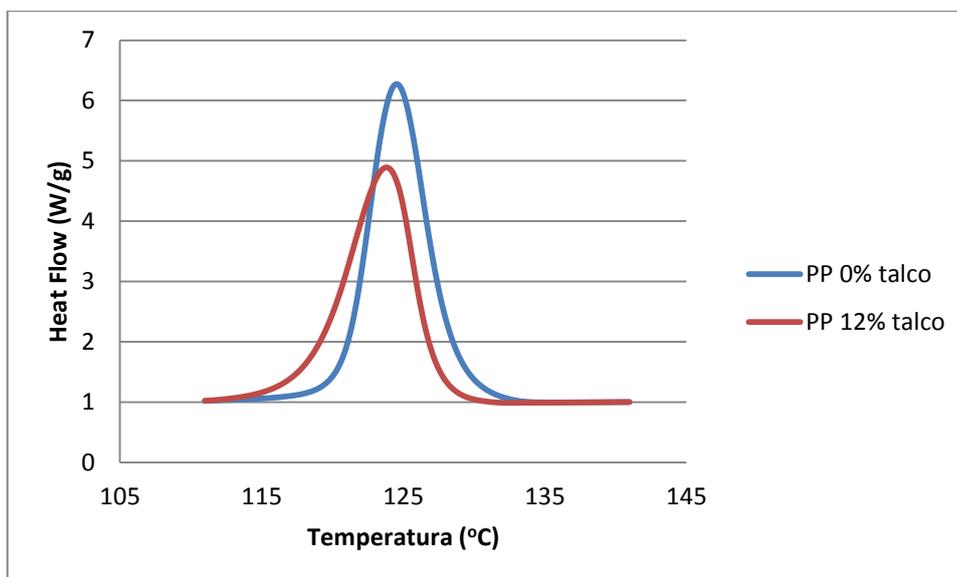
PROCESO DE CRISTALIZACIÓN: Barrido de enfriamiento			
	Parámetros	T <sup>a</sup> cristalización (°C)	Área normalizada (J/g)
%	0%	124.5	60.4
talco	12%	123.8	59.6

En primer lugar, se va a proceder a analizar el efecto del refuerzo en el proceso de cristalización, para ello se comparará el Polipropileno de Alto Impacto que no contiene refuerzo con reforzado con un 12% en talco. De acuerdo con los análisis realizados se observa lo siguiente:

- Por un lado, se aprecia una muy leve disminución de la temperatura de cristalización con la adición de talco. Como el proceso de cristalización aparece en un barrido de enfriamiento si la temperatura es menor, esto es un indicativo de que cristalizará más tarde. Por lo que se concluye que el talco actúa como agente no nucleante al adicionarlo al Polipropileno de Alto Impacto.
- Por otro lado, prestando atención al área normalizada, se observa que esta disminuye levemente con el contenido en talco. El área normalizada está relacionada con el porcentaje de cristales que se formarán en este proceso, por lo que si esta disminuye al adicionar talco esto significa que el talco dificulta de alguna manera el ordenamiento de la fase amorfa del polímero.

Aunque los cambios no pueden considerarse significativos, del análisis de este proceso se puede concluir que al añadir talco los cristales se formarán más tarde y se obtendrá un menor porcentaje de estos.

Para apreciar de una manera más visual el efecto del refuerzo en el proceso de cristalización se han superpuesto los picos correspondientes a dicho proceso tanto para el material que no contiene refuerzo como para el que se encuentra reforzado con un 12% en talco. Cabe mencionar que antes de realizar la representación en Excel se han normalizado los datos dividiendo los valores del eje de ordenadas entre el más bajo de ellos.



**Figura 4.14:** Superposición del proceso de cristalización

Como se observa en la **Figura 4.14** se confirma que el área normalizada del proceso de cristalización disminuye con la adición de talco.

En segundo lugar, se va a analizar el efecto del refuerzo en el proceso de fusión y las diferencias existentes entre el primer y segundo barrido de calentamiento respecto a dicho proceso.

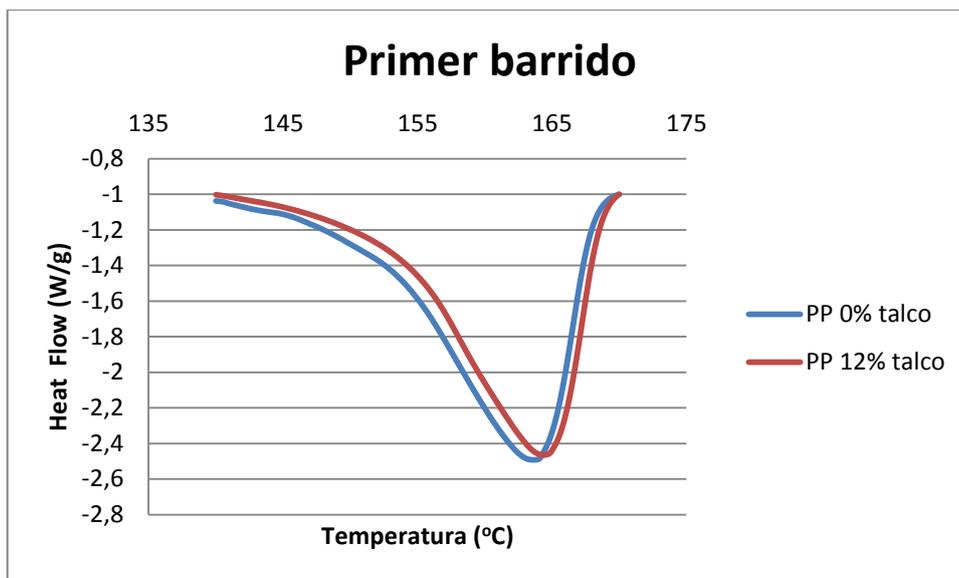
**Tabla 4.5:** Comparación de los resultados obtenidos en el proceso de fusión

PROCESO DE FUSIÓN						
% talco	Primer barrido			Segundo barrido		
	Cristalinidad %	T <sup>a</sup> fusión (°C)	Área norm. (J/g)	Cristalinidad %	T <sup>a</sup> fusión (°C)	Área norm. (J/g)
0%	31.1	163.6	55.1	32.9	163.2	58.2
12%	24.5	164.5	43.4	27.1	163.7	48.0

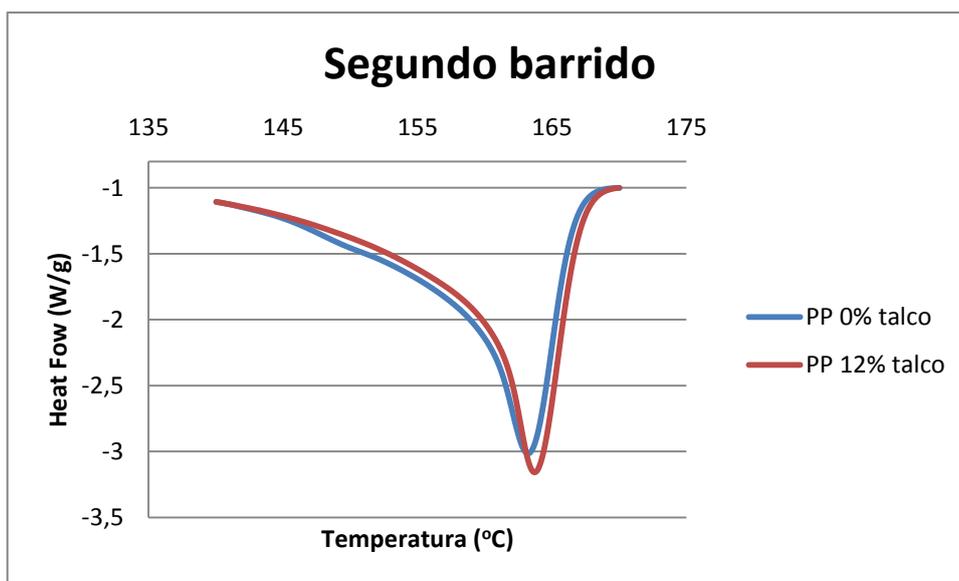
En la **Tabla 4.5** se recogen los datos obtenidos en la caracterización del proceso de fusión de ambos barridos y para ambos materiales. A continuación, se realizará una interpretación de los resultados en la que se determinará como afecta la adición de talco al Polipropileno de Alto Impacto en este proceso.

