



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

MOTIVACIÓN

El Trabajo Final de Grado (TFG) realizado se encuentra motivado por mi interés personal en el campo de la investigación y el desarrollo de los polímeros, así como de las técnicas utilizadas para la caracterización de éstos.

Este proyecto fue llevado a cabo en el laboratorio de investigación y en la sala informática del Departamento de Termodinámica Aplicada en la de Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Univesitat Politècnica de València. Allí se realizó la parte experimental del proyecto utilizando muestras de polipropileno de alto impacto reforzado con fibras de vidrio cortas aportadas por la empresa LyondellBasell. Este TFG además de ampliar mi formación en el campo de los polímeros, y en algunas de las técnicas empleadas para su caracterización, ha permitido aportar información adicional a la empresa sobre las características de las muestras suministradas. Así, durante el desarrollo de este TFG he podido aprender nuevos conceptos y aplicar los conocimientos adquiridos durante la formación universitaria, así como participar en la resolución de problemas e interpretación y análisis de resultados en el campo de la investigación y desarrollo de nuevos materiales.

JUSTIFICACIÓN TÉCNICA

La principal razón para la realización del presente TFG ha sido la alta demanda del polipropileno de alto impacto reforzado con fibra de vidrio en el mercado del sector automovilístico. La utilización de estos materiales de baja densidad, tanto por la matriz polimérica como por el refuerzo, debe 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 reducción del peso de estos materiales compuestos sin alterar sus propiedades mecánicas, o mejorándolas, se ha convertido en un asunto importante en el campo de la investigación en el sector de automoción. Con la utilización de fibras de refuerzo, aditivos y otras modificaciones, se puede variar la densidad del material obteniéndose una excelente relación entre la resistencia mecánica y el peso.

En el caso concreto de este TFG, donde los materiales estudiados están destinados a la fabricación de piezas estructurales, a parte de las características generales requeridas para los materiales aplicados en el sector de la automoción, se buscan también otras características relacionadas sobretodo con la resistencia del material. Las principales características que se tendrán en cuenta a la hora de evaluar los materiales para esta aplicación concreta serán: resistencia a choques, vibraciones y gradientes de temperatura; adecuada relación entre el módulo elástico y resistencia al impacto; estabilidad dimensional para asegurar sellados; bajo coeficiente de expansión térmica lineal; y resistencia química a combustibles y lubricantes. De todas ellas, en este TFG se ha abordado el análisis de las propiedades térmicas y de la rigidez de los materiales.

RESUMEN

A lo largo de estos últimos años, se ha visto incrementada la utilización de materiales constituidos por una matriz de naturaleza polimérica combinada con distintos tipos de refuerzos. De esta manera, se consiguen unas propiedades óptimas para el uso final del material, fruto de la combinación de las propiedades de los materiales origen, además de mejorar los costes del producto final. Entre las matrices poliméricas utilizadas destaca el polipropileno, el cual es el más usado en el sector de automoción y electrodomésticos. Se trata de un polímero inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante y su tecnología de producción es de muy bajo impacto ambiental.

En este TFG se recoge el estudio del comportamiento térmico y mecánico de composites de polipropileno de alto impacto (iPP) reforzados con fibras de vidrio para su aplicación en piezas estructurales en el sector de automoción. Para cumplir dicha finalidad se han utilizado distintas técnicas experimentales, las cuales se recogen en el Capítulo 3. La morfología de las muestras fue analizada por microscopia electrónica de barrido (Capítulo 3.1), el análisis del comportamiento térmico se realizó por calorimetría diferencial de barrido (Capítulo 3.2) y la rigidez en términos del módulo de elasticidad de los materiales en función del refuerzo, fue evaluada a diferentes temperaturas características mediante análisis dinamomecánico (Capítulo 3.3). En el Capítulo 4 se hace un análisis comparativo y una discusión de las similitudes y diferencias entre los diferentes materiales. En este capítulo se presentan gráficos y tablas con el objetivo de explicar con mayor claridad los resultados experimentales conseguidos. En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas. En el Capítulo 6 se muestra el presupuesto asociado a la realización de dicho proyecto. En el Capítulo 7 se recoge la literatura consultada en la realización del TFG. Por último, en el Capítulo 8 se han recogido los anexos.

Índice

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	7
1. OBJETIVO	9
2. ANTECEDENTES. ASPECTOS GENERALES.....	11
2.1. Polipropileno de alto impacto.....	11
2.1.1. Estructura del polipropileno.....	11
2.1.2. Características del polipropileno. Polipropileno de alto impacto: proceso de fabricación y características principales.....	13
2.1.3. Aplicaciones del polipropileno	14
2.2. Material de refuerzo: fibra de vidrio.....	15
2.2.1. Introducción. Los materiales compuestos.	15
2.2.2. Fibras de vidrio	16
2.2.3. Características principales.....	17
2.2.4. Composición fibras de vidrio	18
2.2.5. Proceso de fabricación.	19
2.2.6. Interacción PP-fibra de vidrio.....	20
2.2.7. Usos de la fibra de vidrio.....	23
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	25
3.1. Análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
3.1.1. Fundamentos de la microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
3.1.2. Preparación de las muestras	28
3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29
3.2.1. Equipo.....	30
3.2.2. Fundamento teórico.....	32
3.2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MTDSC)	32
3.2.4. Procesos térmicos del polipropileno en la DSC.....	33
3.3. Análisis mecánico dinámico (DMA).....	34
3.3.1. Fundamentos del DMA.....	35
3.3.2. Equipos	37
4. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	41
4.1. Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)	41

4.2.	Análisis de DSC	41
4.2.1.	Preparación de muestras	41
4.2.2.	Muestra de iPP con 0% de fibra de vidrio (0%FV)	44
4.2.3.	Muestra de iPP con 20% de fibra de vidrio (20%FV)	49
4.2.4.	Muestra de iPP con 30% de fibra de vidrio (30%FV)	54
4.2.5.	Comparación de los distintos parámetros obtenidos del análisis de DSC para los distintos porcentajes de fibra de vidrio en el iPP	58
4.3.	Análisis de DMA.....	65
4.3.1.	Preparación de las muestras	65
4.3.2.	Condiciones de operación del equipo	65
4.3.3.	Presentación de resultados	66
4.3.4.	Discusión de resultados.....	76
5.	CONCLUSIONES	79
6.	PRESUPUESTO	81
7.	BIBLIOGRAFÍA	85
8.	ANEXOS	89

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

ΔH_c :	Calor de cristalización
ΔH_f :	Calor de fusión
c_p :	Calor específico
DMA:	Análisis mecánico dinámico
DSC:	Calorimetría diferencial de barrido
DTA:	Análisis térmico diferencial
E' :	Módulo de almacenamiento o elástico
E'' :	Módulo de pérdidas o componente viscosa
E_m :	Energía eléctrica aportada la muestra
E_r :	Energía eléctrica aportada la referencia
FV:	Fibra de vidrio
iPP:	Polipropileno de alto impacto
M_n :	Media numérica
M_w :	Media en peso
M_μ :	Media viscosimétrica
MTDSC:	Calorimetría diferencial de barrido modulada
PP:	Polipropileno
PPI:	Polipropileno isotáctico
Q:	Calor
T:	Temperatura
T_c :	Temperatura de cristalización
T_f :	Temperatura de fusión
T_g :	Temperatura de transición vítrea
TGA:	Termogravimetría
T_m :	Temperatura de la muestra
T_p :	Temperatura programada
T_r :	Temperatura de referencia
Vidrio C:	Vidrio corrosión
Vidrio D:	Vidrio dieléctrico
Vidrio E:	Vidrio eléctrico
Vidrio S:	Vidrio resistente
W_m :	Constante del sistema que depende de las características de la muestra
W_r :	Constante del sistema que depende de las características de la referencia

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura polipropileno sindiotáctico.

Figura 1.2. Estructuras cristalinas del iPP: a) estructura α , b) estructura β y c) estructura γ .

Figura 1.3. Diferentes partes de un coche fabricados a partir de materiales poliméricos.

Figura 2.1. Estructuras molecular de la sílice: a) estructura tridimensional, b) estructura bidimensional.

Figura 2.2. Reacción de hidrólisis del silano orgánico al silanol correspondiente.

Figura 2.3. Enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de silanol y la superficie del vidrio.

Figura 2.4. Polisiloxano unido a la superficie del vidrio.

Figura 2.5. Grupo orgánico-funcional R se combina con la matriz polimérica.

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

Figura 3.2. Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Figura 3.3. Efectos básicos de los electrones al chocar 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. Esquema simplificado del modo de funcionamiento del microscopio de barrido electrónico (SEM).

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

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.

Figura 3.7. Esquema de funcionamiento del equipo de DSC.

Figura 3.8. Imagen del Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments

Figura 3.9. Termograma de un polímero con las diferentes zonas características señalizadas.

Figura 3.10. Esquema de la ecuación que se obtiene del balance de energía en el DSC modulado junto con las partes del DSC modulado que se corresponden con cada parámetro de la ecuación.

Figura 3.11. Gráfico de los diferentes estados físicos característicos de un polímero en función de la temperatura.

Figura 3.12. Gráfico que muestra la relación tensión-deformación de un material viscoelástico.

Figura 3.13. Representación del módulo elástico como suma del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas.

Figura 3.14. Tipos de ensayo posibles en el DMA.

Figura 3.15. Tipos de configuraciones posibles en el DMA.

Figura 3.16. Estructura interna del equipo de DMA con las diferentes partes del mismo

Figura 3.17. Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 30% de refuerzo de fibras cortas de vidrio.

Figura 4.1. Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 30% de refuerzo de fibras cortas de vidrio.

Figura 4.2. Balanza y colocación de la muestra en la cápsula con pinzas

Figura 4.3. Prensa TA_Instruments

Figura 4.4. Retiro de las tapas del DSC para la posterior colocación de la cápsula con la muestra.

Figura 4.5. Colocación de la cápsula con la muestra en el DSC, donde previamente se había colocado la cápsula de referencia

Figura 4.6. Esquema de los ciclos térmicos aplicados a las muestras en la DSC.

Figura 4.7. Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV)

Figura 4.8. Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) con la caracterización llevada a cabo en las tres zonas.

Figura 4.9. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) en la zona de cristalización.

Figura 4.10. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) en la zona de fusión. La curva de color azul y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente.

Figura 4.11. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) en la zona de la transición vítrea.

Figura 4.12. Termograma de la muestra de PP de alto impacto con un 20% de FV como refuerzo.

Figura 4.13. Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (20%FV) con la caracterización llevada a cabo en las cuatro zonas.**Figura 4.14.** Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona de cristalización.

Figura 4.15. Zoom del termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona de fusión. La curva de color azul y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente.

Figura 4.16. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona de transición vítrea.

Figura 4.17. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona del proceso de fusión a los 45°C.

Figura 4.18. Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV)

Figura 4.19. Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) con la caracterización llevada a cabo en las tres zonas.

Figura 4.20. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) en la zona de cristalización.

Figura 4.21. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) en la zona de fusión. La curva de color azul y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente.

Figura 4.22. Zoom del termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) en la zona del proceso de fusión a los 45°C.

Figura 4.23. Termograma de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x% FV, x= 0, 20 y 30) en la zona 1 (Proceso de cristalización).

Figura 4.24. Representación del flujo de calor frente a T/Tc de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x% FV, x= 0, 20 y 30) en la zona 1 del termograma (Proceso de cristalización).

Figura 4.25. Termograma de las muestras de PP de alto impacto de con diferentes contenidos de refuerzo (iPP/x%FV, x= 0, 20 y 30) en la zona donde tiene lugar el proceso de fusión: **a)** Primer barrido. **b)** Segundo barrido.

Figura 4.26. Termograma de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x%FV, x= 0 y 20) en la zona 3 (Transición vítrea).

Figura 4.27 Termograma de las muestras de PP de alto impacto con diferentes refuerzos (iPP/x%FV, $x=0$ y 20) en la zona 4 (Proceso de fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente).

Figura 4.28. Gráfico con los resultados del DMA expresados en términos del módulo de almacenamiento en las muestras tal como se recibieron con diferentes porcentajes de refuerzo.

Figura 4.29. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas con agua

Figura 4.30. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas con agua.

Figura 4.31. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas con agua.

Figura 4.32. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas con solución jabonosa.

Figura 4.33. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas con solución jabonosa.

Figura 4.34. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas con solución jabonosa.

Figura 4.35. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas durante 20 días.

Figura 4.36. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas durante 20 días

Figura 4.37. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas durante 20 días.

Figura 4.38. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas durante 40 días.

Figura 4.39. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas durante 40 días.

Figura 4.40. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas durante 40 días.

ÍNDICE DE TABLAS

- TABLA 1.1.** Composiciones del vidrio usado para la fabricación de fibras (% en peso).
- TABLA 1.2.** Propiedades características del Vidrio E.
- TABLA 2.1.** Peso de las muestras caracterizadas por DSC.
- TABLA 2.2.** Resultados de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV) en la zona de cristalización.
- TABLA 2.3.** Resultados de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV) en la zona de fusión.
- TABLA 2.4.** Resultados del grado de cristalinidad de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV).
- TABLA 2.5.** Resultados de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV) en la zona de transición vítrea en el Barrido 1.
- TABLA 2.6.** Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV) en la zona de cristalización.
- TABLA 2.7.** Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV) en la zona de fusión
- TABLA 2.8.** Resultados del grado de cristalinidad de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV).
- TABLA 2.9.** Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV) en la zona de transición vítrea en el Barrido 1.
- TABLA 2.10.** Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (30%FV) en la zona de cristalización.
- TABLA 2.11.** Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (30%FV) en la zona de fusión
- TABLA 2.12.** Resultados del grado de cristalinidad de la muestra de iPP con refuerzo (30%FV).
- TABLA 2.13.** Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de cristalización de las diferentes muestras de iPP reforzadas con distintos porcentajes de fibra de vidrio (x% FV, x=0, 20, 30).
- TABLA 2.14.** Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de fusión de las diferentes muestras de iPP reforzadas con distintos porcentajes de fibra de vidrio (x%FV, x=0,20,30)
- Tabla 2.15.** Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de transición vítrea de las diferentes muestras de iPP sin refuerzo y de iPP con un 20% de FV
- TABLA 2.16.** Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de fusión a los 45°C de las diferentes muestras de iPP reforzadas con un 20% y 30% FV
- TABLA 2.17.** Características principales de la DMA Q-800 de TA Instruments
- TABLA 2.18.** Geometría de las diferentes muestras utilizadas en los ensayos.
- TABLA 2.19.** Presupuesto para la realización del proyecto.

1. OBJETIVO

El objetivo de este Trabajo Final de Grado es la evaluación de las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas de distintas muestras de polipropileno de alto impacto (iPP) reforzado con diferentes porcentajes de fibra de vidrio (FV=x%; x=0,20,30), de cara a la elección más adecuada para el diseño de piezas estructurales en el sector automovilístico. Las muestras fueron proporcionadas por la empresa LyondellBasell. Se pretende determinar qué porcentaje de fibra de vidrio es el más adecuado en la fabricación de piezas estructurales.

Así mismo, se analizarán las propiedades mecánicas de los materiales sometidos a acondicionamientos en diferentes medios. Se trata de discernir si un determinado material es lo suficientemente resistente en diferentes condiciones para un uso concreto.

2. ANTECEDENTES. ASPECTOS GENERALES

2.1. Polipropileno de alto impacto

2.1.1. Estructura del polipropileno

El polipropileno (PP) es un termoplástico formado por monómeros de propileno a lo largo de su cadena polimérica. El propileno es una olefina por lo que el polipropileno se obtiene por polimerización por adición.¹

El PP se compone de una cadena principal de átomos de carbono entrelazados entre sí, de la cual cuelgan grupos metilo (CH_3). Modificando las condiciones de polimerización es posible obtener diferentes tipos de polipropileno. Así, dependiendo de la posición relativa de los grupos metilo se distinguen tres tipos de PP: isotáctico, sindiotáctico y atáctico.^{1,2} En el polipropileno isotáctico todos los sustituyentes se encuentran en el mismo lado de la cadena, en el sindiotáctico los sustituyentes se encuentran de forma alterna a un lado y otro de la cadenas y en al atáctico se encuentran de forma aleatoria.³

La mayor estereorregularidad del PP isotáctico viene acompañada de una mayor cristalinidad. Así el PP isotáctico (PPi) es el que presenta propiedades de mayor interés industrial. El PPI se consigue mediante la polimerización de coordinación o estereoespecífica.¹ La estereoquímica del PPI se muestra en la **Figura 1.1**. En ella se aprecia el ordenamiento estereorregular del grupo metilo, que posibilita una mayor cristalización del polímero.

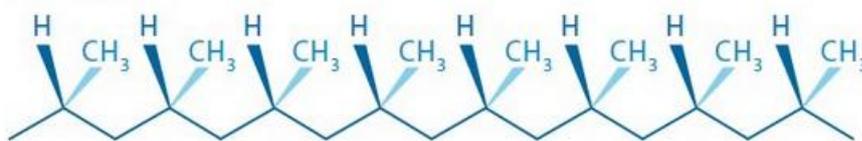


Figura 1.1. Estructura polipropileno isotáctico.⁴

Las cadenas del polipropileno isotáctico cuando cristalizan desde el estado fundido adoptan una conformación helicoidal.² Dicha conformación puede presentar distintas

¹ Álvarez, S. (2013). *Tema I. Generalidades de los polímeros*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València.

² Aranda, F. (2003). *Aspectos cinéticos y morfológicos en la cristalización isotérmica del polipropileno isotáctico i-PP*. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León.

³ Karian, H. G. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. (2nd ed.) Marcel Dekker.

⁴ Formación de los Polímeros Sintéticos. Reacciones de Adición. Recuperado desde <http://www.fullquimica.com/2013/01/formacion-de-los-polimeros-sinteticos.html>

configuraciones, según la posición del grupo metilo sea iso-inclinada (por encima respecto al plano del enlace CH-CH₂) o anti-inclinada (por debajo del plano).

Las cadenas helicoidales de polipropileno se agrupan siguiendo diferentes geometrías de empaquetamiento dependiendo de las condiciones de cristalización, la utilización de agentes nucleantes específicos, etc.⁵

Así, el polipropileno isotáctico en función de dicho empaquetamiento, generalmente se presenta en tres formas cristalinas conocidas como monoclinica ó α , trigonal ó β y ortorrómbica ó γ ⁶ (**Figura 1.2**). La estabilidad relativa de cada una de estas formas alotrópicas del PPI viene determinada por su correspondiente energía libre.⁷

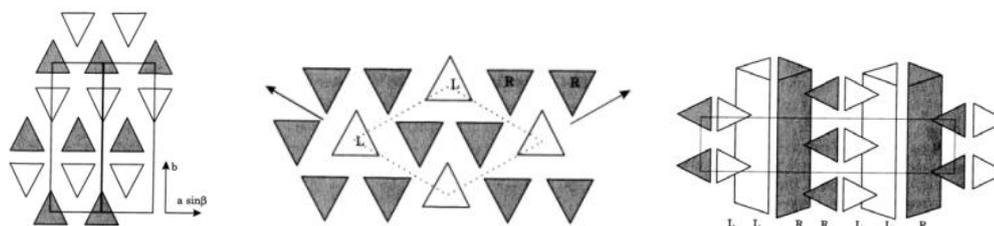


Figura 1.2. Estructuras cristalinas del iPP: a) estructura α , b) estructura β y c) estructura γ ⁸

Habitualmente, en condiciones normales de cristalización, el polimorfo cristalino que se desarrolla es el monoclinico, ya que es el más estable. Su temperatura de fusión se encuentra en torno a los 165°C.⁹

La fase cristalina β aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla, pero normalmente aparece por la adición de determinados agentes nucleantes.⁶ Estos agentes pueden cambiar la estructura morfológica del PPI de diferentes formas, lo cual reduce los tiempos de procesamiento desde el fundido e influye decisivamente sobre el conjunto de propiedades finales del material y sus aplicaciones.

Por otra parte, bajo ciertas circunstancias como una velocidad de cristalización lenta, la fase γ coexiste con la forma α . En estos casos aparece un hombro en la endoterma asociada a la fusión de la fase α que está relacionada con la fusión de la fase γ , la cual puede parcialmente recrystalizar dentro de la fase α .⁷

⁵ Benavente, R. y Polo, M. J. (2008). *Efecto del peso molecular en la formación de polimorfismo β en el polipropileno isotáctico metalocénico*. Simposio Latinoamericano de Polímeros SLAP.

⁶ Abad, M. J., Arribas J.M., Gómez M.A. y Marco, C. (2005). *Análisis de la cristalización dinámica de polipropileno isotáctico en presencia de ácido pimélico*. Revista Iberoamericana de Polímeros.

⁷ Bouza, R., Marco, C. y Martín, Z. (2007). *Comportamiento de cristalización y fusión en compuestos de polipropileno y derivados de madera*. Revista Iberoamericana de Polímeros.

⁸ Cavedra, S. (2012). *Copolímeros y terpolímeros de polipropileno. Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas*. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. CSIC.

⁹ Lustiger, Arnold y Marzinsky. (2003). *Materiales compuestos polipropileno/fibras*. Oficina Española de Patentes y Marcas.