- Por un lado atendiendo al grado de cristalinidad:
  - Si solo se realiza una comparación entre el primer barrido y el segundo se observa que en ambos materiales en el segundo barrido este aumenta. Esto es debido a que, como se ha mencionado anteriormente, después del primer barrido en el cual se han fundido todos los cristales de la muestra inicial de PP, en el segundo barrido al enfriar este vuelve a cristalizar y la fase cristalina es mayor que en la muestra original. En las condiciones del ensayo se han formado más cristales que los que se formaron en la preparación del material origen, por esta razón el grado de cristalinidad en el segundo barrido es más elevado.
  - Atendiendo a la diferencia entre el material que no contiene refuerzo y el reforzado con un 12% en talco, se aprecia que el grado de cristalinidad disminuye al adicionar talco. Esto es un indicativo de que el talco dificulta el ordenamiento de la fase amorfa del polímero como ya se había mencionado anteriormente en el proceso de cristalización.
- Por otro lado atendiendo a la temperatura de fusión
  - Si observamos la diferencia entre el primer barrido y el segundo se aprecia que esta se mantiene prácticamente constante.
  - Comparando el Polipropileno de Alto Impacto que no contiene refuerzo y el reforzado con un 12% en talco, se observa que la temperatura de fusión aumenta ligeramente, aunque este cambio no es significativo.

Seguidamente, para apreciar de una manera más visual el efecto del refuerzo en el proceso de fusión se han superpuesto los picos correspondientes a dicho proceso, tanto para el primer barrido como para el segundo, del material que no contiene refuerzo y del que se encuentra reforzado con un 12%. Cabe mencionar que antes de realizar la representación en Excel, igual que en la comparación del proceso de cristalización, se han normalizado los datos dividiendo los valores del eje de ordenadas entre el más bajo de ellos.



**Figura 4.15:** Superposición del proceso de fusión en el primer barrido



**Figura 4.16:** Superposición del proceso de fusión en el segundo barrido

Al superponer los picos se puede observar, tanto en la **Figura 4.15** como en la **Figura 4.16**, que el área normalizada disminuye con la adición de talco y por tanto, su grado de cristalinidad también.

En tercer lugar, se va a realizar un análisis de los resultados obtenidos en el proceso de transición vítrea para cada material y del efecto del refuerzo en dicho proceso.

**Tabla 4.6:** Comparación de los resultados obtenidos en la transición vítrea

PROCESO DE TRANSICIÓN VÍTREA		
% talco	Temperatura de transición vítrea (°C)	
	Primer barrido	Segundo barrido
0%	-	-
12%	-17.81	-

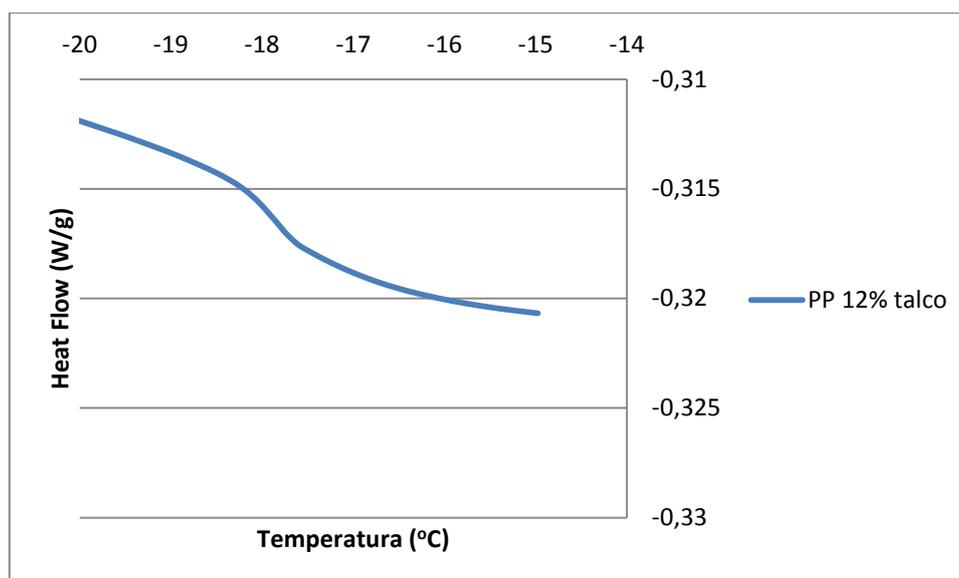
En la **Tabla 4.6** se recogen los resultados de la caracterización para el proceso de transición vítrea. Como se observa en dicha tabla este proceso solo se aprecia en el primer barrido del termograma del Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco (**Figura 4.9**) a una temperatura de unos  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

Consultando en la literatura las temperaturas de transición vítrea de los polímeros a los que podría corresponder, que son el polipropileno y el copolímero polipropileno-polietileno, (expuestas en la **Tabla 4.3** del presente trabajo) se aprecia que esta podría estar asociada a la del copolímero ya que en la bibliografía la temperatura de transición vítrea teórica de dicho copolímero es de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A continuación se va a analizar cómo afecta el refuerzo a este proceso y las diferencias entre el primer barrido y el segundo.

- Si por un lado se observa la diferencia entre el primer barrido y el segundo, en este caso en el segundo barrido desaparece el proceso de transición vítrea, esto es debido a que como se ha mencionado anteriormente en el segundo barrido el grado de cristalinidad es ligeramente mayor y por lo tanto, la fase amorfa implicada en este proceso disminuye, de tal forma que no se observa dicho proceso de transición vítrea en el termograma.
- Por otro lado, comparando el material que no tiene refuerzo con el que sí que esta reforzado con un 12% en talco, se puede apreciar como en el PP sin refuerzo no se observa el proceso de transición vítrea y que en cambio, para el PP con un 12% en talco sí que se ve. Este cambio también está relacionado con el grado de cristalinidad ya que, como se ha mencionado anteriormente al adicionar talco el grado de cristalinidad disminuye por lo que, la muestra con talco contiene más fase amorfa que participa en el proceso de transición vítrea, por esta razón sí que se ve la transición vítrea en el PP con talco y no en el PP sin talco.

Para apreciar con mayor detalle el rango y temperaturas entre los que ocurre dicho proceso se ha realizado una representación en Excel que es la siguiente.



**Figura 4.17:** Representación en Excel del proceso de transición vítrea para el primer barrido del material reforzado con un 12% talco

Para terminar, a continuación se analiza la endoterma que aparece en los termogramas expuestos anteriormente (**Figuras 4.4 y 4.10**) alrededor de 45°C.

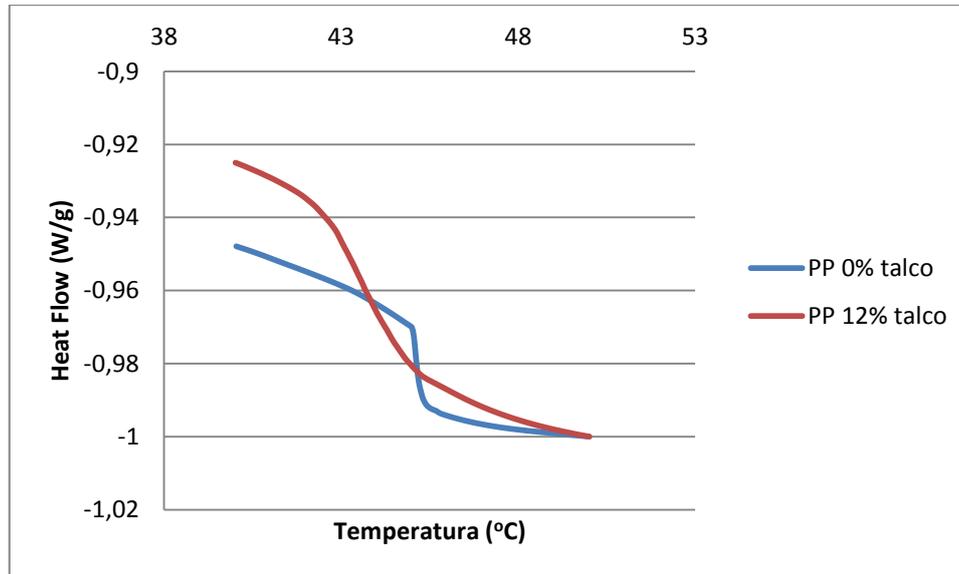
Tanto en el Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo como en el que contiene un 12% en talco aparece un proceso, que en un principio se pensaba que se trataba de un proceso de transición vítrea, pero comparando la temperatura experimental obtenida con las bibliográficas a las cuales podría corresponder esta y gracias a la realización de una calorimetría diferencial de barrido se ha detectado de que no se estaba en lo cierto.