En cuanto a sus propiedades, el PP es el más ligero de los grandes plásticos comerciales con una densidad del orden de 0.905 g/cm^3 . Su punto de fusión ronda los 170°C , lo que le permite ser esterilizable. Tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a los -10°C .¹⁰

En cuanto al peso molecular de éste, al estar compuesto por moléculas de distintos pesos moleculares se considera que su peso molecular es el peso molecular medio de las moléculas que lo componen, y se puede medir como el M_n (media numérica), M_w (media en peso) y M_v (media viscosimétrica).^{3,11}

2.1.2. **Características del polipropileno. Polipropileno de alto impacto: proceso de fabricación y características principales**

Entre las características¹⁰ más importantes del polipropileno se encuentran:

- Alta resistencia a las altas temperaturas
- Rigidez y dureza
- Resistencia química
- Buenas propiedades dieléctricas.

No obstante, exhibe pobre resistencia al impacto a bajas temperaturas y su transparencia no es suficiente para algunas aplicaciones. Para evitar estos inconvenientes al homopolímero PP se le puede añadir un modificador de impacto. El más común es el etileno, el cual se añade entre un 5 y un 30% en el proceso de polimerización.

Este proceso, en el que se obtiene un copolímero aleatorio, se puede realizar de dos formas: *a)* introduciendo a la vez en un mismo reactor el etileno y el propileno, o *b)* introduciendo un copolímero en bloques de monómero del mismo tipo, lo cual se consigue llevando primeramente a cabo la polimerización del polipropileno en un reactor y luego, añadiendo en otro el etileno, que polimeriza sobre el PP ya formado. A estos últimos se les conoce como polipropileno de alto impacto (iPP), el cual presenta las siguientes características¹²:

- Excelente resistencia a bajas temperaturas.
- Mayor flexibilidad que el tipo homopolímero.
- Resistencia al impacto es mucho mayor que el Homopolímero.
- Menor resistencia química que el Homopolímero, debilidad que se acentúa a temperaturas elevadas.

¹⁰ Tecnología de los Plásticos. Materiales plásticos: características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado. Recuperado desde <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/polipropileno.html>

¹¹ Álvarez, S. (2013). *Tema II. Pesos moleculares de los polímeros*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València.

¹² Textos científicos. Tipos de Polipropileno. Recuperado desde <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno/tipos>

2.1.3. *Aplicaciones del polipropileno*

La producción y consumo mundial de plásticos, desde 1950, ha experimentado un incremento anual acumulativo del 10%, debido a un proceso de innovación continuo. Muchos materiales como la madera, el algodón, el papel, la lana, el acero, etc. han sido sustituidos por polímeros. Los mayores sectores de demanda de éstos son:

- Envase y embalaje
- Construcción
- Automoción
- Componentes eléctricos y electrónicos

La industria de automoción es un sector vital para la economía mundial, suponiendo más del 10% del comercio global de mercancías. España es el tercer fabricante de automóviles en Europa y el séptimo en el mundo, siendo el primer productor de vehículos industriales en Europa.¹³

En este sector predominan materiales compuestos reforzados con fibra o partículas. Estos materiales compuestos están sustituyendo cada vez más a los tradicionales por sus ventajas estructurales y de ligereza. Así, cada vez es más extenso su uso en la fabricación de diferentes partes del coche tales como cajas de batería, conductos de aire acondicionado, distintos tipos de láminas, parachoques, interiores, puertas, consolas, etc.³ (**Figura 1.3.**)



Figura 1.3. Diferentes partes de un coche fabricados a partir de materiales poliméricos.¹³

Uno de los materiales más utilizados como matriz de estos materiales compuestos es el polipropileno (PP) y sus derivados, como el polipropileno de alto impacto (iPP), que como se ha indicado anteriormente es un copolímero.

¹³ Inyección de Plásticos: Sector Automoción. Recuperado desde <http://www.zatecsa.com/inyeccion-de-plasticossector-automocion/>

En el caso de la fabricación de piezas estructurales en el sector de automoción, las condiciones que deben cumplir los copolímeros de alto impacto son las siguientes:

- 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
- Resistencia a choques
- Resistencia a vibraciones
- Resistencia a gradientes de temperatura
- Adecuada relación entre modulo elástico y resistencia al impacto
- Dimensionalmente estables para asegurar sellados
- Bajo coeficiente de expansión térmica lineal
- Resistencia química a combustibles y lubricantes
- Ausencia de olores que pueden llegar al habitáculo

2.2. Material de refuerzo: fibra de vidrio

2.2.1. *Introducción. Los materiales compuestos.*

Los materiales compuestos son materiales fabricados con el propósito de mejorar los valores de las propiedades que sus constituyentes presentan por separado.¹⁴

Existen diferentes criterios de clasificación de los materiales compuestos. Así, en función de la naturaleza de la matriz polimérica, dentro del mundo de los materiales compuestos se pueden distinguir tres tipos:

- Materiales compuestos de matriz orgánica.
- Materiales compuestos de matriz cerámica.
- Materiales compuestos de matriz metálica.

Un material compuesto está formado por:

- Matriz: orgánica (termoplástica y termoestable), metálica, cerámica, mineral.
- Constituyente estructural: fibras de vidrio, de carbono/grafito, de aramida, partículas de talco,...
- Cargas: Creta, sílice, óxido de titanio...

¹⁴ Antequera, P. y Miraverte, A. (1991). *Los materiales compuestos de fibra de vidrio*. Reverte, S. A.

- Aditivos: colorantes, estabilizantes, desmoldeantes...

A continuación se indican algunas de las principales funciones de la matriz en un material compuesto¹⁵:

- Mantiene la fase fibrosa en su lugar.
- Recubre la fibra y actúa como medio por el cual se transmite y distribuye una tensión aplicada a las fibras.
- Protege las fibras del deterioro superficial como resultado de las interacciones con su entorno, las cuales pueden producir defectos capaces de formar grietas, lo que supone una reducción importante de los niveles de resistencia del composite.
- Sirve de barrera para la propagación de grietas.

Por otra parte, las fibras son los componentes estructurales de los materiales compuestos. Tienen una gran efectividad de reforzamiento debido a una alta relación área/volumen. Las dos geometrías de refuerzo que favorecen esa alta relación área/volumen son: (i) filamento delgado (fibras) y (ii) de plaqueta. El uso de la geometría fibrilar da lugar a materiales anisótropos, mientras que la geometría en forma de placas generalmente proporciona materiales isotrópicas.¹⁶ En este TFG se ha trabajado con muestras en las que el aditivo de refuerzo son fibras de vidrio cortas.

2.2.2. *Fibras de vidrio*

La fibra de vidrio constituye el refuerzo más utilizado en la realización de materiales compuestos. Está formada fundamentalmente con sílice (SiO_2), que se combina con otros óxidos metálicos (CaO , B_2O_3 , NaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3).¹⁷ Estos vidrios son generalmente amorfos aunque pueden cristalizar parcialmente después de un calentamiento prolongado a altas temperaturas. Esta cristalización parcial conlleva una reducción de las propiedades de resistencia.¹⁴ La resistencia y el módulo elástico están determinados por la estructura tridimensional de los óxidos constituyentes. La estructura amorfa de este material está constituida por una red tridimensional de unidades poliédricas enlazadas en un vidrio de silicato de vidrio simple (**Figura 2.1.a**). Cada poliedro es una combinación de átomos de oxígeno alrededor de un átomo de silicio, estando conectados entre sí por fuertes enlaces covalentes.

¹⁵ Callister, W. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. Reverte, S. A. Barcelona. España.

¹⁶ Sanchis, M. J. (2013). *Tema III. Interfase fibra-matriz*. Departamento de Termodinámica Aplicada. Universitat Politècnica de València.

¹⁷ Besednjak, A. (2005). *Materiales Compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones*. Universitat Politècnica de Catalunya.

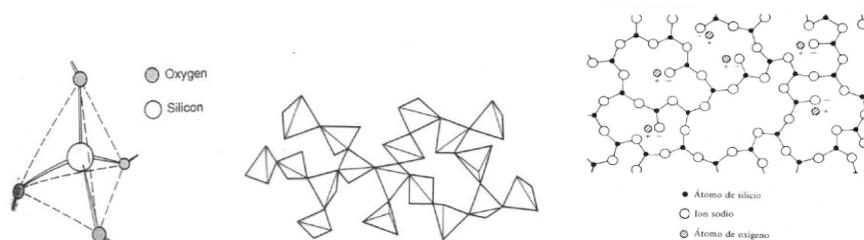


Figura 2.1. Estructuras molecular de la sílice: a) estructura tridimensional¹⁸, b) estructura bidimensional.¹⁹

En la **Figura 2.1.b)** se representa una proyección bidimensional de la estructura de las fibras de vidrio. Los iones metálicos forman enlaces iónicos con los átomos de oxígeno, no estando directamente unidos a la red.

La estructura de la red y la fuerza de los enlaces individuales pueden cambiar con la adición de óxidos metálicos de diferente naturaleza química, por ello es posible fabricar fibras de vidrio con distintas propiedades físicas y químicas.

Como consecuencia de la estructura tridimensional de estas fibras, las propiedades de las mismas son isotrópicas, a diferencia de lo que ocurre con otros tipos de fibra también ampliamente empleadas, como por ejemplo, las fibras de carbono o de tipo aramida.

2.2.3. **Características principales**

Las principales características¹⁴ de las fibras de vidrio son:

- RESISTENCIA MECÁNICA superior a la del acero.
- CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS. Excelente aislante térmico.
- INCOMBUSTIBILIDAD. La fibra de vidrio es incombustible por naturaleza, no propaga la llama ni origina con el calor ni humos ni toxicidad.
- ESTABILIDAD DIMENSIONAL. Tiene que ser poco sensible a las variaciones de temperatura e higrometría.
- COMPATIBILIDAD CON LAS MATERIAS ORGÁNICAS. Su aptitud a recibir diferentes recubrimientos creando un puente de unión entre el vidrio y la matriz le confieren la posibilidad de asociarse a numerosas resinas sintéticas así como a ciertas matrices minerales.
- IMPUTRESCIBILIDAD. No sufre ninguna alteración. No se pudre.
- DÉBIL CONDUCTIVIDAD TÉRMICA. Son útiles aislantes térmicos
- PERMEABILIDAD DIELECTRICA.

¹⁸ "Visiolearning. Rocas y Minerales. Minerales III: Los silicatos. Recuperado desde <http://www.visionlearning.com/es/library/Ciencias-de-la-Tierra/6/Minerales-III/140>

¹⁹ Hull, D. (1987). *Materiales compuestos*. Reverte, S. A.

- INTEGRACIÓN DE FUNCIONES.
- RESISTENCIA A LOS AGENTES QUÍMICOS.

2.2.4. **Composición fibras de vidrio**

Cuando se eleva suficientemente su temperatura el vidrio puede ser fibrado. Sin embargo, para efectuar esta operación es necesario centrarse en unas composiciones determinadas. En la práctica los vidrios más utilizados son aquellos a base de sílice que contiene en disolución por lo menos dos silicatos:

- Silicato alcalino: *p.e.* silicato de sodio
- Silicato alcalinotérreo: *p.e.* silicato de calcio

El óxido de sodio actúa como fundente, facilitando la obtención al bajar la temperatura de fusión de la sílice así como su viscosidad. Por el contrario, afecta a la resistencia química del vidrio y por ello se introduce un alcalinotérreo.¹⁴ En la **TABLA 1.1** se recogen las composiciones¹⁷ típicas de los cuatro vidrios más comúnmente empleados para la elaboración de fibras de vidrio.

TABLA 1.1. Composiciones del vidrio usado para la fabricación de fibras (% en peso). ²⁰				
Componente	Vidrio E	Vidrio C	Vidrio S	Vidrio D
SiO₂	52.4	64.4	64.4	73.5
Fe₂O₃, Al₂O₃	14.4	4.1	25	--
CaO	17.2	13.41	--	--
MgO	4.6	3.3	10.3	--
Na₂O, K₂O	0.8	9.6	0.3	--
B₂O₃	10.6	4.7	--	22.5
BaO	--	0.9	--	--

Vidrio E (Eléctrico)

Es el más comúnmente usado porque estira bien y presenta unas buenas propiedades de resistencia, rigidez, eléctricas y de desgaste. Representa el 90% de refuerzo para composites.

Aunque no se sabe con certeza el tipo de fibra de vidrio que se ha utilizado para fabricar las muestras que se han analizado en el laboratorio probablemente se trata de fibra de vidrio E. Sus propiedades se muestran en la **TABLA 1.2**.

²⁰ Vallenberger, F. y Bingham, P. A. (2010). *Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications*. Springer Science. Business Media.

Tipo de fibra	Resistencia a la tracción (MPa)	Resistencia a la compresión (MPa)	Densidad (g/cm ³)	Expansión térmica (um/m ² °C)	Temperatura de ablandamiento (°C)
Vidrio E	3445	1080	2.58	5.4	846

Vidrio C (Corrosivo)

Tiene una mayor resistencia a la corrosión química que el vidrio E, pero es más caro y tienen unas propiedades de resistencia inferiores.

Vidrio S [R] (Resistente)

Más caro que el E, pero tiene un módulo mayor y es más resistente a la temperatura. Se emplea para aplicaciones especiales como la aeronáutica, en la que el módulo superior puede justificar el coste adicional.

Vidrio D (Dieléctrico)

Su principal característica es su excelente poder dieléctrico, de ello su aplicación en radares, ventanas electromagnéticas...

2.2.5. **Proceso de fabricación.**

El proceso de fabricación de la fibra de vidrio consta de las siguientes etapas²²:

1. COMPOSICIÓN-FUSIÓN

Las materias primas, finamente molidas, se dosifican con precisión y se mezclan de forma homogénea. A continuación la mezcla es introducida en un horno de fusión y calentada a una temperatura determinada. En el caso del vidrio E que contiene poco álcalis y es rico en sílice y alúmina se necesitan temperaturas de fusión del orden de 1550°C.

2. FIBRADO

El vidrio fundido en el horno es distribuido por canales y alimenta a las hileras a unos 1250°C, que son baños de platino/rodio en forma prismática y agujereados en su base. Después se hace una colada por gravedad. A la salida de la hilera el vidrio se estira a gran velocidad, entre 10 y 60 m/s, y se enfría primero por radiación y después por pulverización de agua obteniéndose filamentos de varias micras de diámetro, uno por agujero.

²¹ Kalpakjian, Schmid y Steven R. (2002). *Manufactura, Tecnología e Ingeniería*. (4ª ed.) Pearson Educación de México.

²² Miravete, A., Larrodé, E. y Castejón, L. (2007). *Materiales Compuestos (I)*. Reverte, S. A. Barcelona. España.

3. ENSIMADO

El conjunto de filamentos desnudos, tal y como salen de la hilera directamente, es inutilizable. Para corregir los defectos y dotar de nuevas propiedades a la fibra, en función de su utilización, se revisten los filamentos con una fina película (ensimaje). Este proceso se hace a la salida de la hilera cuando la temperatura del vidrio está comprendida entre 80 y 120°C. El ensimaje utilizado depende de las futuras aplicaciones de las fibras y cumple diversas funciones:

- Proteger del daño la superficie de las fibras.
- Unir las fibras entre sí para facilitar el procesado.
- Lubricar las fibras para que puedan resistir las tensiones de rozamiento durante las operaciones de procesado subsiguientes.
- Dar unión química entre la superficie del vidrio y la matriz para aumentar la fuerza de unión.

4. BOBINADO

El grupo de filamentos se agrupa en una o varias unidades según diferentes geometrías y formas.

5. SECADO

Mediante diferentes dispositivos se eliminan el exceso de agua en que se había disuelto en ensimaje.

2.2.6. *Interacción PP-fibra de vidrio*

La naturaleza de la unión entre la matriz y la fibra depende de la ordenación atómica y las propiedades químicas de la fibra y de la conformación molecular y constitución química de la matriz de polímeros. La interfase es específica para cada sistema fibra-matriz.²³

La adhesión entre la fibra y la matriz puede ser atribuida a cinco mecanismos principales que pueden tener lugar en la interfase ya sea aisladamente o en combinación, para producir unión²⁴:

- ◆ Adsorción-humectación
- ◆ Interdifusión
- ◆ Atracción electrostática

²³ Etcheverry, M., Ferreira, M. L., Capiati, N. J. y Barbosa, S. E. (2011). *Influencia del Recubrimiento de las Fibras de Vidrio sobre la Efectividad de la Reacción de Copolimerización Propileno-Vidrio*. Planta Piloto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur.

²⁴ Hull, D., McCrum, N. G. (1987). *Principles of Polymer Engineering*. Reverte, S. A.

- ♦ Enlace químico
- ♦ Adhesión mecánica

La fibra de vidrio tiene una naturaleza polar mientras que el polipropileno es apolar. Como consecuencia, para asegurar una fuerte adhesión entre la superficie de la fibra y la matriz del polipropileno, es necesario modificar uno o ambos constituyentes para solucionar estos problemas.

Los métodos más utilizados son: hacer la superficie más hidrófila tratando el refuerzo con un tratamiento superficial, como el ácido esteárico, añadir otros aditivos, como silanos, zirconatos o titanatos, los cuales son capaces de crear un enlace químico entre la matriz y el refuerzo, o también se puede modificar la química del polipropileno adjuntando grupos polares como el ácido acrílico o el anhídrido maleico en la espina dorsal del polímero.¹⁵

En las muestras analizadas en este TFG no se sabe con certeza qué método se ha utilizado para mejorar la adhesión entre la fibra de vidrio y el polipropileno, pero es probable que sea la utilización de silanos. Los silanos son capaces de reaccionar tanto con la superficie de la fibra como con el polímero aumentando la adherencia entre los dos. Este método de unión consta de los siguientes pasos¹⁶:

- Hidrólisis del silano orgánico al silanol correspondiente.

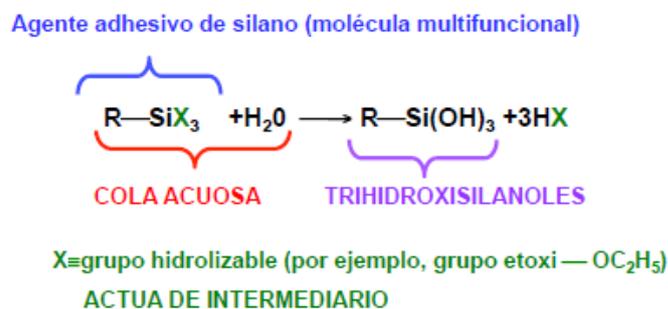


Figura 2.2. Reacción de hidrólisis del silano orgánico al silanol correspondiente.¹⁶

Los silanos órgano-funcionales son moléculas bifuncionales que poseen por una parte un terminal de cadena X que es un grupo hidrolizable, y en el otro terminal un grupo orgánico funcional R compatible con la matriz. En la hidrólisis se produce un trihidroxisilanol.²⁵ Éstos compiten con el agua en la superficie del vidrio por el enlace de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la superficie.

²⁵ Kunst, S. R., Matos, J. F. y Korb, M. A. (2011). *Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados*. Departamento de Metalurgia. Brasil.

b. Enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de silanol y la superficie del vidrio.

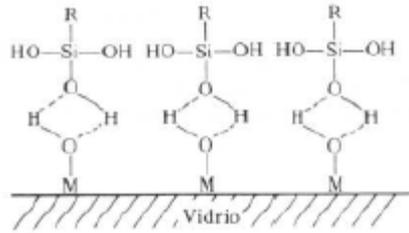


Figura 2.3. Enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de silanol y la superficie del vidrio.¹⁶

Cuando las fibras apretadas se secan, el agua es eliminada y se produce una reacción de condensación reversible entre el silanol y la superficie, y entre las moléculas de silanol contiguas en la superficie. El resultado es una capa de polisiloxano unido a la superficie del vidrio.

c. Polisiloxano unido a la superficie del vidrio.

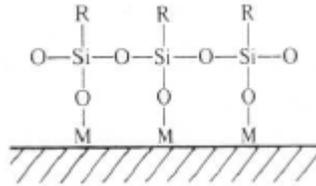


Figura 2.4. Polisiloxano unido a la superficie del vidrio.¹⁶

La fibra recubierta de silano presenta una superficie de grupos R hacia la matriz. Durante el proceso de curado los grupos reactivos de la matriz reaccionan con los grupos orgánico-funcionales R de forma que se unen fuertemente a la matriz curada.

d. Grupo orgánico-funcional R se combina con la matriz polimérica.

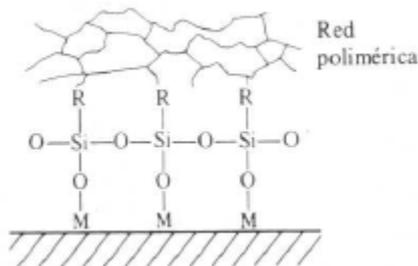


Figura 2.5. Grupo orgánico-funcional R se combina con la matriz polimérica.¹⁶

Es esencial que el grupo R sea escogido de forma que sea compatible con la estructura química de la matriz, y sea capaz o de enmarañarse o de formar enlaces con ella.

2.2.7. *Usos de la fibra de vidrio*

Los principales sectores¹⁴ donde se utiliza la fibra de vidrio se muestran a continuación.