Al realizar una caracterización modulada la temperatura de transición vítrea debe aparecer en reversing y no en non-reversing, en cambio el proceso que se obtiene aparece en ambos por lo que no se trata de un proceso de transición vítrea. La cristalización aparece en non-reversing por lo que tampoco se trataría de este proceso y la fusión se obtiene tanto en reversing como en non-reversing. En principio el proceso que se observa se trata de una fusión.

Para completar esta teoría obtenida gracias a la Técnica de Caracterización de DSC se ha ido a la literatura donde se ha encontrado que este proceso puede ser debido a una fusión, previa al proceso de fusión, de cristales que se han formado en la muestra durante su permanencia a temperatura ambiente después de su preparación.<sup>17.3</sup>

<sup>17.3</sup> CAVEDA CEPAS, Susana. *Copolímeros y Terpolímeros de Polipropileno*. Dirigida por la Doctora M<sup>a</sup> Rosario Benavente Castro y el Doctor Rafael Van Grieken Salvador. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, 2012.

En la siguiente figura se ha superpuesto dicho proceso para ambos materiales con el propósito de poder analizar de una manera más visual el efecto del refuerzo sobre este proceso. Cabe mencionar que antes de realizar la representación en Excel, igual que en las comparaciones realizadas en el proceso de cristalización y fusión, se han normalizado los datos dividiendo los valores del eje de ordenadas entre el más bajo de ellos.



**Figura 4.18:** *Fusión de los cristales formados previa al proceso de fusión*

En la **Figura 4.18** cabe destacar que el área normalizada de la muestra que no contiene talco es mayor que la de la muestra reforzada, es decir, que funden más cristales en la que no contiene talco que en la que sí. Si funden más cristales es porque durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente después de su preparación se formaron más cristales en la muestra que no contiene talco. Como la temperatura ambiente es superior a la temperatura de transición vítrea de nuestros materiales, las cadenas poliméricas disponen de la suficiente movilidad molecular para reorganizarse formando nuevas zonas ordenadas. De acuerdo con nuestros resultados, esta movilidad molecular de alguna manera es entorpecida por la presencia de talco.

Como se ha mencionado anteriormente, en el proceso de fusión y cristalización, el talco dificulta el ordenamiento de la fase amorfa del polímero por lo que el grado de cristalinidad disminuye con la adición de talco, y en este proceso esto también se cumple.

### 4.3. Análisis Dinamomecánico (DMA)

Una vez realizado el Análisis Dinamomecánico (DMA) en el equipo del Laboratorio del Departamento de Termodinámica mostrado en la **Figura 3.11** del Capítulo 3.3.1 del presente trabajo se obtuvieron los siguientes parámetros:

- Frecuencia
- Temperatura
- Módulo de almacenamiento
- Módulo de pérdidas
- Tensión
- Fuerza impulsora
- Amplitud
- Tensión
- Desplazamiento
- Fuerza estática
- Posición
- Longitud

A continuación se muestra una tabla con las dimensiones de cada una de las probetas a las cuales se les realizó el análisis Dinamomecánico (DMA).

**Tabla 4.7:** Dimensiones de las probetas e las muestras para el Análisis Dinamomecánico

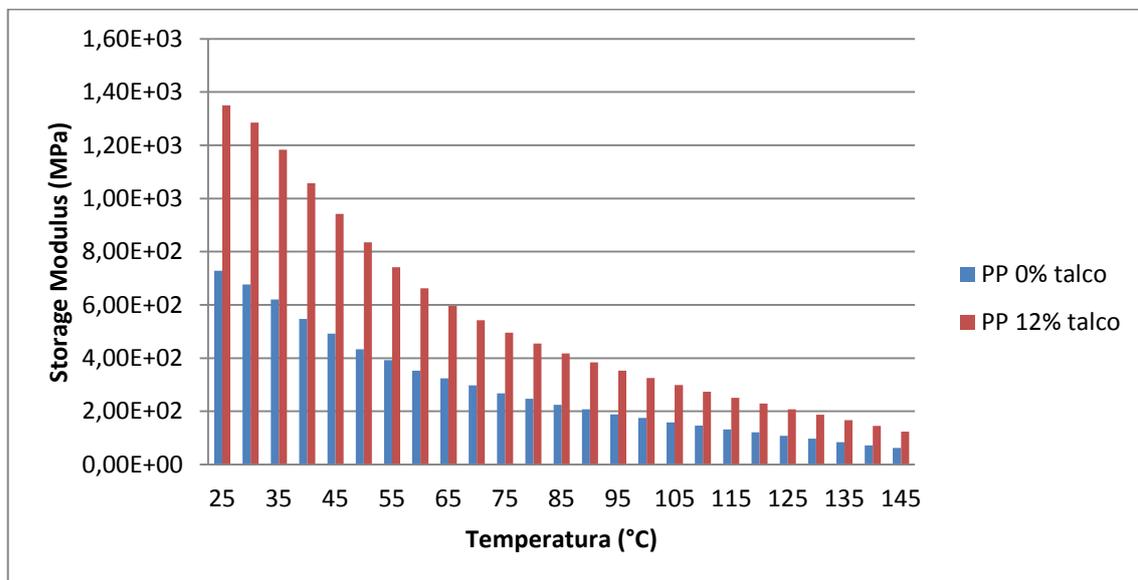
MUESTRA	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
HIPP 0% talco sin acondicionamiento	35.00	13.41	3.85
HIPP 0% talco 20 días agua	35.00	13.36	3.99
HIPP 0% talco 40 días agua	35.00	13.33	4.00
HIPP 0% talco 20 días detergente	35.00	13.21	3.84
HIPP 0% talco 40 días detergente	35.00	13.30	3.78
HIPP 12% talco sin acondicionamiento	35.00	13.26	3.83
HIPP 12% talco 20 días agua	35.00	13.12	3.95
HIPP 12% talco 40 días agua	35.00	13.12	4.01
HIPP 12% talco 20 días detergente	35.00	12.91	3.79
HIPP 12% talco 40 días detergente	35.00	13.26	3.80

Como se observa en la **Tabla 4.7** el largo de las probetas es constante y no varía (35 mm), en cambio el espesor y el ancho sí que presentan pequeñas variaciones dependiendo de la probeta. Esto es debido a que como se ha mencionado en el Capítulo 3.3.2 del presente trabajo las probetas fueron cortadas de una forma determinada ya que, la longitud de las probetas venía marcada por los espacios que hay entre las sujeciones de las mordazas, los cuales eran siempre iguales, pero el resto de las dimensiones de las probetas no tenían por qué ser exactamente las mismas (anchura y espesor).

Esta parte se va a centrar en evaluar y comparar el módulo de almacenamiento, que es un parámetro característico de la rigidez, a diferentes temperaturas para una frecuencia constante de 1 Hz para las muestras sin/con refuerzo y sin/con acondicionamiento en agua y/o detergente durante 20 y 40 días. Así del análisis de los ensayos experimentales se obtendrá información del efecto del refuerzo, del tiempo y del medio de acondicionamiento, en el módulo de almacenamiento y por tanto de la rigidez de las muestras bajo estudio.

#### 4.3.1. Efecto del refuerzo

En primer lugar, para poder observar el efecto el refuerzo en el Modulo de Almacenamiento se han representado los datos experimentales obtenidos en el DMA tanto de la muestra que no contiene talco como la reforzada con un 12% en talco sin ningún tipo de acondicionamiento.



**Figura 4.19:** Efecto del refuerzo en el Módulo de Almacenamiento

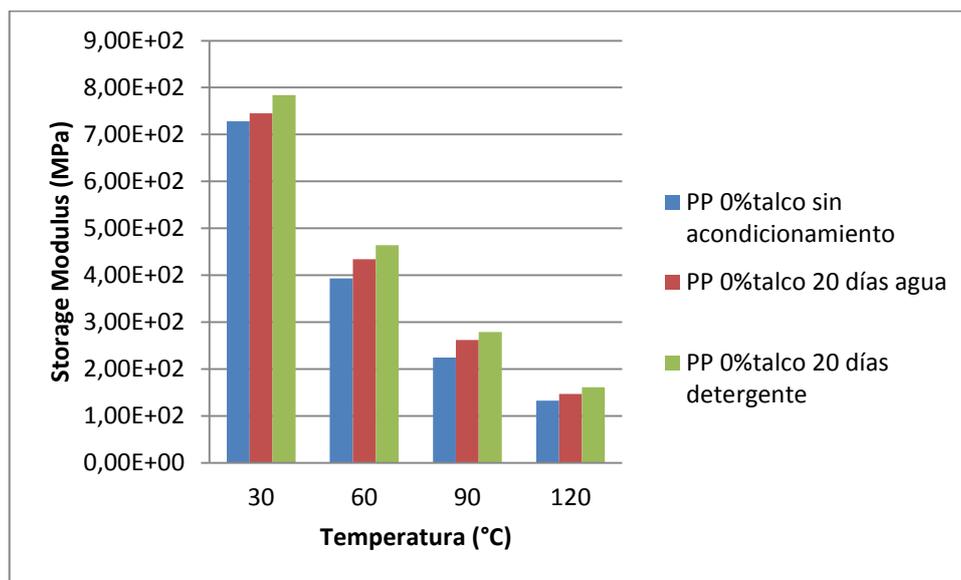
A partir de los datos representados en la **Figura 4.19** se puede deducir que:

- La adición de tan solo un 12% de talco es muy efectiva en términos de aumento de rigidez de las muestras. Así, tal como se puede apreciar en la **Figura 4.19**, para una temperatura dada, como por ejemplo 85 °C, el módulo de almacenamiento de la muestra que contiene un 12% en talco es el doble que el de la muestra que no contiene refuerzo.
- El módulo de almacenamiento disminuye al aumentar la temperatura. Tanto para la muestra reforzada como para la que no se encuentra reforzada al aumentar la temperatura la rigidez disminuye.

### 4.3.2. Efecto del medio de acondicionamiento

A continuación se va a analizar, en base a los resultados experimentales, cómo afecta el medio de acondicionamiento en las propiedades mecánicas (módulo de almacenamiento) de cada una de las muestras a analizar.

En primer lugar, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra que no contiene talco sin acondicionar y acondicionada 20 días en agua y en una disolución de detergente a elevada temperatura.



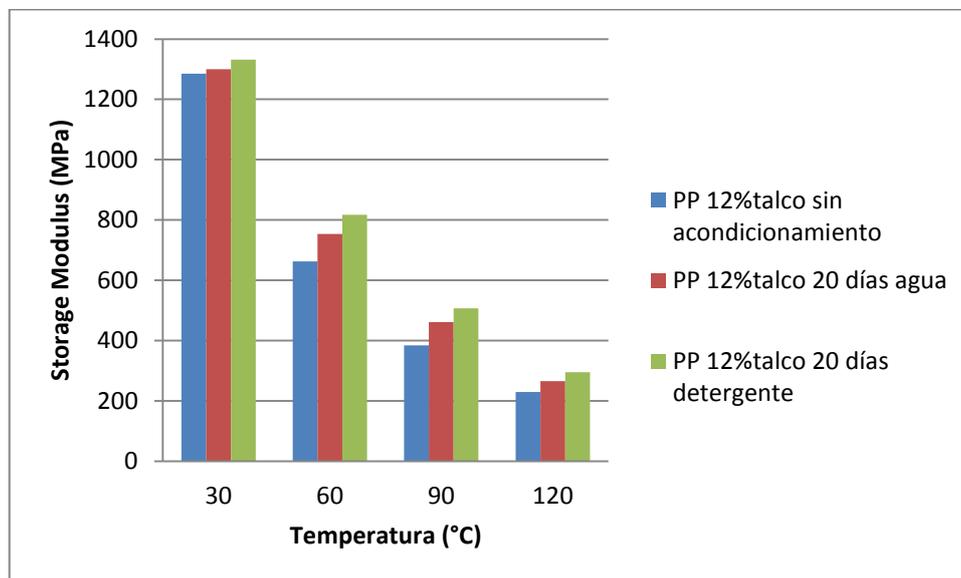
**Figura 4.20:** Efecto del medio de acondicionamiento de la matriz de polipropileno de alto impacto para acondicionamientos de 20 días

Como se aprecia en la **Figura 4.20** el módulo de almacenamiento es mayor para la muestra que ha sido acondicionada durante 20 días en una disolución de detergente a elevada temperatura seguida de la que ha sido acondicionada durante 20 días en agua siendo el valor más bajo del módulo de almacenamiento el de la muestra que no ha sufrido ningún tipo de acondicionamiento.

Al ser su aplicación la de parachoques exteriores de los automóviles cabe mencionar que los acondicionamientos a los que han sido expuestas las muestras son acondicionamientos a los cuales podría verse expuesto dicho material durante su uso.

Además de la matriz de polipropileno de alto impacto, las muestras contienen una serie de aditivos cuya naturaleza se desconoce ya que, son datos confidenciales de la empresa LyondellBasell y no han sido proporcionados para la realización de este trabajo. Se deduce que algunos de los aditivos adicionados a la matriz tienen como función la de aumentar la rigidez en presencia de medios externos como el agua y disoluciones jabonosas. Sin ellos, bajo estos medios el parachoques perdería su rigidez y no cumpliría su función anteriormente explicada en el Capítulo 2.1.5.

En segundo lugar, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra reforzada con un 12% sin acondicionar y acondicionada durante 20 días en agua y en una disolución de detergente temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y 150°C.

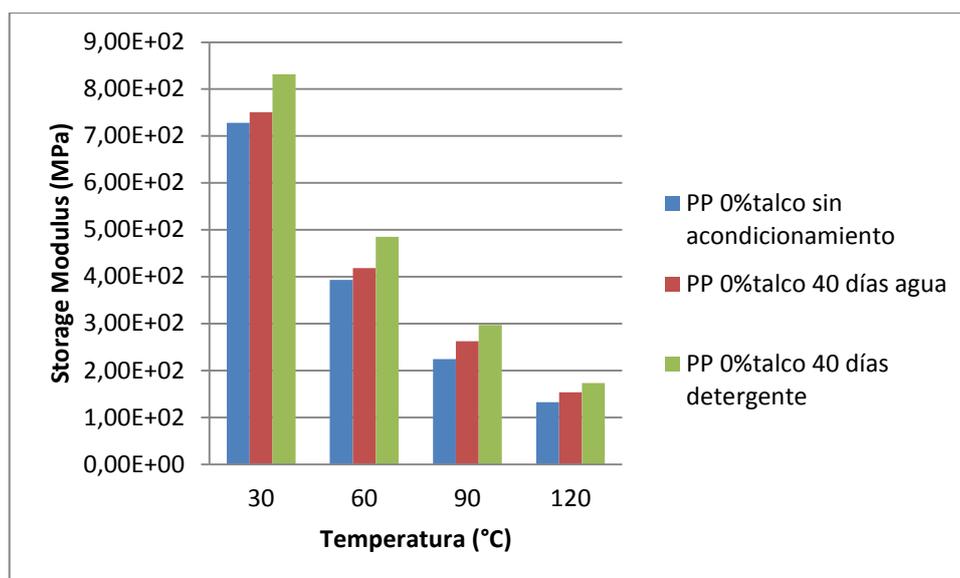


**Figura 4.21:** Efecto del acondicionamiento en agua y en detergente durante 20 días en la muestra reforzada con un 12% en talco

Como se observa en la **Figura 4.21** para la muestra reforzada con un 12% en talco el módulo de almacenamiento es mayor en la muestra que ha sido acondicionada en una disolución de detergente, seguida de la muestra acondicionada en agua.