- a) Automoción. Cascos de veleros, piezas de los coches, motocicletas, trenes, palas de helicópteros...
- b) Deporte. Terminaciones de tablas de surf, pértigas, kayak...
- c) Telecomunicaciones. Cables de fibra óptica para transmitir señales lumínicas, componentes de ordenadores...
- d) Construcción. Tanques, tuberías, torres de refrigeración, aislante térmico...

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Hay factores que cumplen un papel crucial en las propiedades físicas de los materiales compuestos. Algunos de estos factores son la naturaleza química de la matriz, el refuerzo y la interfase, el porcentaje de cada uno de los constituyentes o la forma y distribución de éstos. Es por ello de gran importancia la caracterización y control de cada uno de estos parámetros en la preparación de materiales compuestos con las propiedades adecuadas para la cumplir la función para la que éstos han sido diseñados.²⁴

Para la caracterización de estos parámetros críticos en las propiedades de los materiales compuestos es necesaria la realización de un análisis morfológico mediante la utilización de una técnica experimental apropiada.

En este TFG, el estudio morfológico de las muestras de polipropileno de alto impacto reforzado con diferentes porcentajes de fibra de vidrio se ha realizado utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL MODELO: JSM6300, el cual se muestra en la **Figura 3.1**. A partir de los resultados obtenidos se han podido analizar propiedades físicas del material compuesto tales como el tamaño de partícula, la forma, la textura y los detalles superficiales.



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

3.1.1. *Fundamentos de la microscopía electrónica de barrido (SEM)*

El microscopio electrónico de barrido utiliza un fino haz de electrones para explorar la muestra y conseguir una imagen. Hay diversos tipos de imágenes que se pueden obtener de la interacción entre los electrones y la muestra, las cuales dependen del tipo de señal producida por dicha interacción.²⁶ Esto permite combinar observación y análisis, dando lugar a diferentes tipos de microscopios y a distintas técnicas de análisis. En la **Figura 3.2** se representa un esquema de las emisiones procedentes de la muestra.

²⁶ Ojeda J. L. (1997). *Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología*. Universidad de Cantabria.

Cuando el haz de electrones choca con la muestra penetra en ella hasta una zona cuya profundidad depende del número atómico de los átomos que constituyen la muestra. En esta zona se produce la interacción de los electrones y los átomos de la muestra dando lugar a la emisión de distintos tipos de señales fundamentales.

Una parte de los electrones es dispersada hacia delante, los llamados electrones transmitidos, emergiendo por la cara inferior de la muestra. Estos electrones pueden ser utilizados para obtener una imagen bidimensional de la muestra.²⁶

Otra parte de los electrones es dispersada hacia atrás debido al choque de éstos con los núcleos o electrones de los átomos de la muestra. Se les denomina electrones retrodispersados y pueden interactuar con los átomos de la muestra dando lugar a otros tipos de señales. Si por el contrario, los electrones incidentes o retrodispersados colisionan con un electrón de un átomo de la muestra, le libera de su órbita produciéndose así un electrón secundario el cual tiene una energía de unos pocos eV. Los electrones Auger, con energías de hasta 2 keV, se producen por la interacción de un electrón incidente con un electrón de las capas internas del átomo.^{26 27}

El haz incidente da lugar también a rayos X debido a que por efecto del choque de un electrón con un núcleo de la muestra se produce una emisión de un electrón quedando un “hueco” que inmediatamente es ocupado por otro electrón situado en una capa más externa que el electrón desalojado. Esto se traduce en un exceso de energía denominada rayos X, con energías características de los elementos que forman parte de la muestra, y en muchos materiales de la emisión de luz cátodo luminiscencia. Finalmente, la corriente absorbida por la muestra permite el estudio de la estructura interna de los semiconductores.²⁷

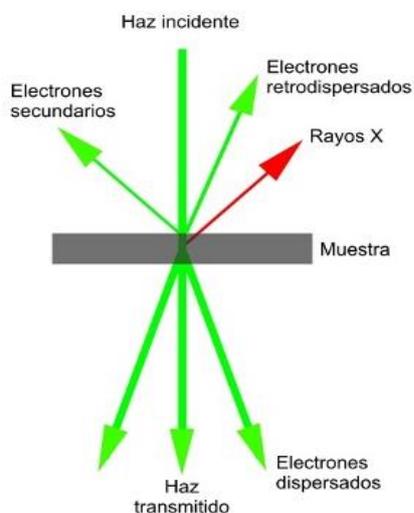


Figura 3.2. Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.²⁸

²⁷ Michler, G. H. (2008). *Electron Microscopy of Polymers*. [Versión de Springer]. Universitat Politècnica de València.

²⁸ Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga. Recuperado desde <http://www.uma.es/sme/nueva/FAQ.php>

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) las imágenes obtenidas corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV (**Figura 3.3**).

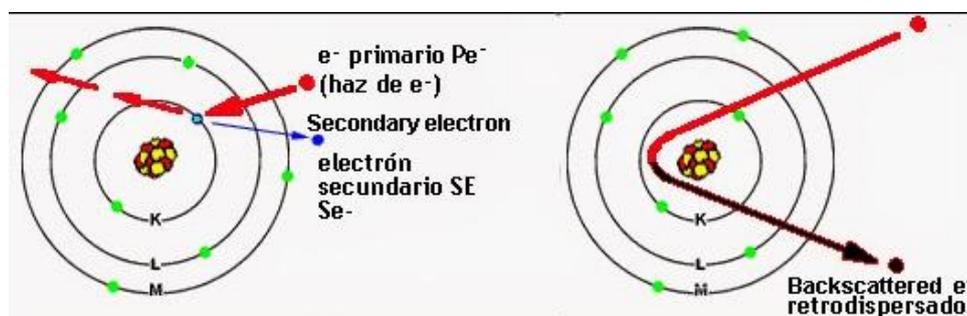


Figura 3.3. Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia. El electrón retrodispersado es aquel que cambia su trayectoria al atravesar un átomo, mientras que el electrón secundario es aquel que surge del átomo al colisionar con él un electrón primario, que a su vez es retrodispersado.²⁹

La muestra es analizada mediante un barrido de ésta en las direcciones x e y con un haz de electrones, de manera que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. Los electrones secundarios forman una capa superficial delgada de 50 a 100Å. Además, al tener rangos de energía bajos (menores de 50 eV) pueden ser dispersados al inicio de su trayectoria emergente permitiendo obtener información “en relieve” debido a que permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector.

La imagen que se obtiene a partir de la microscopía electrónica de barrido se representa en una escala de niveles de gris o en una tabla de colores. La escala de niveles de gris es una forma simple de representar la información de la imagen (en términos de altura, fuerza, fase, etc.) como regiones de diferente luminosidad. El convenio normalmente utilizado en una imagen topográfica es mantener el punto más bajo como negro y el punto más alto como blanco, con todo lo demás como un rango variable de tonos grises. En la práctica se utilizan 256 tonos diferentes de gris en una imagen.³⁰

En la **Figura 3.4** se muestra un esquema del modo de funcionamiento del SEM.

²⁹ SEM-EDS. El Microscopio Electrónico (I). Recuperado desde <http://rosellminerals.blogspot.com.es/2014/05/sem-eds-el-microscopio-electronico-i.html>

³⁰ Morris, V. J., Kirby, A. R. y Gunning, A. P. (1999). *Atomic Force Microscopy for Biologists*. Institute of Food Research. Norwich. UK.

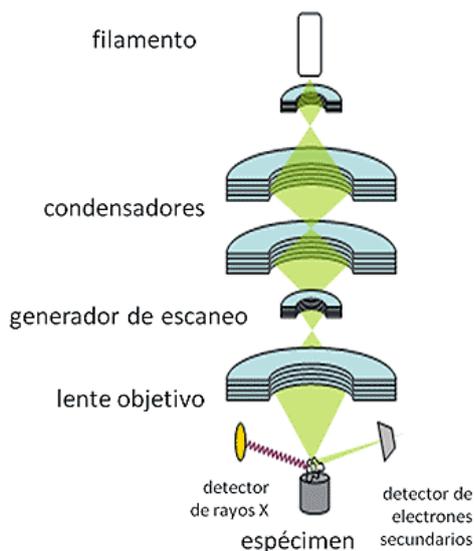


Figura 3.4. Esquema simplificado del modo de funcionamiento del microscopio de barrido electrónico (SEM).³¹

3.1.2. Preparación de las muestras

Se unieron a un pedestal metálico de cobre, diferentes trozos de cada una de las muestras mediante una cinta adhesiva conductora de doble capa (**Figura 3.5**), la cual tenía dos funciones principales. Por un lado servía para fijar las diferentes muestras al soporte metálico y, por otro, servía para establecer un contacto para la conducción de electricidad entre las muestras y el soporte.



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

Tiene que existir una buena conductividad eléctrica ya que, si la conductividad eléctrica de la muestra es demasiado pequeña, como consecuencia de la irradiación con el haz ésta puede cargarse produciéndose una disminución de la resolución y la claridad de la imagen. Para solucionar este posible problema y que las muestras pudieran descargarse a partir del soporte metálico se recubrieron con una película conductora de Au, Pd o Pt, lo cual se realizó en vacío con

³¹ La Microscopía: Herramientas para estudiar células y tejidos. Capítulo 5. El Microscopio Electrónico. Recuperado desde http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5_3.htm

un metalizador. El metalizador utilizado para cubrir las muestras con una película de oro se muestra en la **Figura 3.6a**.

En cuanto al proceso metalización, éste se basa en un proceso electroquímico debido a un cambio de potencial. El metalizador está formado por una cámara rellena de argón como gas inerte donde se encuentran dos placas polarizadas enfrentadas. En una de las placas, el ánodo, se encuentra la muestra que se quiere metalizar y, en la otra, el cátodo, se encuentra una placa de metal (Au, Pd, Pt).

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los polos de la placa, los electrones chocan con los átomos de gas inerte, los cuales chocan con la placa de metal desprendiendo los átomos de metal. Los átomos de metal son atraídos hacia la muestra de manera que esta queda cubierta por una película del metal que se encontraba en el cátodo (**Figura 3.6b**).

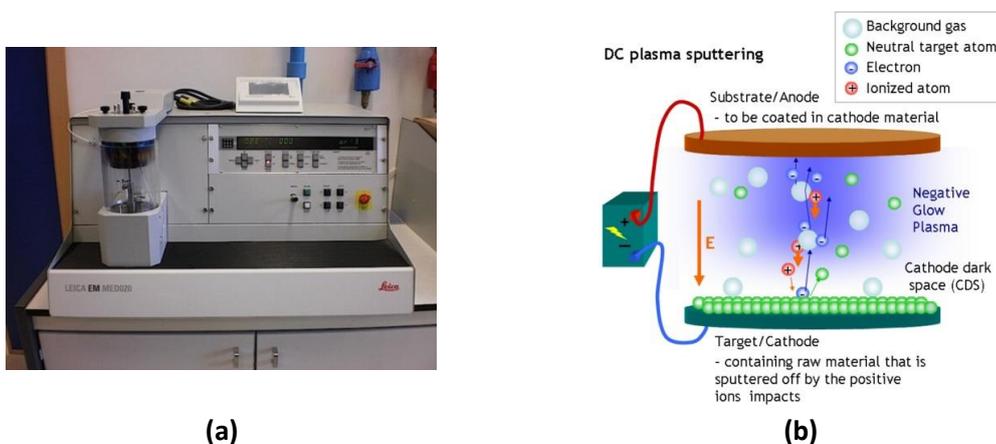


Figura 3.6. (a) Imagen del metalizador empleado para sombrear las muestras con oro (LEICA MICROSYSTEMS: BAL-TEC SCD-005) y (b) esquema simplificado proceso de metalización.

3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Entre las técnicas de análisis térmico, el DSC es el más versátil, puesto que permite cubrir muchos aspectos como identificar de forma cualitativa y cuantitativa los materiales, estudiar los procesos térmicos previos acumulados por el material o estudiar la degradación de éste.

En esta técnica se registran los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor) en la muestra, se añade energía térmica en ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura.

Así pues, si la muestra de material experimenta una transición, debido a que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida o envuelta en la transición, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición.³²

3.2.1. Equipo

El esquema general del funcionamiento del equipo del DSC se muestra en la **Figura 3.7**. Consiste en dos células equipadas con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada (T_p).

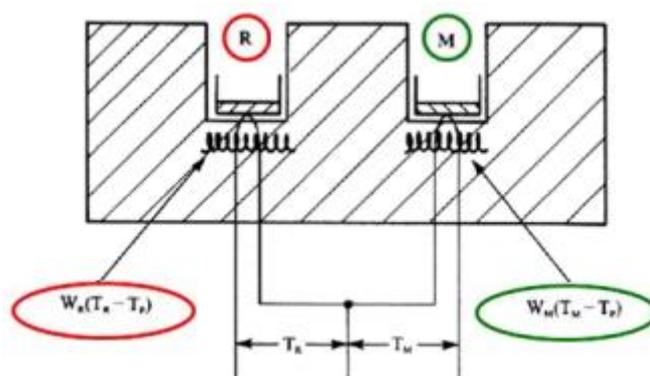


Figura 3.7. Esquema de funcionamiento del equipo de DSC.³³

Las temperaturas instantáneas de cada célula, muestra y referencia (T_m y T_r), se comparan con el valor de la temperatura programada (T_p). Si se detecta una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia debido a un cambio de fase en la muestra, se aporta energía hasta que la diferencia de temperatura es menor que un valor límite, el cual normalmente es menor de 0.01K. La energía aportada por unidad es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra. La sensibilidad máxima de este instrumento es de $35\mu\text{W}$.

El rango de temperatura del DSC comprende desde 110 hasta 1000K dependiendo del modelo de la muestra soporte elegido. Algunas unidades son solo diseñadas para operar en torno a los 290K, mientras que otras pueden usar todo el rango de temperaturas posible.

En comparación con el análisis térmico diferencial (DTA), el calor de un DSC es más pequeño y la respuesta ante cambios en la temperatura es más rápida, por lo que pueden ser utilizados mayores rangos de análisis. Estos instrumentos pueden mostrar rangos de escaneo de 0.3K/min hasta 320K/min tanto en calentamiento como en enfriamiento, aunque el máximo rango

³² Balart, R. y López J. (2003). *Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros*. Universitat Politècnica de València.

³³ Métodos de Análisis Térmico. Análisis Térmico Diferencial. Recuperado desde http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf

fiable es de 60K/min.³⁴ En la **Figura 3.8.** se muestra el equipo DSC utilizado en el laboratorio para realizar los ensayos.

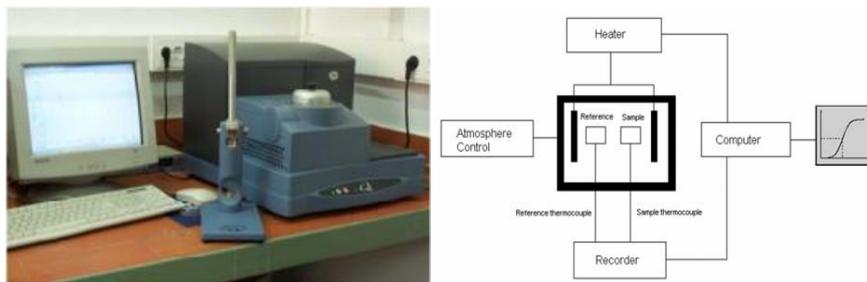


Figura 3.8. Imagen del Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments.

Si la muestra no experimenta ninguna transición térmica la energía que debe suministrar el sistema a la muestra y a la referencia es la misma. Aparece así una línea recta (línea base).

El proceso endotérmico necesita un aporte de energía adicional para mantener la misma temperatura que la referencia, y esta diferencia se representa, en el modo exo up, como una curva hacia abajo que se mantiene mientras dura el proceso endotérmico. En el caso de que el proceso sea exotérmico se requiere dar menos energía que cuando no se genera ningún proceso, se produce una cesión de energía, representándose este proceso como una curva hacia arriba.³² La **Figura 3.9** muestra un ejemplo de un termograma de un polímero con los picos característicos señalizados debidos a los diferentes procesos que se producen en éste.

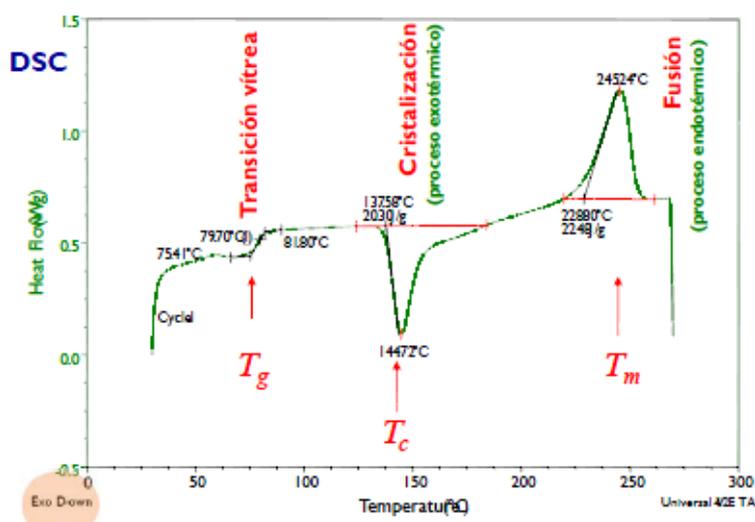


Figura 3.9. Termograma de un polímero con las diferentes zonas características señalizadas.³²

La forma, número y posición de los picos aporta suficiente información para la determinación cualitativa del material.

³⁴ Hatakeyama, T. y Quinn F. X. (1999). *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science.* Wiley.

Algunos de los parámetros más importantes para la caracterización de polímeros que permite calcular esta técnica de análisis son los siguientes: entalpía, pureza, estabilidad, grado de cristalinidad, temperatura de transición vítrea, cinéticas de reacción, calor específico, envejecimiento, temperaturas y compatibilidad.

3.2.2. *Fundamento teórico*

La energía suministrada por el sistema a cada una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

$$E_M = W_M \cdot (T_M - T_P) \quad (1)$$

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_P) \quad (2)$$

siendo:

- E_m y E_r : energías eléctricas suministradas por las resistencias correspondientes, muestras y referencia.
- W_m y W_r : constantes del sistema que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica de la muestra y de la referencia.³²

La diferencia entre estas energías eléctricas se representa en función de la temperatura y es lo que se denomina termograma.

3.2.3. *Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MTDSC)*

Cuando los procesos térmicos aparecen íntimamente solapados o resulta complicado discernir cual es el origen de los mismos, se emplea una técnica relacionada con la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la calorimetría diferencial de barrido modulada (MTDSC). En esta técnica un programa de temperatura modulado se superpone en un rango lineal de temperaturas de calentamiento o enfriamiento. Su principio de funcionamiento se muestra a continuación.

Haciendo el balance de energía, el calor total dado por el DSC equivale a la siguiente expresión:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad (3)$$

donde Q es el calor, t es el tiempo y C_p es la capacidad calorífica y $f(T, t)$ es el flujo de calor del proceso cinético, el cual depende del tiempo y la temperatura.³⁴

El componente $C_p \beta$ está referido al flujo de calor reversible y $f(T, t)$ está referido al flujo de calor no reversible, lo cual se puede apreciar en el esquema de la **Figura 3.10**. Esta segunda se calcula como la diferencia aritmética entre el flujo de calor total menos el flujo de calor inverso.

El flujo de calor reversible se debe a procesos como la transición vítrea y una parte del proceso de fusión. En el flujo de calor no reversible viene dado por procesos como relajación

entálpica, evaporación, cristalización, descomposición, curado, desnaturalización de proteínas, gelatinización y algo del proceso de fusión.³⁵

Para la caracterización de las muestras de este TFG se empleó DSC no modulado, ya que los ensayos de MTSDC requieren de tiempos mayores. Únicamente, tal como se indicará más adelante, se hizo un ensayo modulado para confirmar el origen de una de las endotermas observada en los termogramas DSC experimentales.

$$\underbrace{\left(\frac{\delta q}{dt}\right)}_{\text{Flujo de calor TOTAL}} = \underbrace{C_p \frac{dT}{dt}}_{\substack{\text{Componente} \\ \text{capacidad calorífica} \\ \text{Dependiente de la} \\ \text{velocidad de barrido} \\ \text{MDSC REVERSING}}} + \underbrace{f(T,t)}_{\substack{\text{Componente} \\ \text{cinético} \\ \text{Dependiente del} \\ \text{tiempo} \\ \text{MDSC NON REVERSING}}}$$

Figura 3.10. Esquema de la ecuación que se obtiene del balance de energía en el DSC modulado junto con las partes del DSC modulado que se corresponden con cada parámetro de la ecuación.³⁵

3.2.4. *Procesos térmicos del polipropileno en la DSC*

El polipropileno es un polímero semicristalino, por lo que presenta dos fases³⁶ distintas:

Fase cristalina: Las moléculas adoptan una disposición espacial ordenada y regular por el plegamiento y apilamiento de las cadenas poliméricas. No existen los polímeros 100% cristalinos.

Fase amorfa: Las moléculas adoptan una disposición espacial desordenada, al azar. Para la misma cantidad de moléculas, ocupa más espacio que la fase cristalina.

Cada una de estas fases tiene unas propiedades particulares y distintas a la otra fase. Por eso una caracterización de la proporción de cada una de ellas en la muestra y de sus características particulares es de gran importancia para el diseño adecuado de piezas con requerimientos técnicos específicos.