Esto puede ser debido a que como se ha mencionado en el Capítulo 2.1.3 del presente trabajo, en la fabricación del polipropileno de alto impacto reforzado con un 12% en talco, cuando se adicionó el talco al polipropileno se intuye que no fueron utilizados agentes de acoplamiento sino, que este fue disperso homogéneamente en la matriz polimérica por lo que de esta forma, puede ser que el detergente y el agua a elevada temperatura hayan favorecido el acoplamiento químico reforzando así, la interfase matriz/refuerzo, esta explicación es una hipótesis ya que la empresa no la ha proporcionado. También hay que indicar que como se ha mencionado en el análisis de la **Figura 4.20** la estructura de la matriz del polímero, gracias a los aditivos adicionados de los cuales se desconoce su procedencia, es tal que los acondicionamientos a los cuales ha sido sometida la muestra hacen que la rigidez aumente, no disminuya.

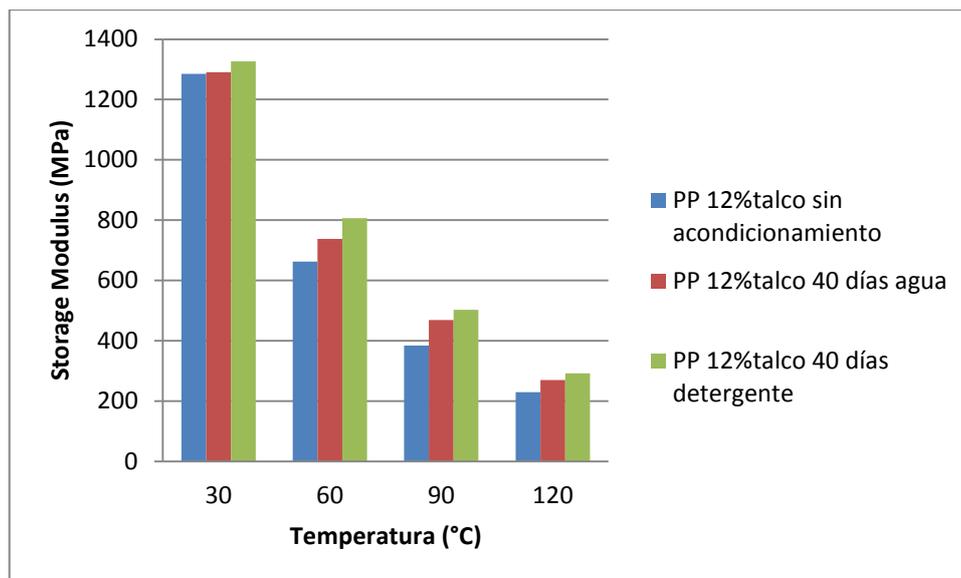
En tercer lugar, se han representados los datos obtenidos en el DMA para la muestra que no contiene refuerzo sin acondicionar y acondicionada durante 40 días en agua y en una disolución de detergente a elevada temperatura.



**Figura 4.22:** Efecto del acondicionamiento en agua y detergente durante 40 días en la muestra que no contiene talco

En la **Figura 4.22** se observa, que la muestra acondicionada durante 40 días en una disolución de detergente a elevada temperatura es la que mayor módulo de almacenamiento presenta seguida de la muestra que ha sufrido un acondicionamiento de 40 días en agua elevada temperatura. La explicación de esto es la misma que la realizada en el análisis de la **Figura 4.20**. El aumento de la rigidez con los test de resistencia es debido a la estructura de la matriz que presenta este polipropileno de alto impacto sintetizado en concreto para la aplicación de parachoques ya que, estas son condiciones extremas de las que se puede encontrar este material durante su vida y si al realizar dichos test disminuyera la rigidez significaría que este polímero no es el idóneo para dicha aplicación.

Por último, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra reforzada con un 12% en talco sin acondicionar y acondicionada durante 40 días en agua y una disolución de detergente a elevada temperatura.



**Figura 4.23:** Efecto del acondicionamiento en agua y detergente durante 40 días en la muestra reforzada con un 12% en talco

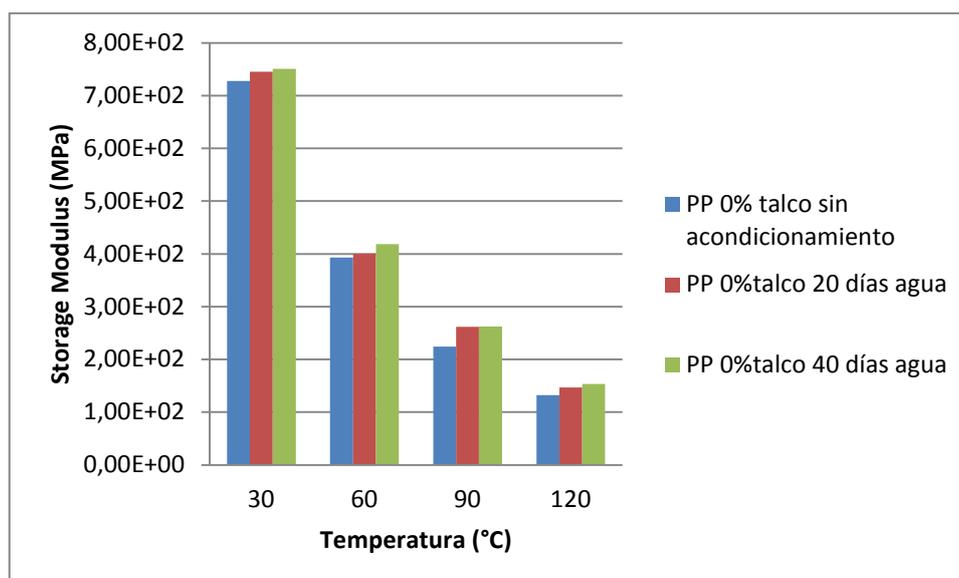
En la **Figura 4.23** se observa que la muestra que mayor rigidez presenta es la que ha sufrido el acondicionamiento en una disolución de detergente a elevada temperatura., Como se ha comentado en la **Figura 4.21**, se intuye que el talco ha sido adicionado en el Polipropileno siendo disperso homogéneamente por la matriz polimérica, no han sido utilizados agentes de acoplamiento, por lo que al realizar el acondicionamiento el agua y la disolución de detergente mejoran el acoplamiento químico aumentando de esta manera, el módulo de almacenamiento al realizar el acondicionamiento. También hay que indicar, como se ha mencionado en los anteriores análisis , que el aumento de la rigidez con los test de resistencia también está relacionado con la estructura de la matriz que presenta este polipropileno de alto impacto característico por los aditivos que han sido utilizados en su síntesis.

Por tanto, de los ensayos experimentales llevados a cabo, así como del análisis de los mismos se deriva que los materiales analizados tienen una buena resistencia química al agua y a disoluciones jabonosas.

### 4.3.3. Efecto del tiempo de acondicionamiento

Seguidamente se va a analizar cómo afecta el tiempo de acondicionamiento para cada una de las muestras y para cada uno de los acondicionamientos.

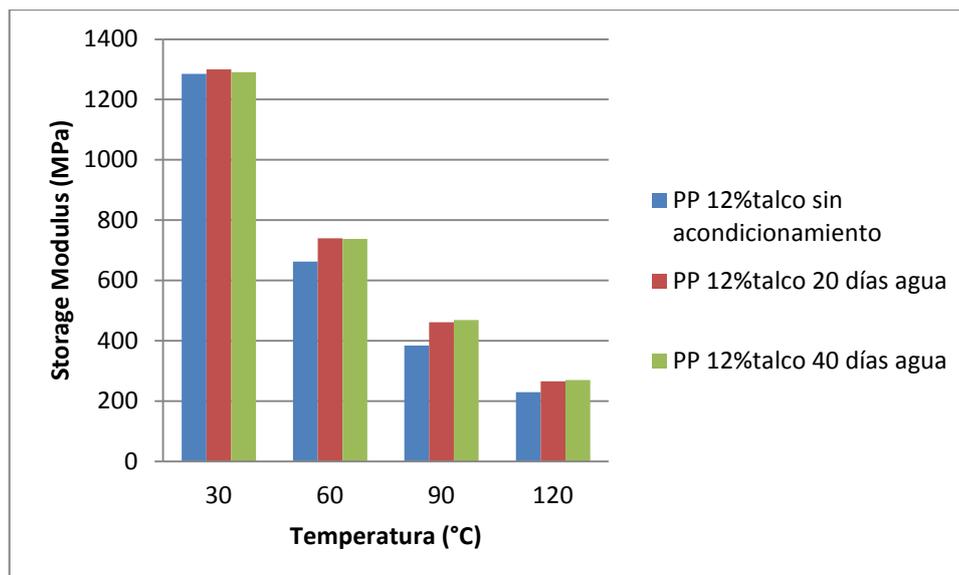
En primer lugar, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra que no contiene refuerzo sin acondicionamiento y acondicionada en agua durante 20 y 40 días. Esto se ha realizado con el fin de poder observar cómo afecta a dicha muestra el tiempo de acondicionamiento en agua en el intervalo de temperatura comprendido entre temperatura ambiente y 150°C.



**Figura 4.24:** Efecto del tiempo de acondicionamiento en agua de la muestra que no contiene talco

En la **Figura 4.24** se puede apreciar como la muestra de Polipropileno que no contiene refuerzo no se ve afectada por el tiempo de acondicionamiento en agua ya que a una temperatura dada, como por ejemplo 90 °C, el módulo de almacenamiento es muy similar tanto para la muestra que ha sido acondicionada durante 20 días en agua caliente como para la que ha sufrido este acondicionamiento durante 40 días.

En segundo lugar, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra reforzada con un 12% en talco sin acondicionar y acondicionada en agua durante 20 y 40 días. Esto se ha realizado con el fin de poder observar cómo afecta a dicha muestra el tiempo de acondicionamiento en agua a elevada temperatura.

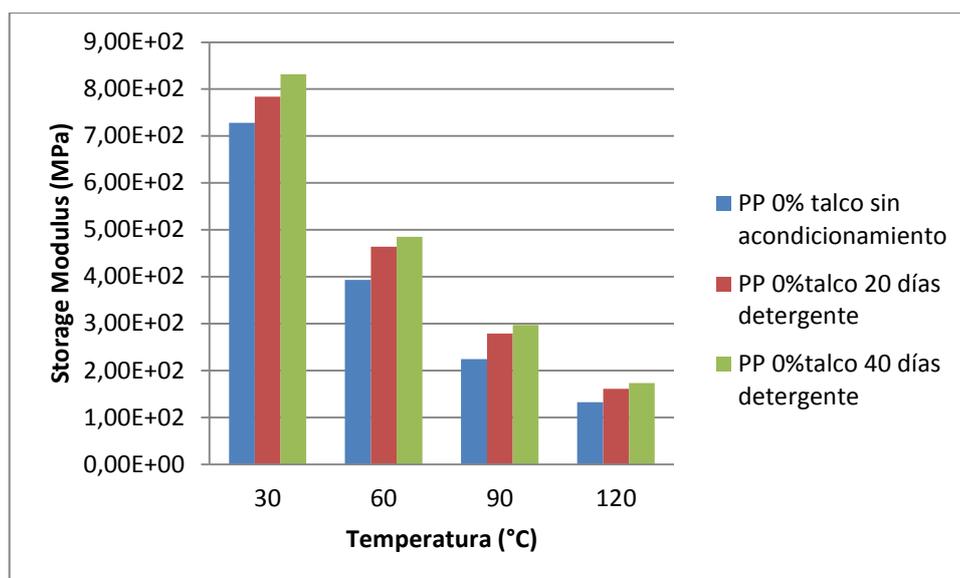


**Figura 4.25:** Efecto del tiempo de acondicionamiento en agua de la muestra reforzada con un 12% en talco

Como se aprecia en la **Figura 4.25**, al igual que en la **Figura 4.24**, la muestra de polipropileno de alto impacto reforzada con un 12% en talco tampoco se ve afectada por el tiempo de acondicionamiento en agua en el intervalo de temperatura analizado, ya que a una temperatura dada, como por ejemplo 90 °C, el módulo de almacenamiento es prácticamente el mismo en ambas muestras.

De estas dos últimas figuras se deduce que tanto para la muestra que no contiene refuerzo como para la reforzada con un 12% en talco, el tiempo de acondicionamiento en agua a elevada temperatura no influye en el módulo de almacenamiento.

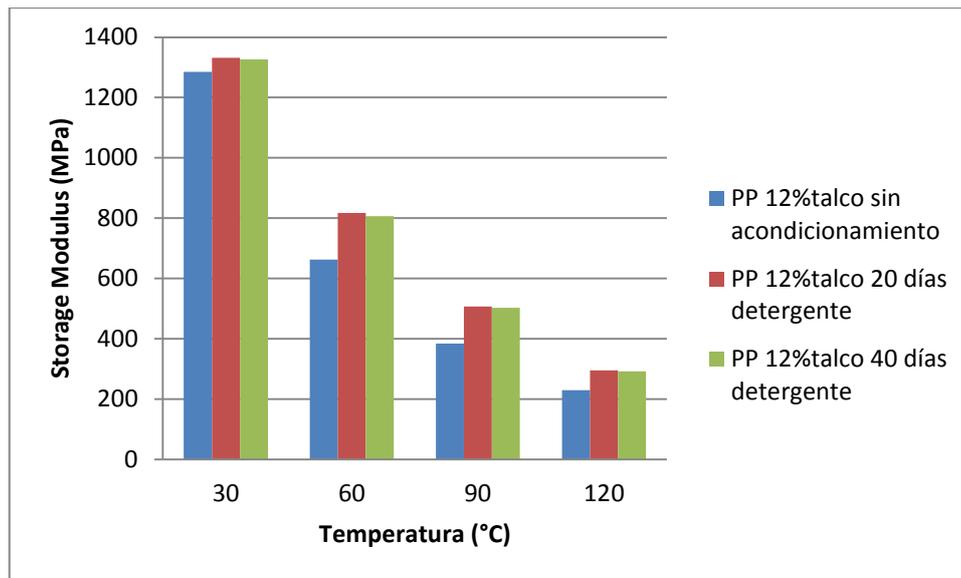
En tercer lugar, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra que no contiene refuerzo sin acondicionar y acondicionada en una disolución de detergente durante 20 y 40 días. Esto se ha realizado con el fin de poder observar cómo afecta a dicha muestra el tiempo de acondicionamiento en una disolución de detergente a elevada temperatura.



**Figura 4.26:** Efecto del tiempo de acondicionamiento en detergente de la muestra que no contiene talco

Como se aprecia en la **Figura 4.26**, la muestra que ha sido acondicionada durante 40 días en una disolución de detergente a elevada temperatura presenta un módulo de almacenamiento mayor que la que ha sufrido dicho acondicionamiento durante 20 días, ya que a una temperatura dada, como por ejemplo 90 °C, el módulo de almacenamiento en la muestra que ha tenido un mayor tiempo de acondicionamiento es ligeramente superior.

Por último, se han representado los datos obtenidos en el DMA para la muestra reforzada con un 12% en talco sin acondicionar y acondicionada en una disolución de detergente durante 20 y 40 días. Esto se ha realizado con el fin de poder observar cómo afecta a dicha muestra el tiempo de acondicionamiento en una disolución de detergente a elevada temperatura.



**Figura 4.27:** Efecto del tiempo de acondicionamiento en detergente de la muestra reforzada con un 12% en talco

En la **Figura 4.27** se puede observar como la muestra de Polipropileno reforzada con un 12% en talco no se ve afectada por el tiempo de acondicionamiento en una disolución de detergente a elevada temperatura, ya que a una temperatura dada, como por ejemplo 90 °C, el módulo de almacenamiento es el mismo.

De estas dos últimas Figuras se puede deducir que la muestra de polipropileno reforzada con un 12% en talco no se ve afectada por el tiempo de acondicionamiento en una disolución de detergente a elevada temperatura a diferencia de la muestra que no contiene refuerzo que sí que se ve afectada ligeramente por el tiempo de dicho acondicionamiento.



## 5. CONCLUSIONES

Una vez realizada la caracterización y análisis de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas empleadas en este TFG, se va a proceder a establecer las conclusiones que se derivan del presente trabajo.

Como ya se indicó en el apartado de objetivos, con el estudio realizado en este TFG se deseaba llevar a cabo una caracterización morfológica, térmica y mecánica de un polipropileno de alto impacto y del mismo reforzado con un 12% en talco con el fin de determinar cuál de estos es el más idóneo para la aplicación de parachoques.