Cada fase sufrirá cambios distintos durante los ensayos de calorimetría diferencial de barrido. Dentro de los procesos³⁷ observables en los termogramas se encuentran:

- **Transición vítrea:** Cambio estructural que se produce en la parte amorfa del material al calentarlo y llegar a una cierta temperatura (T_g) en la cual las moléculas, que a temperaturas por debajo de la T_g estaban quietas pasan a estar en movimiento. A temperaturas por debajo de la T_g están quietas debido a que no tienen suficiente energía para moverse y predominan

³⁵ Sanchis M. J., Carsí, M. y Redondo, B. (2014). *Análisis Térmico. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*. Departamento de Termodinámica Aplicada. Universitat Politècnica de València.

³⁶ Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. Reverte, S. A. España.

³⁷ Álvarez, S. (2013). *Tema IV. Estructura y Propiedades de los Polímeros*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València.

las fuerzas de atracción entre ellas. A temperaturas por encima de la T_g las moléculas extraen una parte del calor aportado y obtienen la energía suficiente para vencer las fuerzas de atracción y moverse. Con esto se pasa de una fase rígida y dura a otra blanda, débil y fácilmente deformable.

- **Cristalización:** Proceso en el que al disminuir la temperatura parte de esas moléculas que están en movimiento se ordenan y forman cristales. Al ocurrir esto se forman enlaces secundarios que liberan energía, por ello se necesita aplicar durante este proceso menor cantidad de calor a la muestra, generándose un pico exotérmico en el termograma. Al la temperatura del pico máximo o mínimo en función de si el termograma se representa exo up o endo up, se le denomina temperatura de cristalización (T_c).
- **Fusión:** Proceso en el que si se sigue aumentando la temperatura se llega a un punto (T_f) donde se rompen los enlaces secundarios que formaban esos cristales absorbiendo parte de la energía aportada a la muestra. Es por ello que se necesita aplicar durante este proceso mayor cantidad de calor a la muestra, generándose un pico endotérmico en el termograma.

3.3. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Los polímeros son materiales viscoelásticos, cuyo comportamiento mecánico posee unas características entre sólidos y líquidos. Frecuentemente los analistas térmicos recurren a medir las propiedades térmicas de los polímeros para numerosas finalidades. De los diferentes métodos de caracterización de las propiedades viscoelásticas, las técnicas mecánico dinámicas son las más populares ya que éstas fueron rápidamente adaptadas para el estudio de sólidos poliméricos y líquidos. En conjunto, estas técnicas son denominadas “*dynamic mechanical analysis*” (DMA).

El análisis mecánico dinámico se basa en imponer una pequeña tensión cíclica en una muestra, y, seguidamente, se mide la respuesta del material ante esa tensión.

El DMA permite:

1. Detectar transiciones que aparecen debido a movimientos o relajaciones moleculares.
2. Determinar propiedades mecánicas como, por ejemplo, módulos o amortiguamiento de materiales viscoelásticos en función de un rango de tiempo (frecuencia) o temperatura.
3. Desarrollar relaciones entre estructura y propiedades o morfología.³⁴

Los polímeros lineales amorfos existen en diferentes estados físicos característicos dependiendo de la escala de tiempo de medida y de la temperatura. Estos se muestran en la **Figura 3.11**.

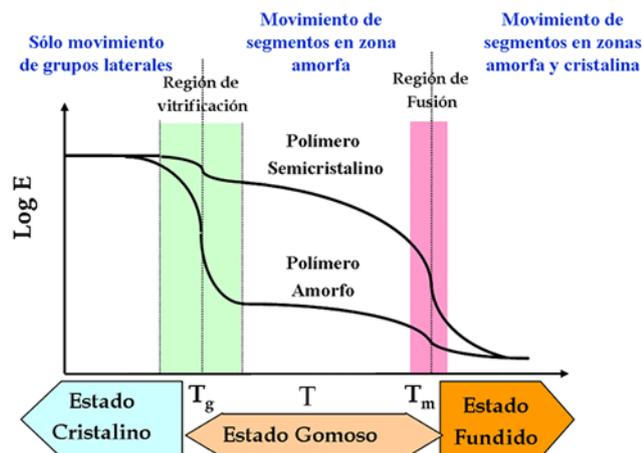


Figura 3.11. Gráfico de los diferentes estados físicos característicos de un polímero en función de la temperatura.³⁸

El estado físico particular que presente el polímero durante el DMA depende de la escala de tiempos de medida (en este caso la inversa de la frecuencia) y la rapidez del movimiento molecular.

3.3.1. Fundamentos del DMA

Los materiales viscoelásticos, como los polímeros, presentan un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal y un líquido ideal. Este comportamiento depende de la temperatura y del tiempo de duración del estado tensional, que es la inversa de la frecuencia de los esfuerzos de la fuerza aplicada. Para tiempos cortos muestran un comportamiento de sólido elástico (ley de Hooke) pero para tiempos largos manifiesta un comportamiento de líquido fluido (ley de Newton).³² Dichas leyes siguen las siguientes ecuaciones:

$$\text{Ecuación sólido elástico ideal} \quad \sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4)$$

$$\text{Ecuación fluido viscoso ideal} \quad \tau = \eta \cdot \frac{dy}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

La forma de trabajo más utilizada en el DMA es someter la pieza a una tensión periódica y senoidal y medir la tensión correspondiente desarrollada. En los materiales puramente elásticos la respuesta del material es inmediata (no hay retardo), de manera que las tensiones y las deformaciones están en fase. En los líquidos la respuesta no es inmediata, sino que en un fluido ideal hay un retardo de 90° con respecto a la tensión aplicada.

Los plásticos presentan un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal y un líquido viscoso ideal, por lo tanto bastará con determinar el ángulo entre tensiones y deformaciones para cuantificar el comportamiento del material. Así, cuanto mayor sea el ángulo

³⁸ Tema 6. Materiales metálicos, cerámicos y polímeros. Recuperado desde <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-iii>

entre tensión y deformación tendrá un comportamiento más viscoso y cuanto menor sea, será más elástico.

Por tanto, si sometemos un material viscoelástico a un esfuerzo de tipo senoidal, la tensión vendrá representada por la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (6)$$

y la deformación presentará un retardo frente a las tensiones de la forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \delta) \quad (7)$$

siendo δ el ángulo de desfase entre tensión y deformación.

Estas expresiones suelen representarse con la tensión por delante de la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad y \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (8) \quad (9)$$

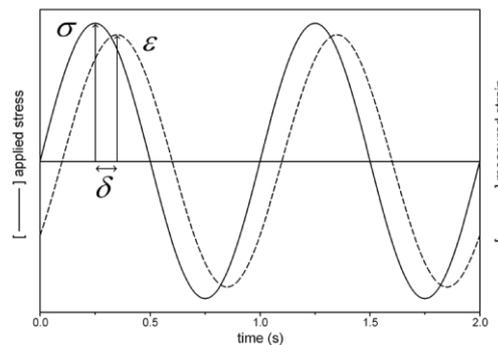


Figura 3.12. Gráfico que muestra la relación tensión-deformación de un material viscoelástico.³⁹

Por tanto, el módulo adopta una forma compleja, definiéndose como:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)}{\varepsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos(\delta) + i \operatorname{sen}(\delta)) \quad (10)$$

El módulo complejo es una característica propia del material que cambia sólo cuando el material cambia. Es sólo función del tiempo, ya que, los experimentos del DMA se desarrollan utilizando tensiones muy pequeñas. Bajo estas condiciones la respuesta del material sigue un “rango lineal viscoelástico”. Esto significa que las magnitudes de la tensión están relacionadas linealmente y que el comportamiento de la deformación es función del módulo complejo. La teoría se desarrolla asumiendo que la deformación bajo condiciones isotérmicas y la temperatura no se consideran una variable.³⁴

Este módulo puede descomponerse en una componente elástica E' , en fase con la deformación, y una componente viscosa E'' , desfasada 90° con respecto a la deformación.

³⁹ Cuerpos Viscoelásticos. Recuperado desde http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/castroe11/cuerposvisco.htm

$$E' = \frac{\sigma_0 \cdot \cos(\delta)}{\varepsilon_0} \quad E'' = \frac{\sigma_0 \cdot \sin(\delta)}{\varepsilon_0} \quad (11) \quad (12)$$

donde:

- E' es el módulo de almacenamiento o elástico, ya que el material almacena energía cuando se le somete a un estado tensional, pero la libera cuando cesa la tensión.
- E'' es el módulo de pérdidas o componente viscosa, ya que los líquidos no recuperan tras cesar un estado tensional, es decir, se trata de una energía que el sistema ha absorbido durante el estado tensional pero que no devuelve al cesar éste.³²

La relación entre los módulos expresada en números complejos se muestra en la ecuación (13) y aparece representada en la **Figura 3.13**.

$$E^* = E' + iE'' \quad (13)$$

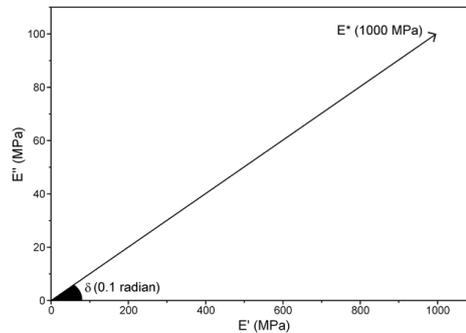


Figura 3.13. Representación del módulo elástico como suma del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas.⁴⁰

Como medida del desfase se suele emplear la tangente del ángulo de desfase, que se determina como:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (12)$$

Por tanto, cuanto mayor sea δ mayor será $\tan(\delta)$ y más viscoso será el polímero.

3.3.2. Equipos

Los equipos DMA registran las deformaciones en función de las tensiones dinámicas y a partir de éstas y el ángulo de desfase se determinan los módulos de almacenamiento y pérdidas. Los equipos constan de un cabezal portamuestras donde se puede someter a la probeta a diferentes estados tensionales.³²

⁴⁰ Sanchis M. J., Carsí, M. y Redondo, B. (2014). *Análisis Térmico. Análisis Dinamomecánico (DMA)*. Departamento de Termodinámica Aplicada. Universitat Politècnica de València.

Los tipos de ensayos se muestran en la **Figura 3.14.** y las configuraciones para éstos en la **Figura 3.15.**

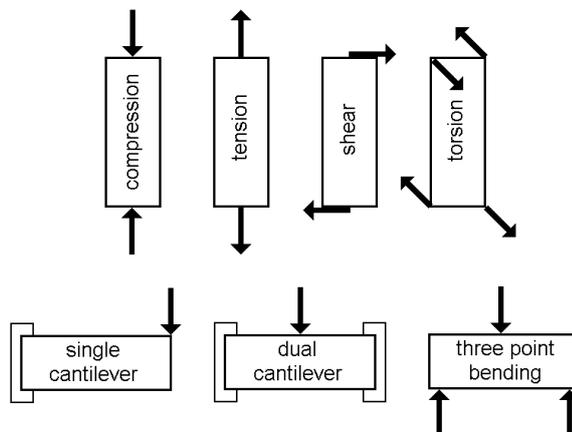


Figura 3.14. Tipos de ensayo posibles en el DMA.⁴⁰

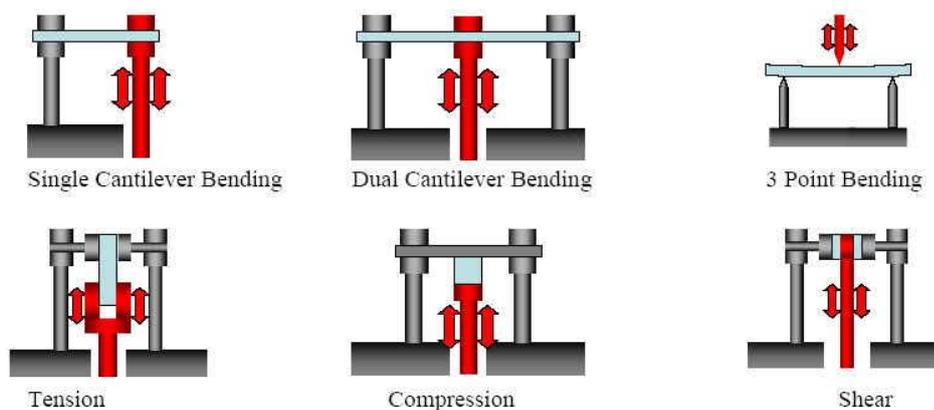


Figura 3.15. Tipos de configuraciones posibles en el DMA.⁴¹

En función de las características de la muestra, y del análisis que se desee realizar se utilizará uno u otro sistema³⁴:

- *Single/Dual Cantilever*: En esta geometría la muestra se fija por sus extremos y se flexiona en medio (dual cantiléver), o bien se fija sólo por un extremo y se flexiona en el otro extremo. Esta técnica se utiliza para muestras rígidas de hasta 100 mm de longitud.
- *3 Point Bending*: Aquí la muestra se sujeta por sus extremos, pero éstos no están amordazados, por lo que se eliminan los efectos de fijación. La tensión es aplicada en la zona media de la muestra con una probeta de forma oscilatoria.
- *Tension*: Aquí una muestra se estira en tracción entre una mordaza fija y otra móvil. Durante la oscilación una carga estática debe utilizarse para evitar la doblez y el deslizamiento de la muestra.

⁴¹ Experiment 4: Dynamic Mechanical Analysis.

Recuperado desde <http://home.iitk.ac.in/~kamalkk/ME-371.htm>

- *Compression*: La muestra se coloca entre dos platos paralelos horizontales. El plato superior es oscilatorio de modo que aplica sobre la muestra una pequeña tensión. Este modo de deformación es también útil con muestras blandas.
- *Shear*: La muestra se coloca entre unos platos fijos y móviles en posición horizontal o vertical. Este tipo de deformación solo se utiliza para piezas blandas.

Los equipos para DMA disponen de un sistema para ejercer una fuerza de carácter cíclico y un sistema para captar las deformaciones de la muestra. En función de la fuerza aplicada y las deformaciones se determinan el módulo de pérdidas y el de almacenamiento, y con ellos la $\tan(\delta)$.

En cuanto a la estructura interna de la máquina para realizar el DMA, ésta consta de las siguientes partes⁴⁰ principalmente, las cuales aparecen señaladas en la **Figura 3.16**:

1. Un motor magnético, que asegura un control preciso de la fuerza aplicada.
2. Varios cojinetes de aire.
3. Un sensor óptico para la medida de la deformación.
4. Mordazas para muestras de masa pequeña y alta rigidez.
5. Horno con sensor de control de la temperatura.
6. 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.

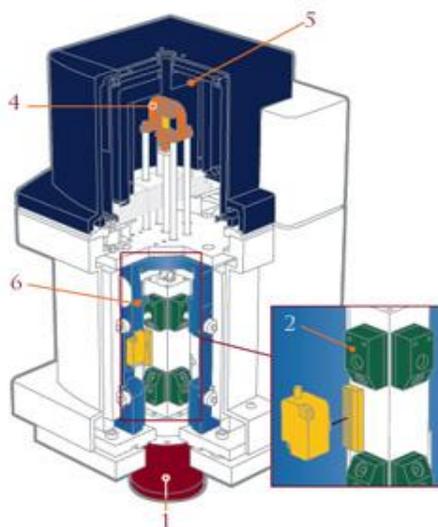


Figura 3.16. Estructura interna del equipo de DMA con las diferentes partes del mismo.⁴²

⁴² T. A. Instruments. Products. DMA Q800.

Recuperado desde <http://www.tainstruments.co.jp/products/dma.html>

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Análisis de 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 de nuestro material compuesto) se tomaron varios trozos de muestra que fueron colocados en los portas de cobre, tal como se describió en el capítulo anterior. Estos portas fueron analizados bajo el microscopio electrónico. Este microscopio permite obtener imágenes con alta resolución, permitiendo llevar a cabo un análisis visual de la distribución y dispersión de los aditivos de refuerzo en la matriz polimérica.

En la **Figura 4.1** se muestra una micrografía tomada sobre la muestra de PP de alto impacto con un 30% de fibras de vidrio. Como se puede observar, existen zonas de contraste más claras asociadas a las fibras de vidrio. Estas fibras están orientadas preferencialmente en una dirección, probablemente la dirección del flujo en el procesado. Se observa una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo sobre la matriz de polipropileno.

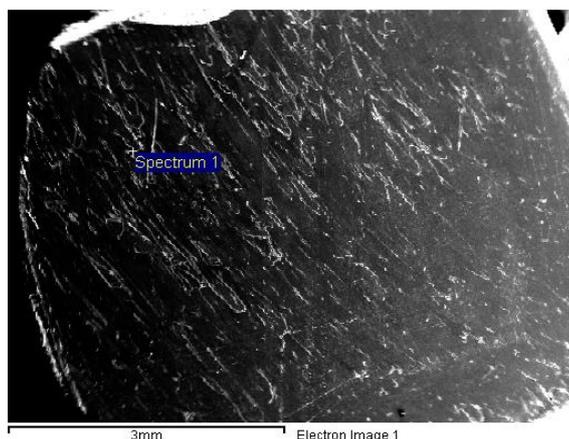


Figura 4.1. Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 30% de refuerzo de fibras cortas de vidrio.

4.2. Análisis de DSC

4.2.1. Preparación de muestras

Para llevar a cabo la preparación de las muestras para el DSC se siguieron los siguientes pasos:

- i. Con un cúter se tomaron pequeños fragmentos de las piezas de polipropileno reforzado con fibra de vidrio.
- ii. Dichos fragmentos se trasladaron a la base de una cápsula de aluminio, la cual estaba situada en una balanza, de manera que se introdujeron partículas hasta tener unos 5 miligramos aproximadamente (**Figura 4.2**). Los pesos concretos de cada muestra aparecen reflejados en la **TABLA 2.1**. Se sigue este procedimiento porque la cantidad y la forma de las muestras influyen

en la calidad y la precisión de medida. De esta forma, como todas las muestras tienen aproximadamente el mismo peso y la forma de las muestras es bastante similar se evita que estos dos factores influyan en la comparación de los resultados entre las diferentes muestras.

Muestra	% refuerzo (FV)	m (mg)
iPP/0% FV	0	4.8
iPP/20% FV	20	4.3
iPP/30% FV	30	5.9



Figura 4.2. Balanza y colocación de la muestra en la cápsula con pinzas.

iii. Se colocó la tapa de la cápsula sobre la base de ésta y se selló con una prensa manual. De esta manera la cápsula con la muestra en su interior quedó cerrada herméticamente (**Figura 4.3**). Con esto se impidió que la muestra se proyectara fuera de la cápsula debido a la dilatación o descomposición de ésta y contaminara la célula del DSC.



Figura 4.3. Prensa TA_Instruments⁴⁰

- iv. Por último, se colocó la muestra en el DSC. Previamente a la colocación de la muestra se debe asegurar que la temperatura de la celda dónde se coloca la cápsula esté a unos 40°C. Se retiraron las tres tapas que cubren la cámara donde se coloca la muestra (**Figura 4.4**), se introdujo la muestra con ayuda de una pinzas metálicas (**Figura 4.5**) y se volvieron a cerrar las tres tapas.



Figura 4.4. Retiro de las tapas del DSC para la posterior colocación de la cápsula con la muestra.



Figura 4.5. Colocación de la cápsula con la muestra en el DSC, donde previamente se había colocado la cápsula de referencia

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de polipropileno de alto impacto con diferentes contenidos en fibra de vidrio (iPP/x%FV, $x = 0, 20$ y 30) se realizó usando un TA Instruments DSC Q-20 con sistema de refrigeración. Las medidas se realizaron bajo un flujo de nitrógeno (50ml/min) para evitar la oxidación.

Cada ensayo realizado constaba de dos ciclos térmicos, tal y como se muestra en la **Figura 4.6**. El primer ciclo consistió en un calentamiento a 10°C/min desde -80°C a 200°C. Este ciclo se llevó a cabo con el fin de eliminar toda la posible humedad residual y la historia térmica. En el segundo ciclo consistió en un enfriamiento desde 200°C a -80°C a una velocidad de 20°C/min, seguido de un calentamiento idéntico al realizado en el primer ciclo.

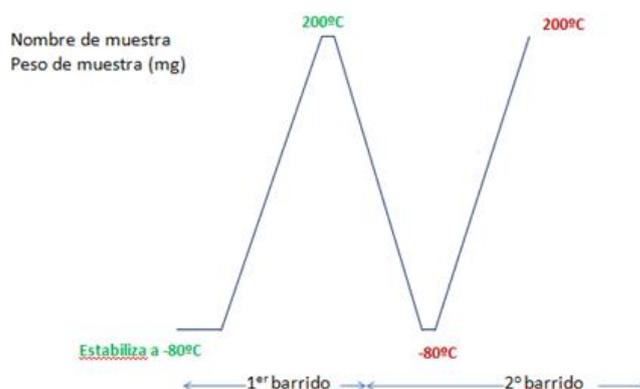


Figura 4.6. Esquema de los ciclos térmicos aplicados a las muestras en el DSC.