Cuando se trabaja con materiales compuestos es necesario comprobar que los diferentes constituyentes están bien distribuidos y dispersos en la matriz. Si no existe una buena dispersión/distribución, las propiedades de los materiales pueden variar en función de la zona de la pieza diseñada con ellos. Por esta razón, hemos llevado a cabo la caracterización morfológica de nuestras muestras.

De acuerdo con la caracterización morfológica realizada mediante el Microscopio electrónico de Barrido (SEM), se concluye que la muestra que posee un 12% en talco presenta una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo sobre la matriz de polipropileno con un tamaño medio de partícula es 8  $\mu\text{m}$ . No se observa la presencia de agregados. De este análisis se deriva homogeneidad en sus propiedades.

En los polímeros semicristalinos, un control del contenido de fase cristalina es necesario, ya que el mismo es un factor dominante de las propiedades del material resultante, entre ellas de sus propiedades mecánicas. En este TFG se ha realizado la caracterización térmica de nuestras muestras mediante calorimetría diferencial de barrido. De los resultados obtenidos se concluye que la adición de talco no afecta significativamente al inicio de la formación de cristales, pero sí afecta al porcentaje de fase cristalina.

De acuerdo con nuestros resultados, las temperaturas de cristalización y de fusión obtenidas para la muestra de HIPP sin y con refuerzo de talco son, en ambos casos, aproximadamente 124°C y 164°C, respectivamente.

El valor de la temperatura de fusión obtenida señala que, mayoritariamente, la forma alotrópica de la fase cristalina presente en nuestras muestras es la monoclinica (forma  $\alpha$ ).

De acuerdo con nuestros resultados, la adición de un 12% de talco produce la reducción aproximadamente de un 20% del porcentaje de fase cristalina. Es decir, las partículas de talco de alguna manera dificultan la reorganización de las cadenas moleculares de la matriz.

Por otra parte, únicamente se pudo detectar la temperatura de transición vítrea en la muestra con un 12% de talco. El salto en la capacidad calorífica observado en los

termogramas está relacionado con la cantidad de unidades que participan en la transición. Este hecho está relacionado con su mayor contenido en fase amorfa, o lo que es lo mismo su menor contenido en fase cristalina, en comparación a la muestra sin refuerzo.

Por último de la caracterización mecánica realizada mediante el Análisis Dinamomecánico (DMA) se concluye que la rigidez del Polipropileno de Alto Impacto aumenta con la adición de talco y que tanto el material reforzado como el que no contiene refuerzo son resistentes a condiciones extremas de las que podrían ser expuestos durante su uso.

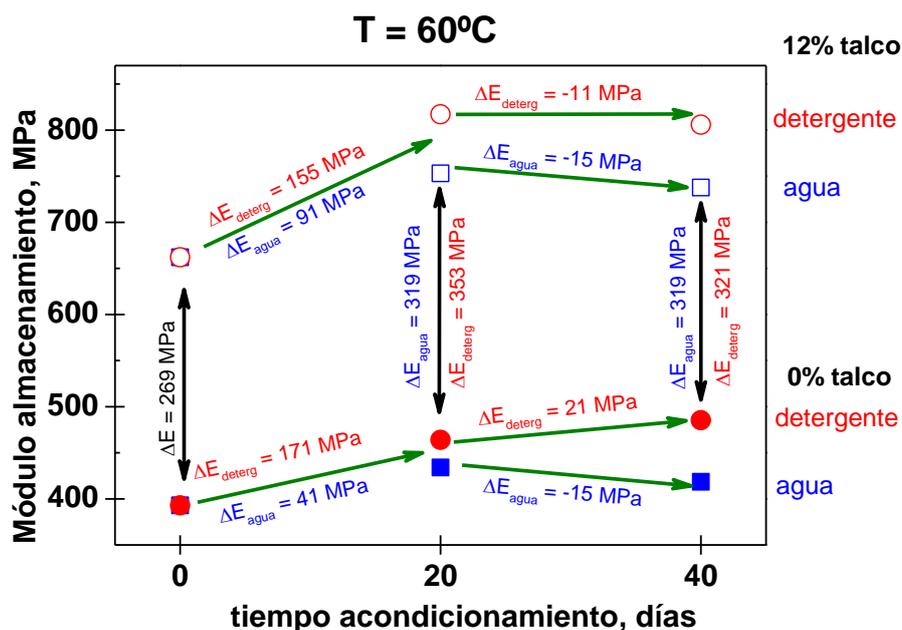


Figura 5. 1: Comparación de los resultados mecánicos obtenidos para ambas muestras

Atendiendo a la **Figura 5.1** se observa una comparación de los resultados obtenidos para las diferentes muestras y los distintos acondicionamientos. En primer lugar, comparando la muestra que no contiene talco con la reforzada se observa que con una adición de un 12% en talco el módulo de almacenamiento aumenta significativamente, En segundo lugar, atendiendo a los diferentes test de resistencia ejecutados, se observa que en el caso en el que se obtiene una mayor rigidez es en el del acondicionamiento en una disolución de detergente, tanto para la muestra que no contiene refuerzo como para la reforzada. En último lugar, prestando atención al efecto del tiempo de acondicionamiento sobre la rigidez, se puede apreciar, para ambas muestras, como el módulo de almacenamiento no varía significativamente a pesar de estar 20 días más sometidas al acondicionamiento.

Uno de los objetivos expuestos en el Capítulo 1 era el de caracterizar la resistencia a agentes químicos a los que puede estar expuesto el material durante su uso. Esto se ha

cumplido en el Análisis Dinamomecánico (DMA) el cual se ha realizado para varias muestras sometidas a diferentes acondicionamientos.

El polipropileno de alto impacto caracterizado en este Trabajo es el utilizado para la aplicación de parachoques. En esta aplicación el material puede verse expuesto a agua y disoluciones de detergente (cuando se realiza el lavado del coche) a temperatura moderada, para caracterizar la resistencia de estos materiales, se han expuesto muestras de estos a dichas condiciones pero de forma extrema (elevando la temperatura) forzando así su resistencia. Primero de todo se ha obtenido que la rigidez del material aumenta al adicionar talco, cosa que es interesante para la aplicación de parachoques. En segundo lugar, al realizar los test de acondicionamiento tanto al Polipropileno de Alto Impacto que no contiene refuerzo como al reforzado con un 12% en talco, se ha deducido que la rigidez de estos materiales no disminuye con los test de resistencia, en todo caso aumenta. Como se ha explicado anteriormente en el Capítulo 4, esto es debido a la estructura de la matriz del polímero que es característica por los aditivos que han sido añadidos en su síntesis. En el caso de HIPP reforzado con un 12% en talco, esta resistencia, está relacionada con que estos acondicionamientos refuerzan la interfase matriz-refuerzo, ya que, cuando se adicionó el talco al HIPP no se utilizaron agentes de acoplamiento. Por lo tanto, se puede afirmar que estos materiales son resistentes a las condiciones a las que podrían estar expuestos durante su uso.

Como conclusión final, por los resultados obtenidos en cada una de las caracterizaciones, el material más idóneo para la aplicación de parachoques sería el Polipropileno de Alto Impacto reforzado con un 12% en talco principalmente. Esto es debido a que presenta una mayor rigidez, a una temperatura dada, frente al material no reforzado aunque tenga un menor grado de cristalinidad.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Horta Zubiaga Arturo. *Macromoléculas*. Madrid: UNED, 1982 (2)
2. Wikipedia: Página web donde se extrajo la estructura del monómero propileno: <http://es.wikipedia.org/wiki/Propileno>
3. Wikipedia: Página web de las diferentes tacticidades del Polipropileno: <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>
4. B. Lotz, J. C. Wittmann y A. J. Lovinger, *Polymer* 37, 4979 (1996)
5. F.J. Padden y H.D. Keith, *J. Appl. Phys.*, 30, 1479 (1959)
6. J. Varga en "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", J. Karger-Kocsis Ed., Chapman & may, London, Vol. 1, 56-115 (1995)
7. Harutun G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Estados Unidos: Editorial Marcel Dekker, 2003. ISBN 0-8247-4064-5.
8. Página web estructura del talco: <http://ceramica.wikia.com/wiki/Talco>
9. Página web de la empresa suministradora del material: LyondellBasell. <http://www.lyondellbasell.com/Home/index.htm>
10. Hull D., 1987, *Principles of Polymer Engineering*, Ed.Reverte, N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, Oxford Science Publications 1997.
11. Faraldos Marisol. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002. ISBN 8400080939.
12. Página web interacción electrones con la muestra en SEM: <http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf>
13. Cheetham A.K., Skarnulis A.J., Thomas D.M., IbeK., 1984, *Quantitative light element analysis by analytical electron microscopy*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 1603-1604.
14. Craig D. Q. M, Reading M, 2007, *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*, CRC Press, Boca Raton.
15. Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.
16. Página web TA Instruments: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=25&n=1&siteid=11>
17. CAVEDA CEPAS, Susana. *Copolímeros y Terpolímeros de Polipropileno*. Dirigida por la Doctora M<sup>a</sup> Rosario Benavente Castro y el Doctor Rafael Van Grieken Salvador. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, 2012.
18. J.X. Li,W.L. Cheung, D. Jia, *Polymer* 40(5) 1219-1222,1999.
19. Recomendaciones en la elaboración del presupuesto de los contratos de I+D, 2012. Información interna sobre preparación de contratos y modelos, centro de apoyo a la innovación, la investigación y la transferencia de tecnología (CTT) Universitat Politècnica de València.



**ANEXO I: PRESUPUESTO**

A continuación se expone el presupuesto de este Trabajo Final de Grado que ha sido elaborado según las bases del centro de apoyo a la innovación, la investigación y la transferencia de tecnología (CTT) de la Universitat Politècnica de València.<sup>18</sup>

<b>1. COSTE DE LA ELABORACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>					
<b>CONCEPTO</b>	<b>RENDIMIENTO (h)</b>	<b>COSTE UNITARIO (€/h)</b>	<b>UNIDADES</b>	<b>SUBTOTAL (€)</b>	<b>TOTAL (€)</b>
<b>1.1. ENSAYO DSC</b>					
Preparación de las muestras					
Técnico	0.5	22.40	2	<b>22.40</b>	
Realización del DSC					
Técnico	4	22.40	2	<b>179.20</b>	
Análisis e interpretación de los resultados					
Técnico	6	22.40	2	<b>268.80</b>	
					<b>470.40</b>
<b>1.2. ENSAYO DMA</b>					
Preparación de las probetas					
subcontratación	1	1	10	<b>10.00</b>	
Preparación test de resistencia al medio					
Técnico	0.25	22.40	8	<b>44.80</b>	
Realización del DMA					
Técnico	4	22.40	10	<b>896.00</b>	
Análisis e interpretación de los resultados					
Técnico	5	22.40	10	<b>1120.00</b>	
					<b>2070.80</b>
<b>1.3. ENSAYO SEM</b>					
Alquiler del Equipo de SEM	5	70	1	<b>350.00</b>	
Preparación de las muestras					
Técnico	1	22.40	1	<b>22.40</b>	
Realización de la SEM					
Técnico	5	22.40	1	<b>112.00</b>	
Análisis de los resultados					
Técnico	1	22.40	1	<b>22.40</b>	
					<b>506.80</b>

<sup>18</sup> Recomendaciones en la elaboración del presupuesto de los contratos de I+D, 2012. Información interna sobre preparación de contratos y modelos, centro de apoyo a la innovación, la investigación y la transferencia de tecnología (CTT) Universitat Politècnica de València.

CONCEPTO	RENDIMIENTO (h)	COSTE UNITARIO (€/h)	UNIDADES	SUBTOTAL (€)	TOTAL (€)
<b>2. MATERIAL FUNGIBLE</b>					
<b>2.1. Disoluciones</b>					
- Acetona 1 L	1	16	1	<b>16.00</b>	
- Agua destilada 1L	1	19.31	1	<b>19.31</b>	
- Solución detergente 1L	1	8.78	1	<b>8.78</b>	
<b>2.2. Cápsula DSC-TA Instrument</b>	1	215 €/ pack 200	2	<b>2.15</b>	
<b>2.3. N<sub>2</sub> seco</b>	30	10	1	<b>300</b>	
<b>2.4. Frasco lavador polietileno-Afora</b>	1	4	2	<b>8.00</b>	
<b>2.5. Placas Petri-Afora (60x15 mm)</b>	1	1.52	10	<b>15.20</b>	
<b>2.6. Viales vidrio-Afora</b>	1	1	8	<b>8.00</b>	
<b>2.7. Matraz aforado-Afora 1000 mL</b>	1	59.20	1	<b>59.20</b>	
<b>2.8. Vaso de precipitados-Afora 100mL</b>	1	3	5	<b>15.00</b>	
<b>2.9. Vidrios de reloj-Afora (Diam 250 mm)</b>	1	7.16	10	<b>71.60</b>	
					<b>523.24</b>
<b>3. MATERIAL INVENTARIABLE</b>					
<b>3.1. MDSC TA Instruments Q-20</b>	1	120000.00	1 mes	<b>1000.00</b>	
<b>3.2. DMA TA Instruments Q-800</b>	1	180000.00	15 días	<b>750.00</b>	
<b>3.3. PC's</b>	1	600	5 meses	<b>41.66</b>	
<b>3.4. Software ThermalAdvantage</b>	1	5000.00	4 meses	<b>278.00</b>	
<b>3.5. Estufa vacío</b>	1	4000.00	2 meses	<b>66.70</b>	
<b>3.6. Balanza de precisión</b>	1	4000.00	1 mes	<b>33.30</b>	
<b>3.7. Prensa</b>	1	3880.00	1 mes	<b>32.33</b>	
<b>3.8. Kit Llave dinamométrica</b>	1	4020.00	1 mes	<b>33.50</b>	
					<b>2235.49</b>
<b>4. TOTAL</b>					<b>5806.73</b>
<b>5. COSTES INDIRECTOS (25% de los costes directos)</b>					<b>1451.68</b>
<b>TOTAL</b>				<b>7258.41</b>	

A continuación se realizarán una serie de aclaraciones sobre dicho presupuesto:

En primer lugar, en el punto uno de la Tabla se ha realizado el cálculo del coste directo que ha supuesto ejecutar cada una de las Técnicas de Caracterización que se han empleado en este TFG. Cabe destacar que para cada una de las Técnicas se ha tenido en cuenta el personal que ha sido necesario para cada caracterización con la excepción de que en el caso de la SEM, también está incluido el coste del alquiler del equipo ya que no se disponía de este.

En segundo lugar, atendiendo al punto dos de la Tabla expuesta, se presupuesta el material fungible, este término hace referencia a todos aquellos aparatos de vida útil baja que han sido empleados en la realización de este Trabajo. El presupuesto del material fungible debe cubrir su valor de adquisición.

Por último, en el punto tres, se presupuesta el material inventariable en este punto se ha presupuestado la amortización de los equipos que han sido comprados específicamente para este trabajo objeto de presupuesto. La amortización de los equipos ha sido calculada de la siguiente forma:

$$\text{Amortización} = \frac{A \cdot C}{B}$$

#### **Ecuación 1. Anexo I**

Dónde:

- A: Meses usado.
- B: Periodo de amortización (si se trata de un equipo científico son 10 años y si se trata de ordenadores o Software son 6 años).
- C: Coste del equipo.

Para verlo de una manera más clara se va a calcular dicha amortización para el equipo MDSC TA Instruments Q-20 (punto 3.1 de la Tabla del presupuesto).

Para este equipo los datos que se tienen son los siguientes:

- Meses usado = 1 mes
- Periodo de amortización = 10 años (se trata de un equipo científico)
- Coste del equipo = 120000.00 €

Aplicando la Ecuación 1. Anexo 1 para este caso se ha obtenido lo siguiente:

$$\text{Amortización} = \frac{1 \text{ mes} \cdot 120000.00 \text{ €}}{10 \text{ años} \cdot 12 \text{ meses}} = 1000 \text{ €}$$

De esta forma se ha calculado la columna Subtotal (€) para el punto tres del presupuesto (material inventariable).

Una vez se han calculado los costes directos de cada uno de los puntos explicados anteriormente, se ha realizado la suma de estos obteniendo así un total de 5806.73 € que sumándole los costes indirectos (el 25% de los directos) que son de 1451.68 € finalmente se ha obtenido un coste total del trabajo de 7258.41 €.