En el proceso de transición vítrea la T_g se evaluó como la intersección de la línea de base de la región vidriosa con la tangente a la endoterma en el punto medio, y también se sacó la c_p del proceso. Así mismo, se llevó a cabo el análisis de los procesos de cristalización y fusión a través de la determinación de la posición (T_c y T_f) y área de los mismos (ΔH_c y ΔH_f). Por último, también se ha calculado el grado de cristalinidad de cada muestra en los dos barridos realizados mediante la ecuación (13):

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{área normalizada}}{\text{valor teórico (100\% crist.)}} \quad (13)$$

Donde el numerador es el área normalizada por debajo de la curva de fusión, lo cual se corresponde con el calor de fusión que absorbe la muestra (ΔH_f) y el denominador es el valor teórico del calor de fusión si la muestra fuera 100% cristalina, tomado como 177J/g^{43} .

Tras haber sometido las diferentes muestras de polipropileno mezcladas con diferentes porcentajes de fibra de vidrio al análisis DSC los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.2.2. Muestra de iPP con 0% de fibra de vidrio (0%FV)

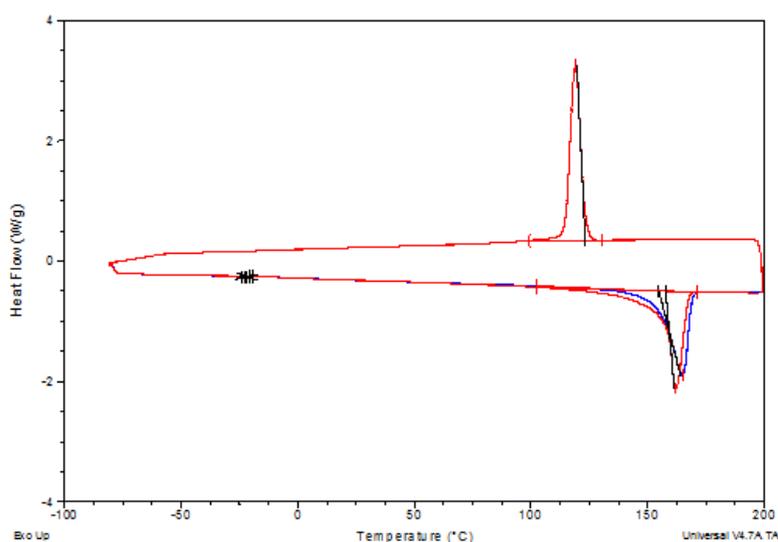


Figura 4.7. Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV)

Descripción global del termograma:

El termograma mostrado en la **Figura 4.7** presenta tres zonas características. En el intervalo de temperatura comprendido entre 100°C y 130°C (zona 1) tiene lugar un proceso exotérmico asociado al proceso de cristalización del material después de haber sido fundido. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 120°C y 170°C (zona 2), el termograma muestra la existencia de un proceso endotérmico asociado con la fusión de la fase cristalina de nuestra

⁴³ Li, J.X., Cheung, W.L. y Jia, D. (1998). *A study on the heat of fusion of β -propylene*. Department of Chemical Engineering. University of Science and Technology. Hong Kong.

muestra. Por último, alrededor de -20°C (zona 3) se observa un cambio del flujo de calor con la temperatura asociado con la transición vítrea de nuestro material.

Utilizando el software del analizador empleado (*TA Universal Analysis*) se han evaluado las diferentes temperaturas características a las que la muestra sufre los distintos procesos, así como las entalpías del proceso de fusión y cristalización y el calor específico de la transición vítrea.

En la **Figura 4.8** se muestra el termograma con el análisis de las tres zonas, así como la asignación de cada uno de los procesos observados.

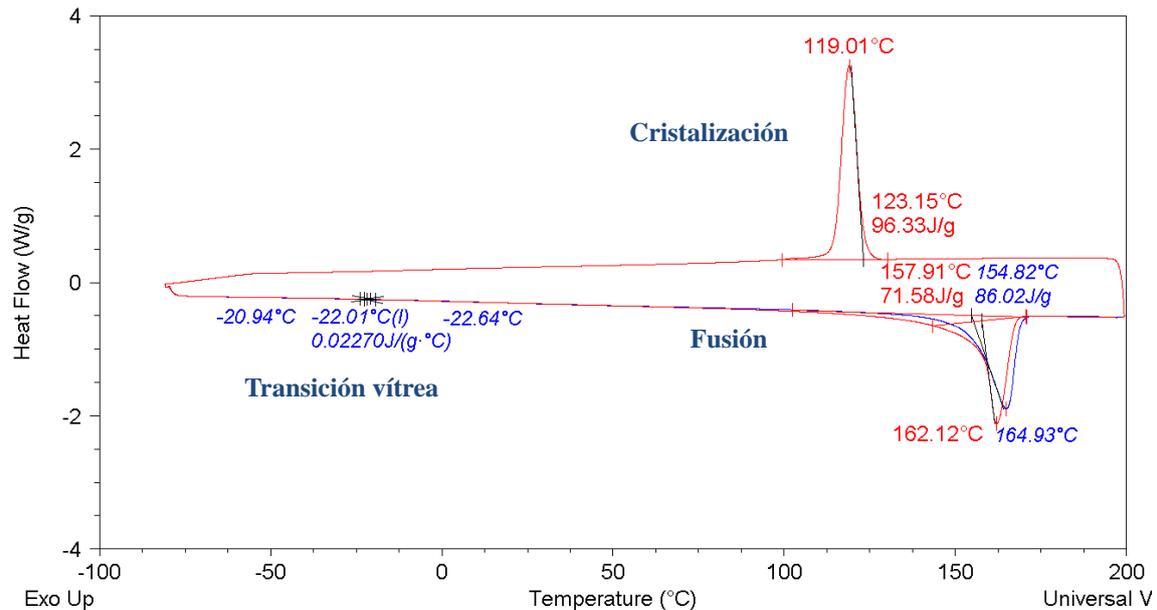


Figura 4.8. Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) con la caracterización llevada a cabo en las tres zonas.

A continuación se pasa a describir y analizar cada uno de los procesos experimentados por la muestra de iPP sin refuerzo

Zona 1: Proceso de Cristalización

En la **Figura 4.9**, se muestra una ampliación del termograma global, del iPP sin refuerzo (0%FV), en el intervalo de temperaturas entre 112°C y 130°C.

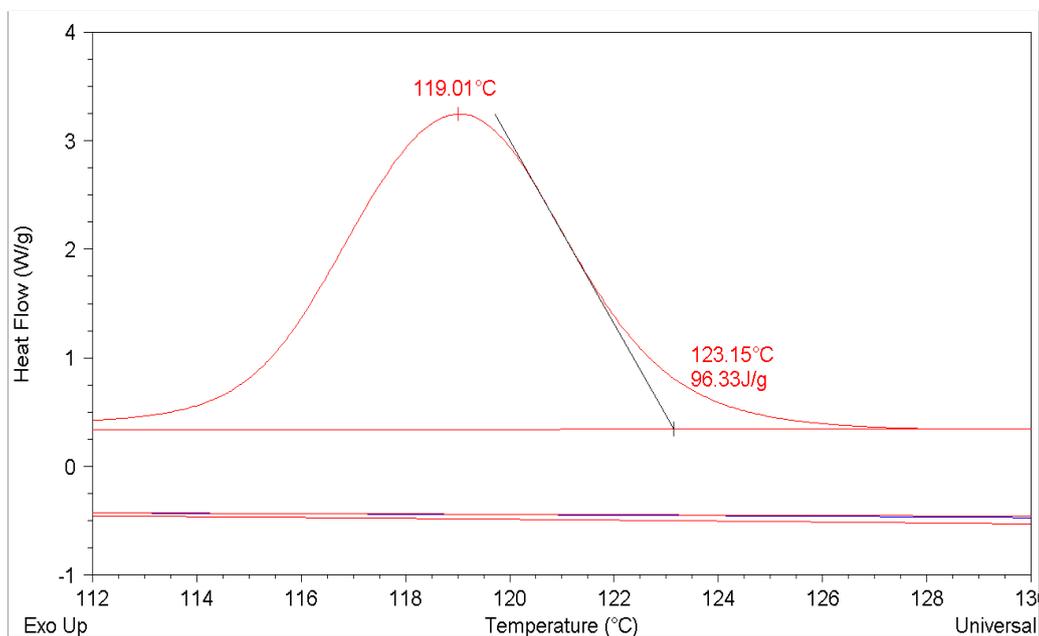


Figura 4.9. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) en la zona de cristalización.

Los resultados del análisis de la exoterma asignada al proceso de cristalización se recogen en la **TABLA 2.2**.

TABLA 2.2. Resultados de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV) en la zona de cristalización.	
T_c (°C)	119.0
ΔH_c (J/g)	96.3

Zona 2: Proceso de Fusión

La zona del termograma asociada al proceso de fusión del iPP sin refuerzo (0%FV) se muestra en la **Figura 4.10**.

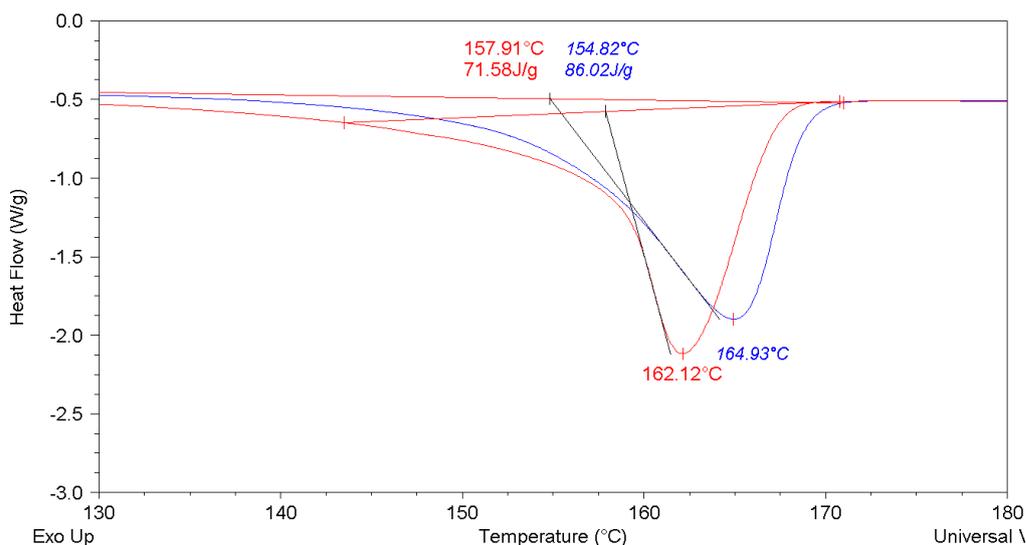


Figura 4.10. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) en la zona de fusión. La curva de color azul y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente.

Una primera inspección del termograma en la zona de fusión revela que el proceso de fusión comienza antes en el segundo barrido, y que el área del pico de fusión es mayor.

Los resultados obtenidos del análisis del proceso de fusión se han recogidos en la **TABLA 2.3.**

TABLA 2.3. Resultados de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV) en la zona de fusión.			
Barrido 1		Barrido 2	
T_f (°C)	164.93	T_f (°C)	162.12
ΔH_f (J/g)	86.02	ΔH_f (J/g)	98.54

Por otra parte, haciendo uso de la ecuación (13) para calcular el grado de cristalinidad del polímero, se obtienen los resultados recogidos en la **TABLA 2.4:**

TABLA 2.4. Resultados del grado de cristalinidad de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV).	
% cristalinidad	
Barrido 1	48,7
Barrido 2	55,6

De aquí se puede concluir que el porcentaje de cristalinidad ha aumentado cuando se realiza el segundo barrido y esto puede ser debido a que al enfriar la muestra en el segundo barrido, en el proceso de cristalización se han formado más cristales de los que había anteriormente. Aún así, la diferencia entre uno y otro es bastante pequeña. También se observa un aumento en la amplitud del pico, esto puede estar relacionado con la existencia de una mayor diversidad de tamaños de los cristales y con la posible existencia de más de una de las formas cristalinas del iPP.

Zona 3: Transición Vítrea

En la **Figura 4.11** se muestra un detalle de la zona del termograma asociada al proceso de transición vítrea del iPP sin refuerzo (0%FV).

Nuestras muestras están compuestas por el homopolímero de polipropileno y el copolímero de polipropileno-polietileno junto con diversos aditivos cuya naturaleza se desconoce.

De acuerdo con la literatura consultada³² la temperatura de transición vítrea del homopolímero y el copolímero está en torno a -10°C y -20°C , respectivamente.

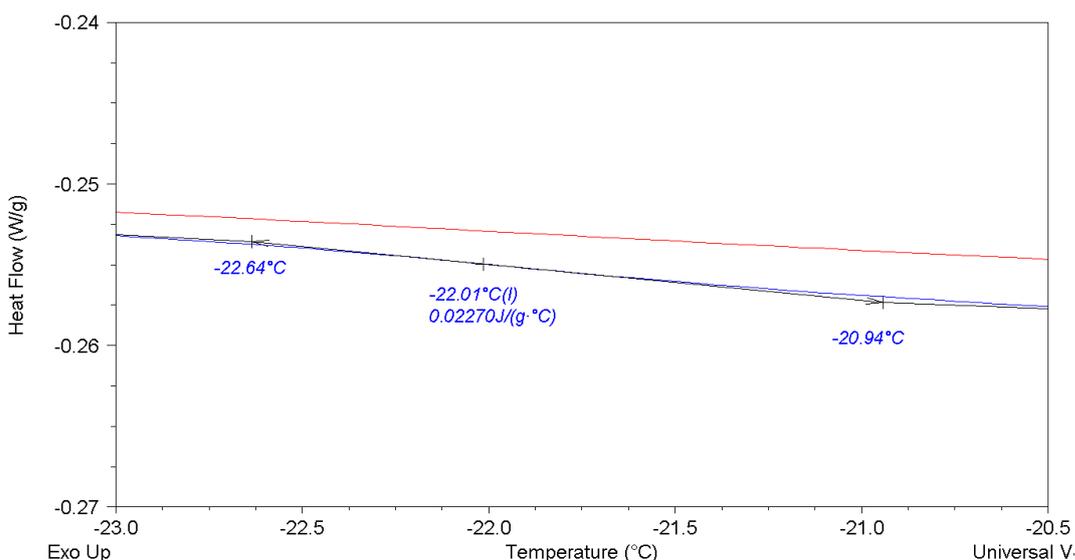


Figura 4.11. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (0%FV) en la zona de la transición vítrea.

Tras analizar el termograma solo se ha detectado un salto en el flujo de calor aportado a la muestra debido a un proceso de transición vítrea, el cual se corresponde con la transición vítrea del copolímero. Los resultados obtenidos del análisis de dicho proceso se recogen en la **TABLA 2.5**.

TABLA 2.5. Resultados de la muestra de iPP sin refuerzo (0%FV) en la zona de transición vítrea en el Barrido 1.	
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-22,01
c_p ($\text{J}/\text{g}^{\circ}\text{C}$)	0,0227

Comparando los dos barridos realizados se comprueba que sólo se ha podido apreciar una T_g en el primer barrido. Esto es debido a que en el segundo barrido, como se ha calentado la muestra y vuelto a enfriar se ha producido mayor fase cristalina, por lo que habrá menos masa amorfa que participe en la transición vítrea.

4.2.3. Muestra de iPP con 20% de fibra de vidrio (20%FV)

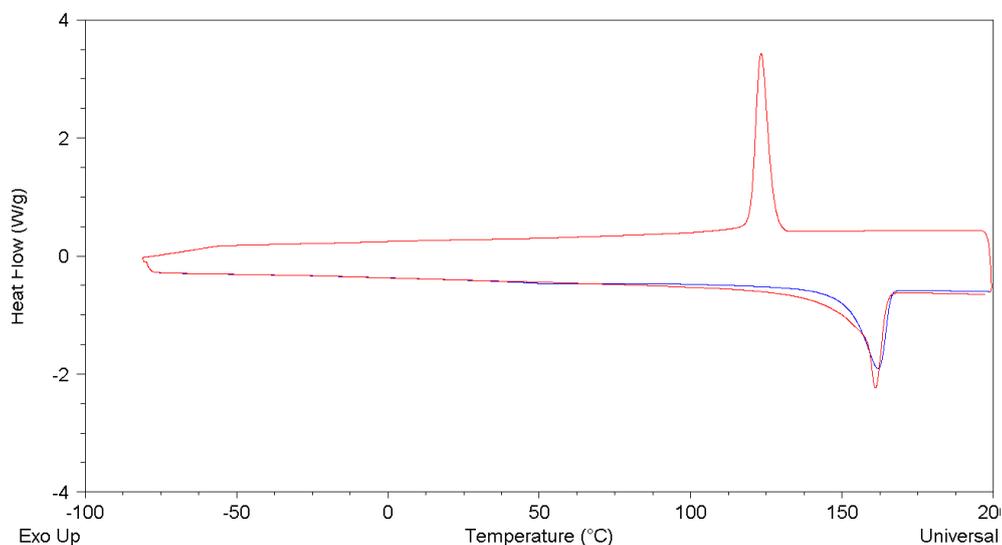


Figura 4.12. Termograma de la muestra de PP de alto impacto con un 20% de FV como refuerzo.

Descripción global del termograma:

El termograma recogido en la **Figura 4.12** presenta las tres zonas características mencionadas anteriormente, más una adicional. En el intervalo de temperatura comprendido entre 115°C-130°C (zona 1) tiene lugar un proceso exotérmico asociado al proceso de cristalización del material después de haber sido fundido. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 120°C-165°C (zona 2), el termograma muestra la existencia de un proceso endotérmico asociado con la fusión de la fase cristalina de nuestra muestra. Alrededor de -20°C (zona 3) se observa un cambio del flujo de calor con la temperatura asociado con la transición vítrea de nuestro material. Por último, a parte de las 3 zonas principales comentadas, en torno a los 45°C (zona 4) se observa un cambio de flujo asociado a la fusión de cristales que habían crecido a temperatura ambiente después del procesado.

Utilizando el software del analizador empleado se han evaluado las diferentes temperaturas a las que la muestra sufre los distintos cambios característicos de un polímero así como las entalpías del proceso de fusión y cristalización y el calor específico de la transición vítrea.

En la **Figura 4.13** se muestra el termograma con el análisis de las cuatro zonas, así como la asignación de cada uno de los procesos observados.

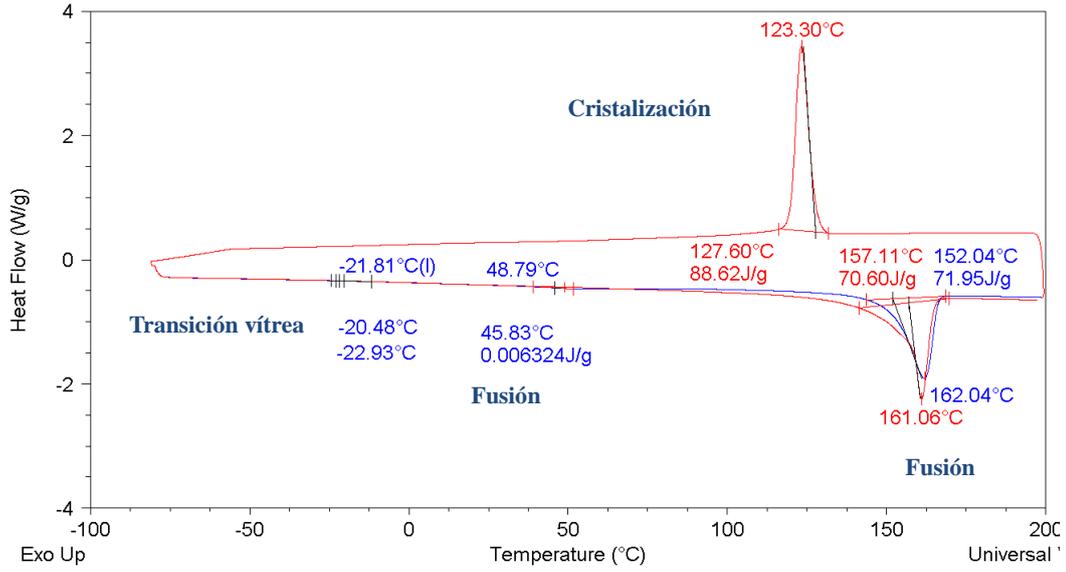


Figura 4.13. Termograma de la muestra de PP de alto impacto sin refuerzo (20%FV) con la caracterización llevada a cabo en las cuatro zonas.

A continuación se describen los resultados obtenidos en cada una de las zonas.

Zona 1: Proceso de Cristalización

La zona del termograma asociada al proceso de cristalización del iPP reforzado con un 20% en fibra de vidrio se muestra en la **Figura 4.14**.

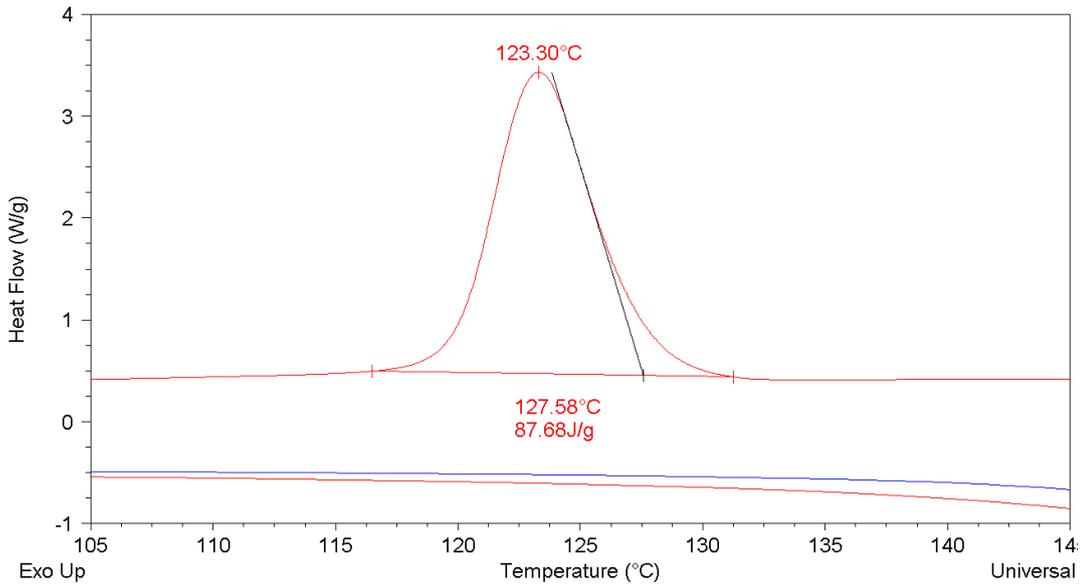


Figura 4.14. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona de cristalización.

Del análisis del pico de cristalización se han obtenido los resultados recogidos en la **TABLA 2.6:**

TABLA 2.6. Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV) en la zona de cristalización.	
T_c (°C)	123.30
ΔH_c (J/g)	87.68

Zona 2: Proceso de Fusión

La zona del termograma asociada al proceso de fusión del iPP reforzado con un 20% en fibra de vidrio se muestra en la **Figura 4.15.**

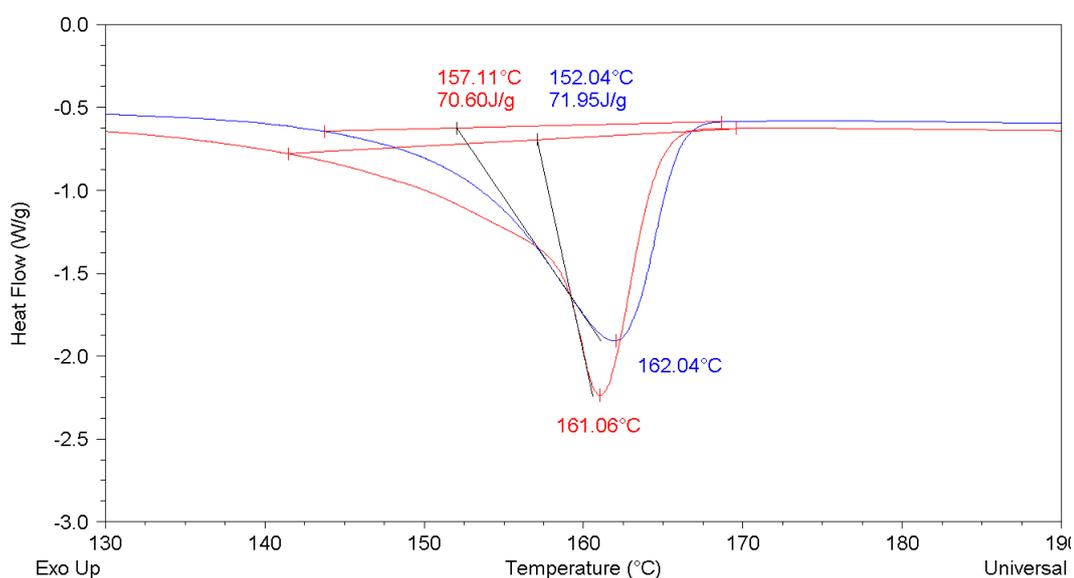


Figura 4.15. Zoom del termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona de fusión. La curva de color azul y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente.

Gráficamente se observa que el proceso de fusión comienza antes en el segundo barrido y que se divide en dos tramos. Esto es debido a que en el iPP hay dos fases cristalinas distintas, una α y otra γ , donde el primer tramo corresponde a la γ y el segundo α , ya que la α es más estable y tiene una temperatura de fusión mayor.

Tras analizar el pico de fusión se han obtenido los resultados recogidos en la **TABLA 2.7.**

TABLA 2.7. Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV) en la zona de fusión			
Barrido 1		Barrido 2	
T_f (°C)	162.04	T_f (°C)	157.11
ΔH_f (J/g)	71.95	ΔH_f (J/g)	70.60

A partir de los resultados del análisis del pico de fusión, y la ecuación (13) se ha calculado el porcentaje de fase cristalina para la muestra de iPP con un 20% FV. Los resultados obtenidos se muestran en la **TABLA 2.8**.

TABLA 2.8. Resultados del grado de cristalinidad de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV).	
% cristalinidad	
Barrido 1	40.0
Barrido 2	39.8

En este caso, el porcentaje de fase cristalina es aproximadamente el mismo en ambos barridos. Por otra parte, si comparamos con los datos de la muestra sin refuerzo, la presencia de fibra de vidrio dificulta el ordenamiento de la fase amorfa del PP.

Por otra parte, si observamos la forma del pico de fusión para ambos barridos, es clara la mayor amplitud/complejidad del pico de fusión en el segundo barrido, lo cual se asocia a la existencia de más de una de las formas cristalinas del polipropileno isotáctico.

Zona 3: Transición Vítrea

La zona del termograma asociada al proceso de transición vítrea del PP reforzado con un 20% en fibra de vidrio se muestra en la **Figura 4.16**.

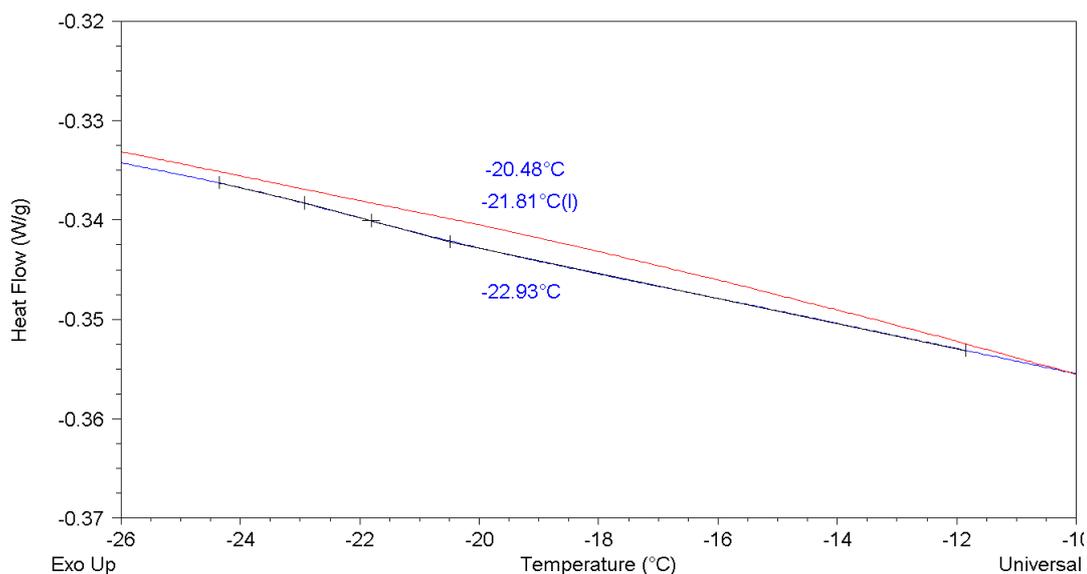


Figura 4.16. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona de transición vítrea.

Tras analizar el termograma solo se ha detectado un salto en el flujo de calor aportado a la muestra debido a un proceso de transición vítrea, el cual se corresponde con la transición vítrea del copolímero. Los resultados hallados se recogen en la **TABLA 2.9**.

TABLA 2.9. Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (20%FV) en la zona de transición vítrea en el Barrido 1.	
T_g (°C)	-21.81
c_p (J/g°C)	0.01838

Comparando los dos barridos realizados se comprueba que solo se ha podido apreciar una T_g en el primer barrido. Es normal que en el segundo se aprecie menos, o como en este caso ni se llegue a apreciar, ya que como se ha calentado la muestra y vuelto a enfriar se ha producido la cristalización de ésta y habrá mayor número de cristales pequeños que dificultan el movimiento de la fase amorfa, por lo que hay menos fracción de fase amorfa que participa en la transición vítrea.

Zona 4: Proceso De Fusión alrededor de 45°C

En el termograma se observa una endoterma alrededor de 45°C. Un zoom de esta zona se muestra en la **Figura 4.17**.

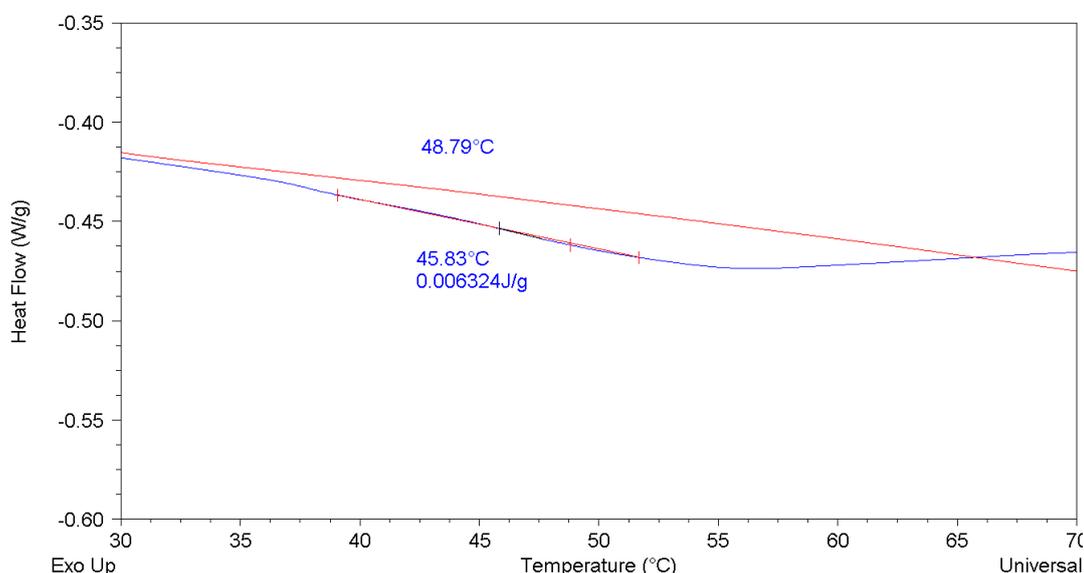


Figura 4.17. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (20%FV) en la zona del proceso de fusión a los 45°C.

Adicionalmente a las tres regiones principales mencionadas (transición vítrea, fusión y cristalización) en torno a 45 °C aparece una endoterma. Con el propósito de verificar la no naturaleza de transición vítrea de la señal de DSC convencional se llevó a cabo un ensayo de DSC modulado. Dicho ensayo nos permitió evidenciar la no naturaleza de transición vítrea del proceso analizado ya que el mismo aparecía claramente en la parte no-reversing del termograma.

Este proceso endotérmico está relacionado con la fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente después de su procesado. A temperaturas superiores a la T_g , las cadenas tienen capacidad para moverse y, por tanto, tienden a aliviar las tensiones producidas durante la cristalización y a perfeccionar los cristales más pequeños existentes o, incluso, existen cadenas que al enfriar no cristalizaron y lo hacen a temperatura ambiente. Este pico se encuentra normalmente a 15–20°C por encima de la temperatura de templado y no aparece en la segunda fusión. Este fenómeno ha sido detectado en otros materiales relacionados con los analizados en este trabajo⁸, observándose que la intensidad del mismo depende de la historia térmica, siendo menor en las muestras enfriadas lentamente que en las muestras enfriadas rápidamente.

La interpretación que se hace de esta observación es que el enfriamiento lento impuesto a muestras enfriadas lentamente proporciona a las cadenas más tiempo para organizarse y cristalizar, de modo que los cristales que se obtienen son de mayor tamaño, más perfectos y compactos que los obtenidos por enfriamiento rápido, de ahí que exista un menor número de cristales capaces de fundir y recristalizar durante su permanencia a temperatura ambiente.

4.2.4. *Muestra de iPP con 30% de fibra de vidrio (30%FV)*

La zona del termograma asociada al proceso de cristalización del iPP reforzado con un 30% en fibra de vidrio se muestra en la **Figura 4.18**.

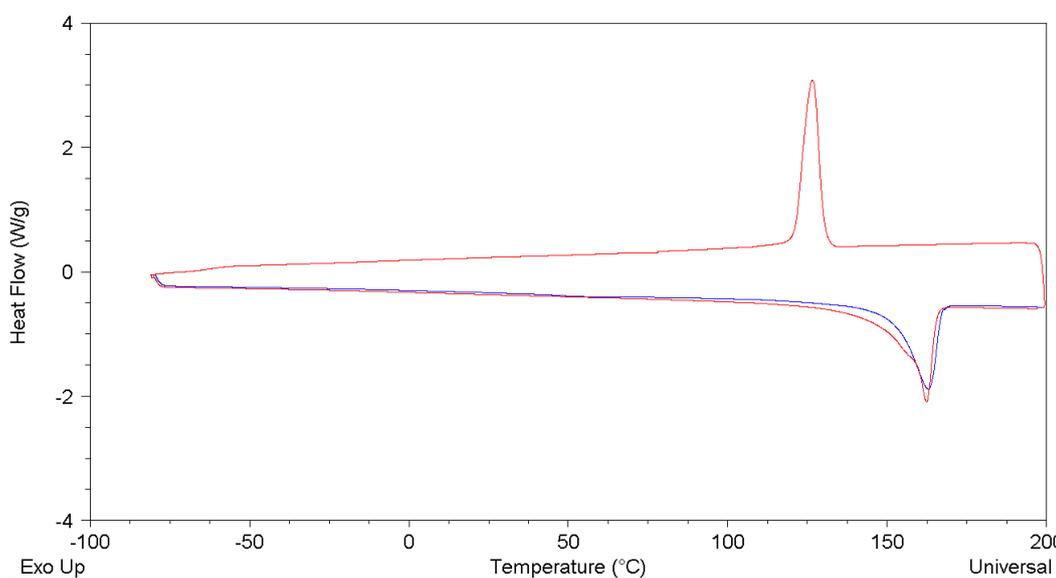


Figura 4.18. Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV)

Descripción global del termograma:

En la **Figura 4.18** se muestra el termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV). Como puede observarse existen tres zonas características. En el intervalo de temperatura comprendido entre 115°C-135°C (zona 1) tiene lugar un proceso exotérmico asociado al proceso de cristalización del material después de haber sido fundido. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 125°C-175°C (zona 2), el termograma muestra la existencia de un proceso endotérmico asociado con la fusión de la fase cristalina de nuestra muestra. La zona

3 que se apreciaba en las dos muestras anteriores en este caso no se aprecia. Por último, a parte de las 3 zonas principales comentadas, en torno a los 45°C (zona 4) se observa un cambio de flujo asociado a la fusión de cristales que habían crecido a temperatura ambiente después del procesado.

Utilizando el software del analizador empleado se han evaluado las diferentes temperaturas a las que la muestra sufre los distintos cambios característicos de un polímero así como las entalpías del proceso de fusión y cristalización y el calor específico de la transición vítrea. Toda la información se recoge en la **Figura 4.19**.

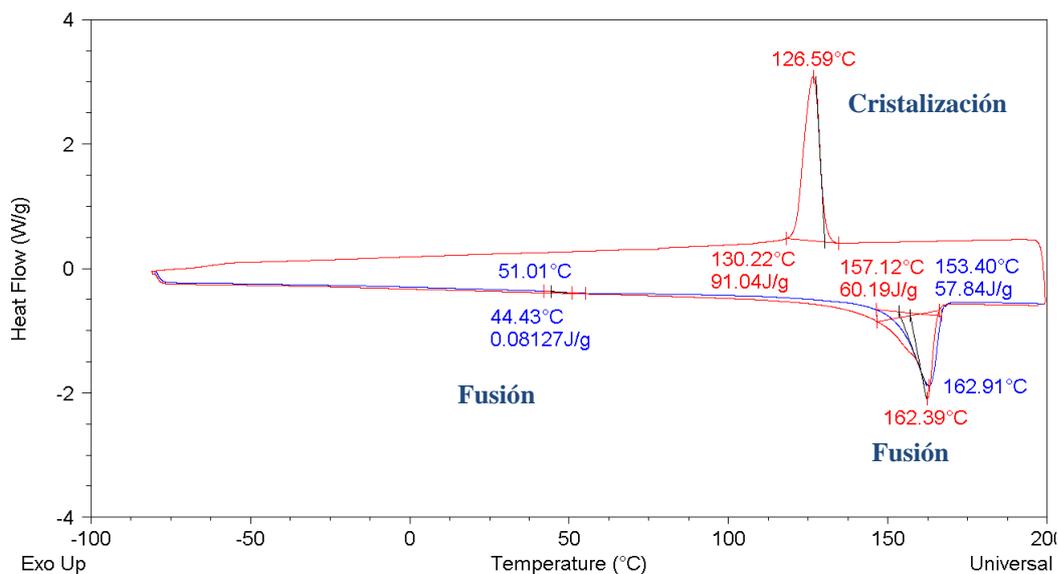


Figura 4.19. Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) con la caracterización llevada a cabo en las tres zonas.

A continuación se pasa a describir y analizar cada uno de los procesos experimentados por la muestra de iPP con un 30% de FV.

Zona 1: Proceso de Cristalización

La zona del termograma asociada al proceso de cristalización del iPP reforzado con un 30% en fibra de vidrio se muestra en la **Figura 4.20**.

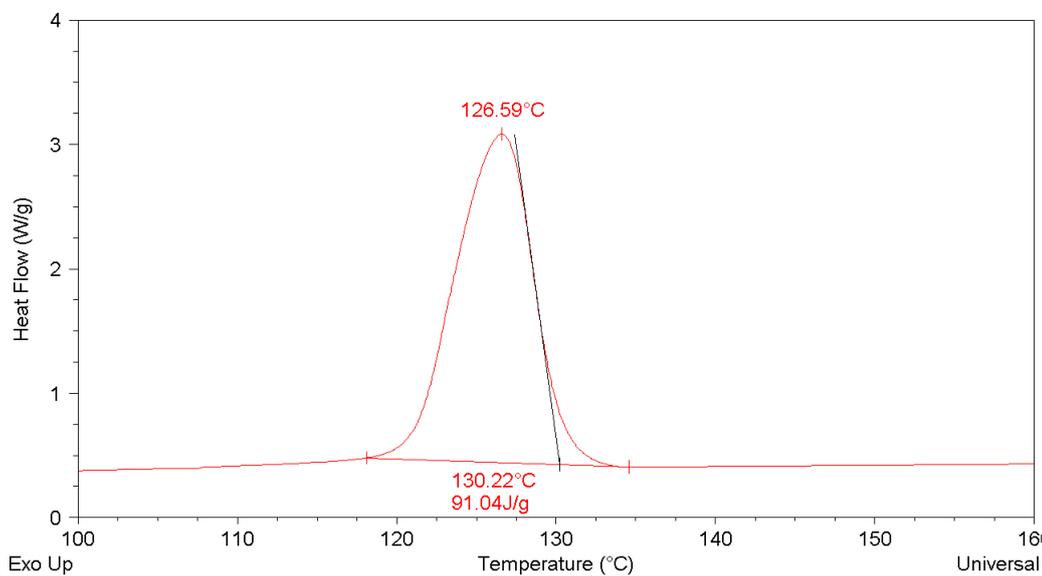


Figura 4.20. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) en la zona de cristalización.

Tras analizar el pico de cristalización se han obtenido resultados recogidos en la **TABLA 2.10**.

TABLA 2.10. Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (30%FV) en la zona de cristalización.	
T_c (°C)	126.59
ΔH_c (J/g)	91.04

Zona 2: Proceso de Fusión

La zona del termograma asociada al proceso de fusión del iPP reforzado con un 30% en fibra de vidrio se muestra en la **Figura 4.21**.

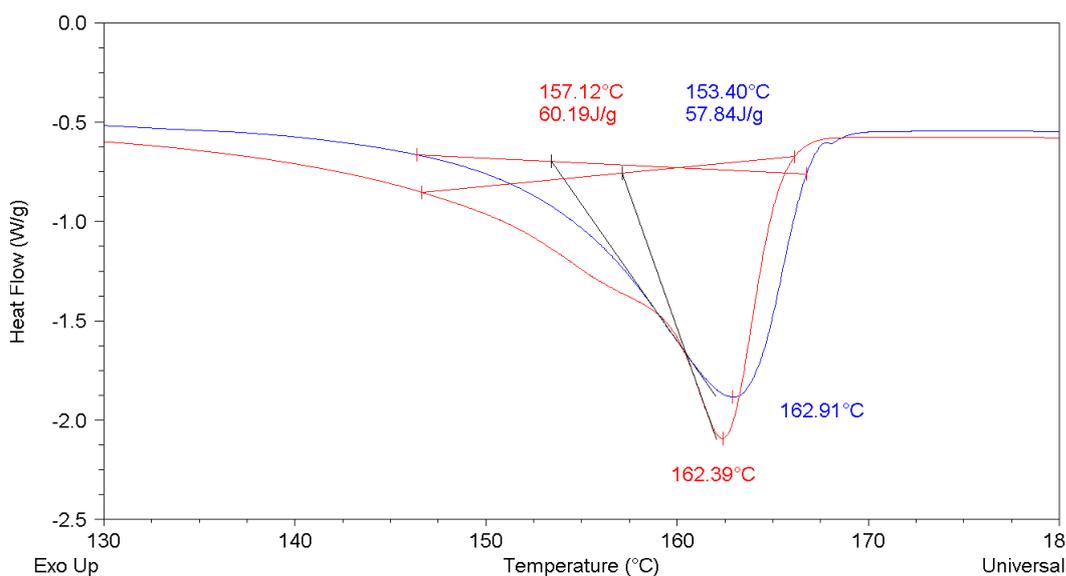


Figura 4.21. Zoom del Termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) en la zona de fusión. La curva de color azul y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente.

Gráficamente se observa directamente que el proceso de fusión comienza antes y es más complejo en el segundo barrido. Esto es debido a que en el PPI hay dos fases cristalinas distintas, una α y otra, γ . El primer hombro corresponde a la γ y el segundo α , ya que la α es más estable y tiene una temperatura de fusión mayor.

Tras analizar el pico de fusión se han obtenido los resultados recogidos en la **TABLA 2.11**.

TABLA 2.11. Resultados de la muestra de iPP con refuerzo (30%FV) en la zona de fusión.			
Barrido 1		Barrido 2	
T_f (°C)	153.40	T_f (°C)	157.12
ΔH_f (J/g)	57.84	ΔH_f (J/g)	60.19

Por otra parte, aplicando la ecuación (13) se ha calculado el grado de cristalinidad del polímero. Los resultados obtenidos del análisis se encuentran recogidos en la **TABLA 2.12**.

TABLA 2.12. Resultados del grado de cristalinidad de la muestra de iPP con refuerzo (30%FV).	
% cristalinidad	
Barrido 1	32.6
Barrido 2	34.0

Al igual que se ha concluido en las dos muestras anteriores, en este caso también se puede ver que el porcentaje de cristalinidad aumenta en el segundo barrido y que aumenta la amplitud del pico de fusión, lo cual se asocia a la existencia de más de una de las formas cristalinas del polipropileno isotáctico.

Zona 4: Proceso de Fusión alrededor de 45°C

El zoom del termograma de este proceso se muestra en la **Figura 4.22**:

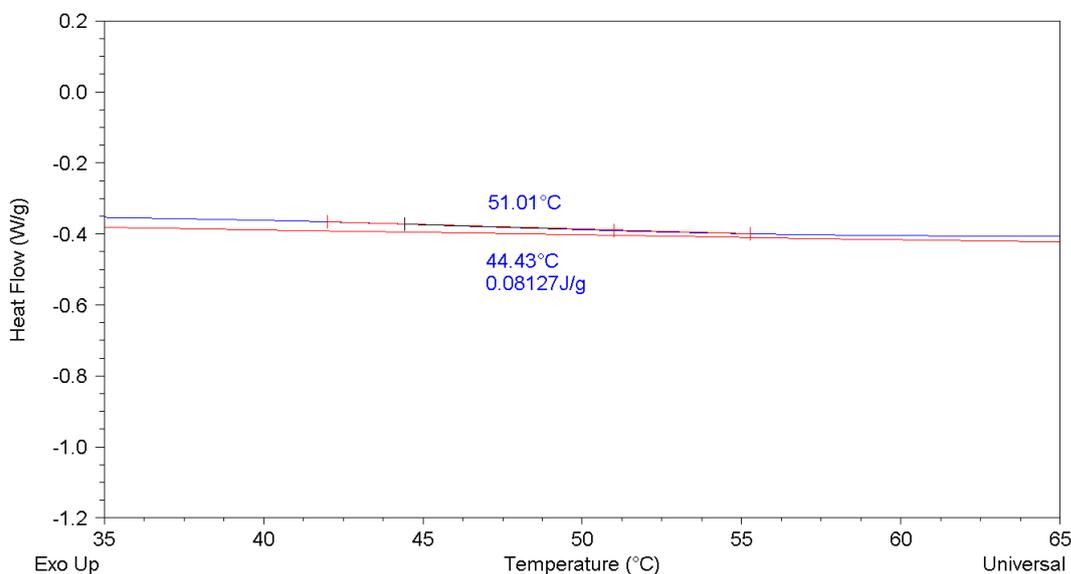


Figura 4.22. Zoom del termograma de la muestra de PP de alto impacto con refuerzo (30%FV) en la zona del proceso de fusión a los 45°C.

Adicionalmente a las tres regiones principales mencionadas (transición vítrea, fusión y cristalización) en torno a 45 °C aparece una endoterma correspondiente a la fusión de los cristales formados durante su permanencia a temperatura ambiente después de la preparación de la muestra, cuya existencia se ha explicado anteriormente en la muestra de iPP con un 20%FV.

4.2.5. Comparación de los distintos parámetros obtenidos del análisis de DSC para los distintos porcentajes de fibra de vidrio en el iPP

Proceso de cristalización

Los resultados asociados al proceso de cristalización de las diferentes muestras con las que se ha trabajado se suman en la **TABLA 2.13**.

TABLA 2.13. Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de cristalización de las diferentes muestras de iPP reforzadas con distintos porcentajes de fibra de vidrio (x% FV, x=0, 20, 30).				
% vidrio	T _{inicio} (°C)	T _c (°C)	T _{final} (°C)	ΔH _c (J/g)
0	123.15	119.01	99.06	96.33
20	127.63	123.30	105.6	87.68
30	130.23	126.59	111.85	91.04

En la **Figura 4.23** se muestran superpuestas las zonas del termograma donde tiene lugar el proceso de cristalización correspondiente a cada una de las muestras analizadas.

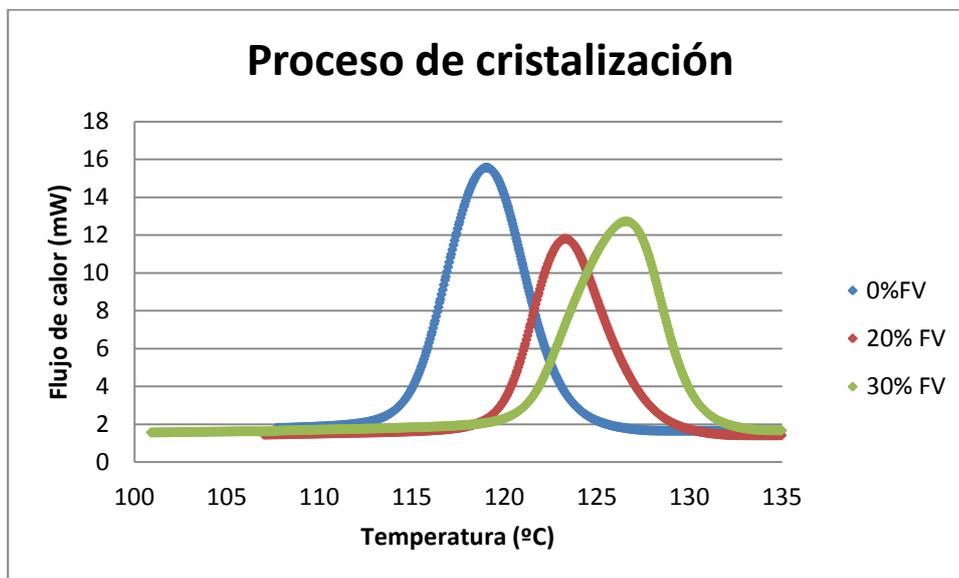


Figura 4.23. Termograma de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x% FV, $x=0, 20$ y 30) en la zona 1 (Proceso de cristalización).

Además, para una mejor comparación del área del pico de cristalización también se ha representado en la **Figura 2.24** el flujo de calor frente a temperatura entre la temperatura de cristalización (T/T_c).

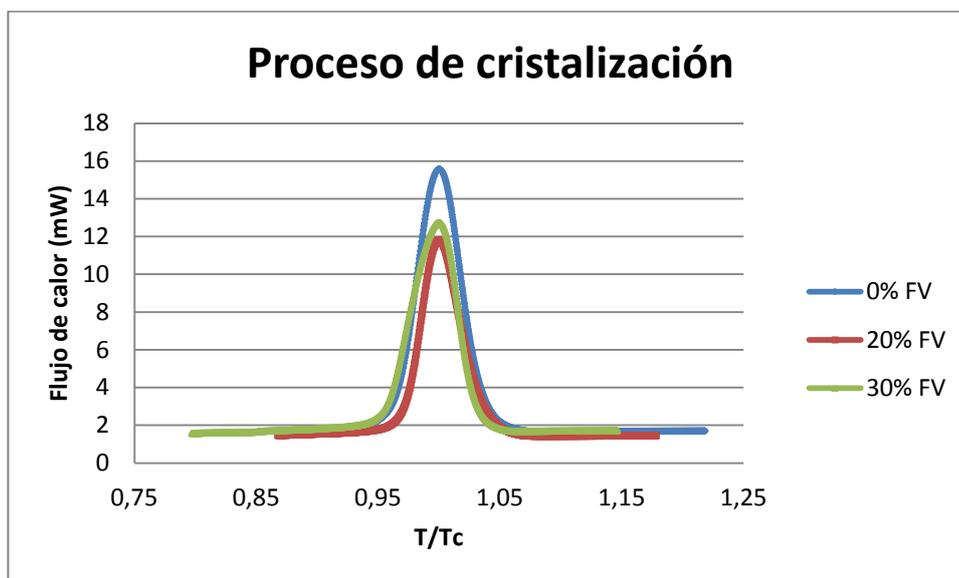


Figura 4.24. Representación del flujo de calor frente a T/T_c de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x% FV, $x=0, 20$ y 30) en la zona 1 del termograma (Proceso de cristalización).

Las conclusiones que se pueden sacar a partir de las **Figuras 4.23 y 4.24** se muestran a continuación:

- (i) Aumento de T_c con el aumento del contenido en vidrio. Es decir, el refuerzo actúa como agente nucleante en el sentido de que acelera el ordenamiento de la fase amorfa por lo que la cristalización ocurre antes.
- (ii) Se forma un menor porcentaje de cristales debido a que el hecho de que haya refuerzo dificulta el ordenamiento de las cadenas. Pero después, el porcentaje de fase cristaliza aumenta al pasar de un 20% a un 30% de FV.

Proceso de fusión

Los resultados asociados al proceso de fusión de las diferentes muestras con las que se ha trabajado se muestran recogidos en la **TABLA 2.14**.

TABLA 2.14. Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de fusión de las diferentes muestras de iPP reforzadas con distintos porcentajes de fibra de vidrio (x%FV, x=0,20,30)					
Barrido 1					
% vidrio	T_{inicio} (°C)	T_f(°C)	T_{final}(°C)	ΔH_f(J/g)	% cristalinidad
0	154.8	164.9	~169	86.0	48.7
20	151.5	164.0	~170	72.0	40.0
30	152.0	153.4	~171	57.8	32.7
Barrido 2					
% vidrio	T_{inicio} (°C)	T_f (°C)	T_{final} (°C)	ΔH_f(J/g)	% cristalinidad
0	157.7	162.1	~169	98.5	55.7
20	156.9	157.1	~170	70.6	39.9
30	156.3	157.1	~171	60.2	34.0

En la **Figura 4.25.a)** y **Figura 4.25.b)** se muestran superpuestas las zonas del termograma donde tiene lugar el proceso de fusión correspondiente a cada una de las muestras analizadas en el primer y el segundo barrido, respectivamente.

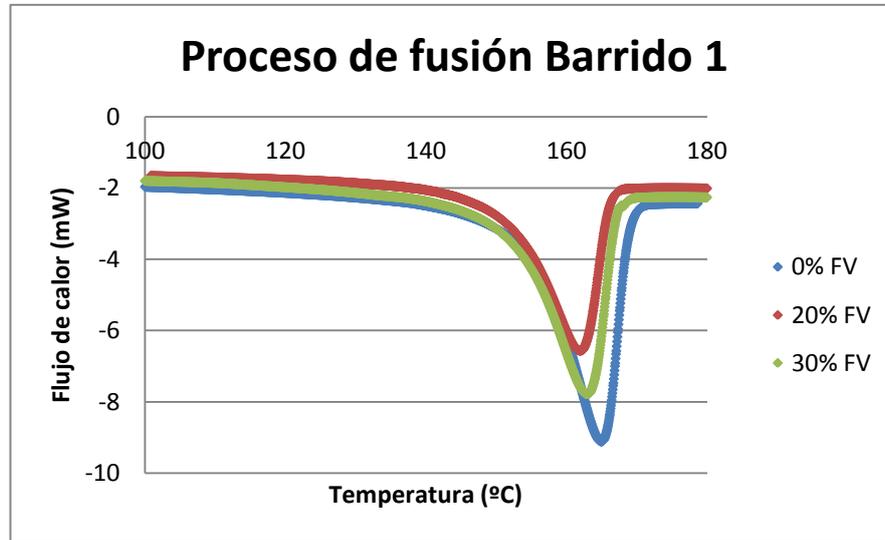


Figura 4.25. a) Termograma de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x%FV, x= 0, 20 y 30) en la zona donde tiene lugar el proceso de fusión (Primer barrido).

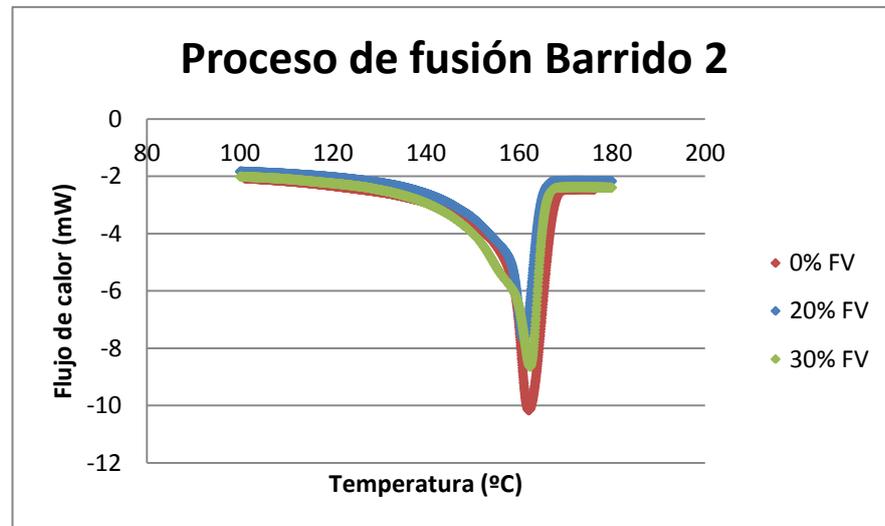


Figura 4.24. b) Termograma de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/x%FV, x= 0, 20 y 30) en la zona donde tiene lugar el proceso de fusión (segundo barrido).

- Se observa una reducción de la temperatura de fusión al introducir vidrio en la muestra. No obstante, las diferencias entre los valores son muy pequeñas.
- En cuanto al calor de fusión, éste desciende con la presencia de refuerzo de fibras de vidrio. Sin embargo, aumenta al pasar de un 20% a un 30% FV.
- Respecto al segundo barrido se observa que éste comienza a menores temperaturas que el primero y se produce un aumento en la amplitud del pico de fusión. Se observa la presencia

de dos procesos íntimamente solapados, asociados probablemente con la fusión de varias formas alotrópicas del PP.

- El PP isotáctico se puede presentar bajo tres formas cristalinas conocidas como monoclinica ó α , trigonal ó β y ortorrómbica ó γ .

Habitualmente, en condiciones normales de cristalización, el polimorfo cristalino que se desarrolla es el monoclinico, ya que es el más estable. Su temperatura de fusión se encuentra en torno a los 165°C, lo cual coincide con el tramo de fusión que se produce a una mayor temperatura.⁹

La fase cristalina β aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla, pero normalmente aparece por la adición de determinados agentes nucleantes.⁶ Estos agentes pueden cambiar la estructura morfológica del polipropileno isotáctico (iPP) de diferentes formas, lo cual reduce los tiempos de procesado desde el fundido e influye decisivamente sobre el conjunto de propiedades finales del material y sus aplicaciones.

Por otra parte, bajo ciertas circunstancias como una velocidad de cristalización lenta, la fase γ coexiste con la forma α . En estos casos aparece un hombro en la endoterma asociada a la fusión de la fase α que está relacionada con la fusión de la fase γ , la cual puede parcialmente recristalizar dentro de la fase α .⁷ Esto es lo que se observa en el primer tramo del pico de fusión, y es por ello que la fusión en el segundo barrido comienza antes.

- En cuanto al porcentaje de cristalinidad, se observa que es mayor en el segundo barrido. Es decir, después de fundir en el primer barrido, al enfriar cristaliza más de lo que se tenía inicialmente en el material original.

Por otro lado, se produce una reducción del % cristalinidad con la presencia de refuerzo de fibras de vidrio. Esta reducción de cristalinidad está relacionada con la dificultad que el refuerzo ejerce en el ordenamiento de la fase amorfa.

Transición vítrea

Tal como se ha comentado previamente, en la sección de análisis de la muestra sin refuerzo, nuestros termogramas muestran la transición vítrea asociada al copolímero EP que se encuentra alrededor de -20°C³².

Tabla 2.15. Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de transición vítrea de las diferentes muestras de iPP sin refuerzo y de iPP con un 20% de FV					
Copolímero EP					
% vidrio	T_g(°C)	ΔC_p(J/g°C)	T_{inicio}(°C)	T_{final}(°C)	ΔT(°C)
0	-22.0	0.0227	-20.9	-22.6	1.7
20	-21.8	0.018	-20.1	-22.5	2.4

En la **Figura 4.26** se muestran superpuestas las zonas del termograma donde tiene lugar el proceso de transición vítrea correspondiente a cada una de las muestras analizadas donde se ha detectado este proceso ($x\%FV$, $x=0,20$).

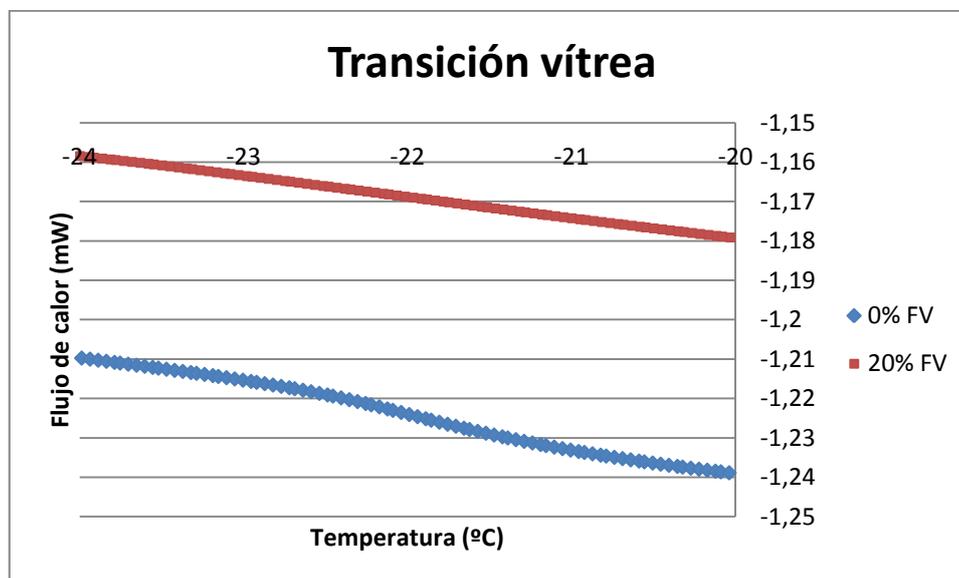


Figura 4.26. Termograma de las muestras de PP de alto impacto de diferentes refuerzo (iPP/ $x\%FV$, $x=0$ y 20) en la zona 3 (Transición vítrea).

Esta transición vítrea corresponde a la del copolímero polipropileno-polietileno.

En cuanto a la comparación entre barridos solo ha sido posible apreciarla en el primer barrido. Esto se debe a que en el segundo barrido, como se ha calentado la muestra y vuelto a enfriar se ha producido la cristalización de ésta y habrá mayor número de cristales pequeños que dificulta la movilidad de la fase amorfa que participa en la T_g .

En cuanto a la cantidad de refuerzo, al añadir un 20% de fibra de vidrio a las muestras no afecta significativamente a la T_g . Lo único que se puede observar es que se reduce ligeramente la $\Delta C_p(T_g)$, y que para un contenido de fibra de vidrio del 30% es imposible apreciar la transición vítrea, lo cual puede ser un indicativo de la menor fracción de polímero que participa en la transición vítrea.

Por otra parte, ΔT aumenta al introducir FV, indicando un aumento en la heterogeneidad de las muestras.

Proceso de fusión alrededor de los 45°C

Los resultados asociados al proceso de fusión que se produce alrededor de 45°C aproximadamente en las diferentes muestras con las que se ha trabajado se muestran recogidos en la **TABLA 2.16**.

TABLA 2.16. Resultados del DSC de los parámetros característicos del proceso de fusión a los 45°C de las diferentes muestras de iPP reforzadas con un 20% y 30% FV		
% vidrio	T_f(°C)	ΔH_f(J/g)
20	48.8	0.00632
30	51.0	0.08127

En la **Figura 4.27** se muestran superpuestas las zonas del termograma donde se produce el proceso de fusión a los 45°C aproximadamente correspondiente a cada una de las muestras analizadas donde se ha detectado este proceso (x % FV, x = 20, 30).

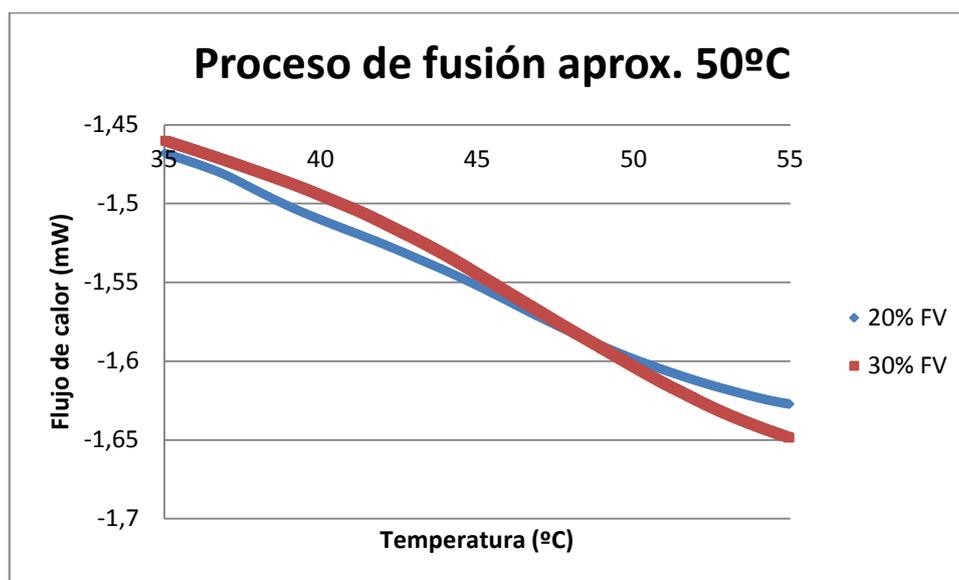


Figura 4.27 Termograma de las muestras de PP de alto impacto con diferentes refuerzos (iPP/x%FV, x= 0 y 20) en la zona 4 (Proceso de fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente).

Tal y como se ha mencionado anteriormente, este salto a los 45°C aproximadamente corresponde a la fusión de los cristales formados durante su permanencia a temperatura ambiente después de la preparación de la muestra.

4.3. Análisis de DMA

4.3.1. Preparación de las muestras

El análisis dinamomecánico se llevó a cabo con diferentes tipos de muestras:

- ♦ Muestras tal como fueron suministradas por la compañía LiondellBassell
- ♦ Muestras acondicionadas con agua en un horno a 95°C durante 20 y 40 días.
- ♦ Muestras acondicionadas con una disolución de detergente, libre en fosfatos, del 0.5% en peso en un horno a 95°C durante 20 y 40 días.

El acondicionamiento se realizó con el propósito de analizar el efecto del medio en las propiedades mecánicas de las muestras.

Para llevar a cabo el acondicionamiento se introdujeron dos probetas de cada una de las muestras (iPP/x%FV, $x= 0, 20$ y 30) en un frasco que contenía agua o la disolución de detergente del 0.5%. Las muestras quedaban cubiertas por cada uno de los medios de acondicionamiento. Después se cerraron los frascos, se etiquetaron con el porcentaje en fibra de vidrio y el medio de acondicionamiento correspondiente y se introdujeron en la estufa a 95°C. A los 20 días se extrajo una muestra de cada y se realizó el correspondiente ensayo por DMA. De la misma forma, a los 40 días se retiró la segunda muestra que había en cada frasco y se realizó el correspondiente análisis dinamomecánico.

4.3.2. Condiciones de operación del equipo

El análisis dinámomecánico (DMA) de las muestras de polipropileno de alto impacto sin/con fibra de vidrio (iPP/x%FV, $x= 0, 20$ y 30) fue realizado usando un DMA Q-800 de TA Instruments, cuyas características principales se muestran en la **TABLA 2.17**.

Los parámetros constantes introducidos en el software del equipo para la realización de los ensayos son:

- Modo de deformación: flexión en viga biempotrada.
- Amplitud de la deformación: 10 μm .
- Tiempo de estabilización de la temperatura: 3 min.
- Rango de temperaturas: 25 – 150 °C.
- Pendiente de la rampa de temperatura: 1 °C/min.
- Frecuencias: (1 Hz) y (0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz).
- Coeficiente de Poisson: 0.4

TABLA 2.17. Características principales de la DMA Q-800 de TA instruments ⁴⁴	
Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0.0001 N
Resolución de Fuerza	0.00001 N
Resolución de Deformación	1 nm
Rango de Módulo	$10^3 \times 10^{12}$ Pa
Precisión de Módulo	± 1%
Sensibilidad de Tangente	0.0001
Resolución de Tangente	0.00001
Rango de Frecuencia	0.01 a 200 Hz
Rango de Deformación dinámica	± 0.5 a 10000 μm
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	± 0.1 °C

La configuración usada para realizar estos ensayos fue la dual cantiléver (ensayo de flexión), el cual es especialmente adecuado para materiales con elevado módulo, como es el caso de los plásticos reforzados. Se puede utilizar para muestras rígidas de hasta 100 mm de longitud y que deforman fuertemente en flexión en 3 puntos (termoplásticos), evitándose así posibles efectos de bamboleo.

4.3.3. *Presentación de resultados*

Los parámetros obtenidos del análisis DMA han sido los siguientes:

- Frecuencia
- Temperatura
- Módulo de almacenamiento
- Módulo de pérdidas
- Tensión
- Fuerza impulsora
- Amplitud
- Tensión

⁴⁴ T. A. Instruments. Q Series™. Thermal Analysis: Dynamic Mechanical Analysis. Q800. Recuperado desde <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=25&n=1&siteid=11>

- Desplazamiento
- Fuerza estática
- Posición
- Longitud

De todos los parámetros obtenidos, nuestro análisis se va a centrar en evaluar y comparar el comportamiento del módulo de almacenamiento a diferentes temperaturas para una frecuencia constante de 1 Hz.

Con este análisis hemos estudiado el efecto:

1. Del contenido en refuerzo
2. Del tiempo de acondicionamiento con agua.
3. Del tiempo de acondicionamiento con detergente.
4. De la naturaleza del medio de acondicionamiento.

A su vez los tres últimos tipos de efectos han sido evaluados para los distintos porcentajes de fibra de vidrio utilizados ($x\%FV$; $x=0,20,30$) y además el efecto de la naturaleza del acondicionamiento se ha podido evaluar también para dos tiempos distintos, 20 y 40 días. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

En la **TABLA 2.18** se recogen las dimensiones de las probetas ensayadas.

TABLA 2.18. Geometría de las diferentes muestras utilizadas en los ensayos.			
Fibra de vidrio	Sin acondicionamiento	Acondicionamiento con agua	Acondicionamiento con detergente
0% FV	35 – 13.11 – 3.65	35 – 13.29 – 3.76	35 – 13.28 – 3,.
20% FV	35 – 13.52 – 3.76	35 – 13.18 – 3.99	35 – 13.2 – 3.98
30% FV	35 – 13.38 – 3.72	35 – 13.67 – 3.95	35 – 13.46 – 4.01

1. EFECTO DEL CONTENIDO DE REFUERZO

En la **Figura 4.28** se ha representado el módulo de almacenamiento para cinco temperaturas para el iPP sin/con refuerzo (20% y 30% de FV).

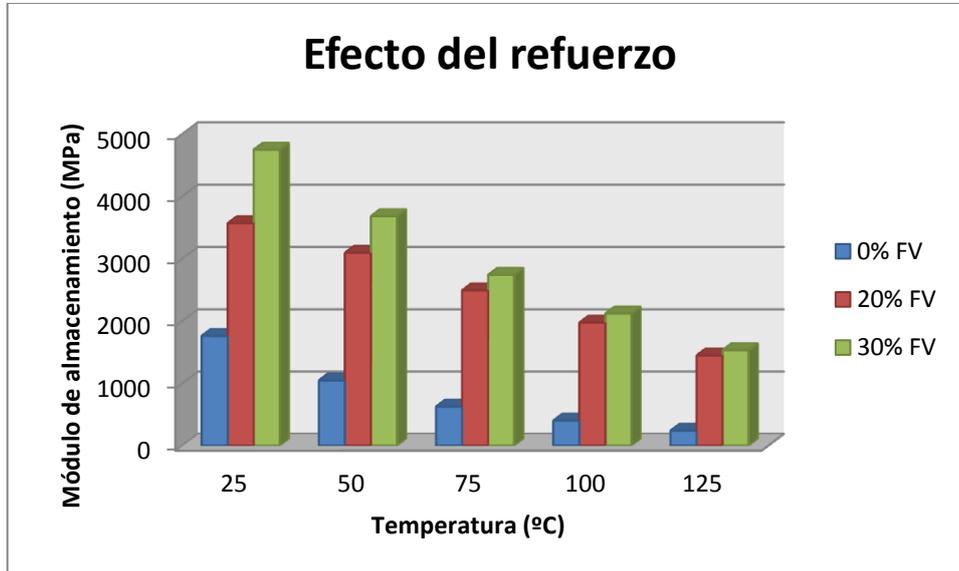


Figura 4.28. Gráfico con los resultados del DMA expresados en términos del módulo de almacenamiento en las muestras tal como se recibieron con diferentes porcentajes de refuerzo.

De acuerdo con nuestros resultados,

- Se aprecia una disminución del módulo de almacenamiento conforme aumenta la temperatura, lo que se traduce en un comportamiento del material cada vez más parecido al de un líquido viscoso. Este efecto se observará en todos los ensayos de DMA realizados.

Cuanto mayor es el contenido en refuerzo mayor es el módulo de almacenamiento, por lo que la muestra tendrá una mayor rigidez.

2. EFECTO DEL TIEMPO DE ACONDICIONAMIENTO CON AGUA

En las **Figuras 4.29, 4.30 y 4.31** se ha representado el módulo de almacenamiento para cinco temperaturas para las muestras sin/con un 20 y 30% FV, con acondicionamiento en agua durante 20 y 40 días. En el mismo gráfico se han representado los valores de la muestra sin acondicionar. Con estas gráficas se pretende ver el efecto del tiempo de acondicionamiento en agua, en las propiedades de rigidez de los materiales analizados.

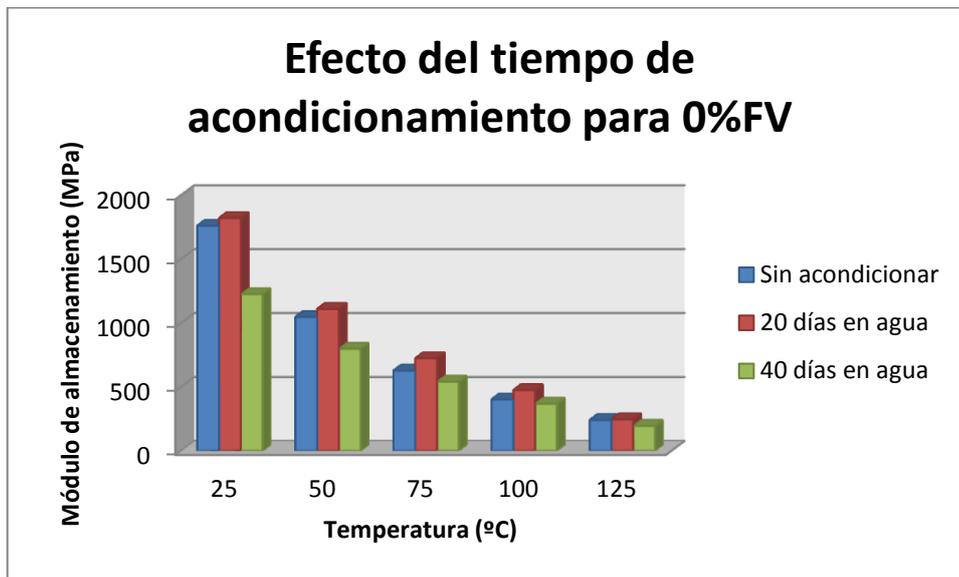
A. iPP con un 0% de fibra de vidrio

Figura 4.29. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas con agua

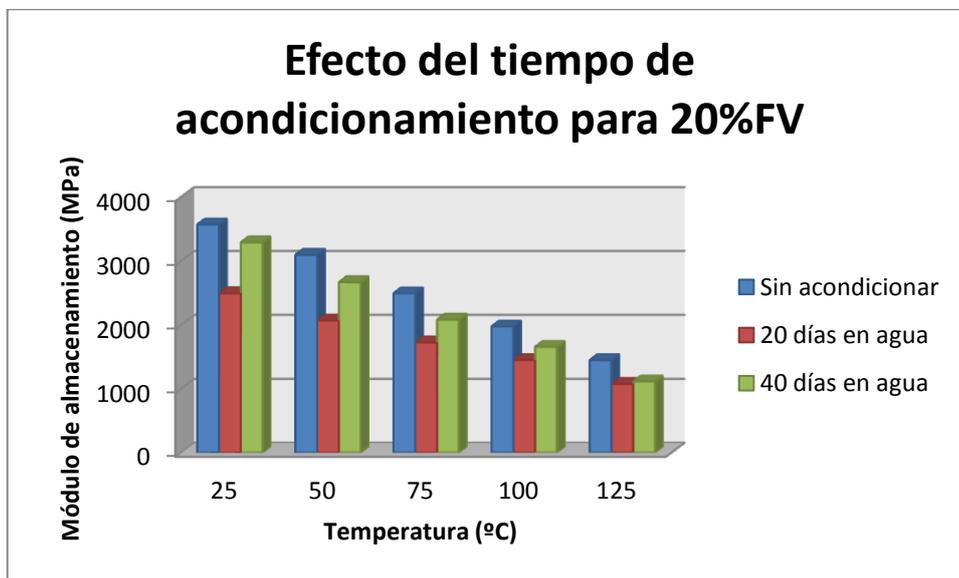
B. iPP con un 20% en fibra de vidrio

Figura 4.30. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas con agua.

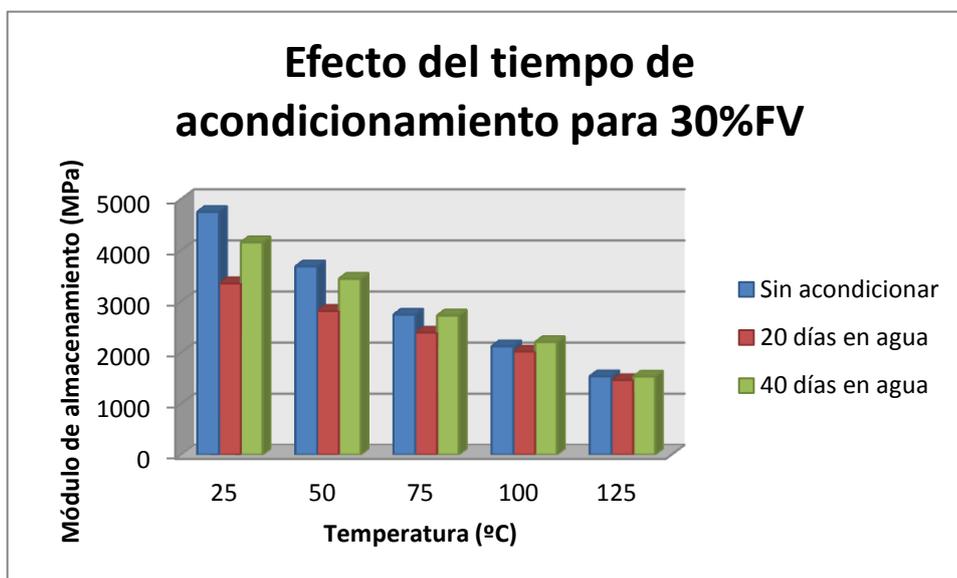
C. iPP con 30% en fibra de vidrio

Figura 4.31. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas con agua.

De acuerdo con nuestros resultados,

- La matriz de iPP sin refuerzo a temperatura ambiente experimenta una reducción de rigidez en presencia de agua, y esta reducción aumenta con el tiempo de exposición de las muestras a este medio. Para temperaturas superiores a la ambiente esta reducción solo se aprecia para tiempos de acondicionamientos altos.
- Las muestras de iPP con un 20% y un 30% de FV experimentan una reducción del módulo significativa después de 20 días de acondicionamiento en agua. Después, transcurridos 20 días más se aprecia una recuperación en el módulo hasta valores solo ligeramente por debajo de los valores de la muestra sin acondicionamiento.

3. EFECTO DEL TIEMPO DE ACONDICIONAMIENTO CON DETERGENTE

En las **Figuras 4.32, 4.33 y 4.34** se ha representado el módulo de almacenamiento para cinco temperaturas para las muestras sin/con un 20 y 30% FV, con acondicionamiento en detergente durante 20 y 40 días. En el mismo gráfico se han representado los valores de la muestra sin acondicionar. Con estas gráficas se pretende ver el efecto del tiempo de acondicionamiento en detergente, en las propiedades de rigidez de los materiales analizados.

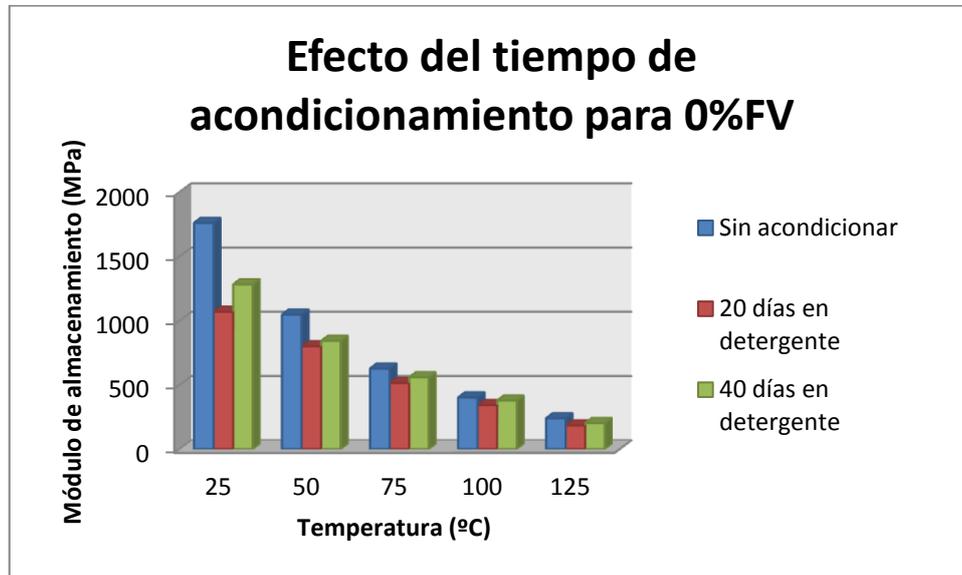
A. iPP con 0% en fibra de vidrio

Figura 4.32. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas con solución jabonosa.

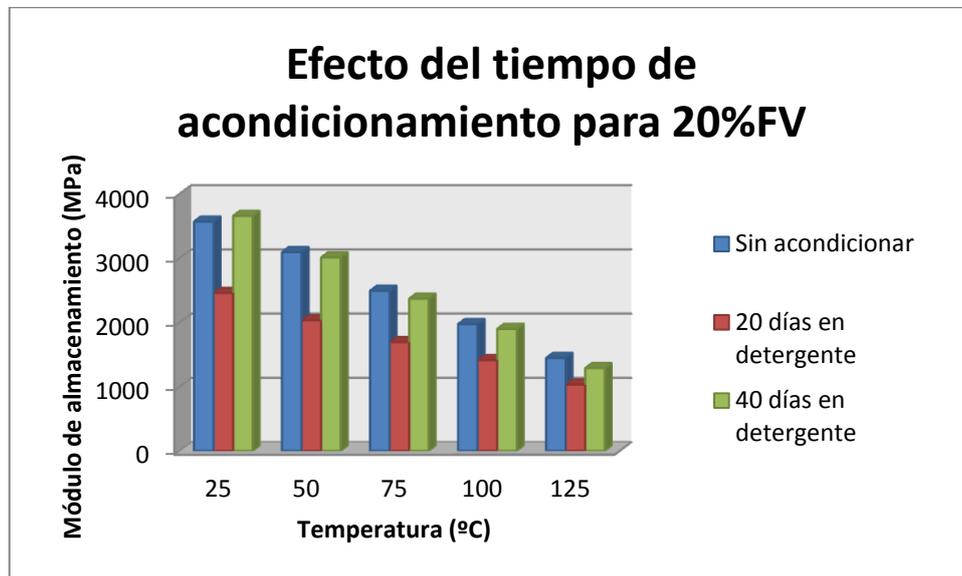
B. PP con 20% en fibra de vidrio.

Figura 4.33. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas con solución jabonosa.

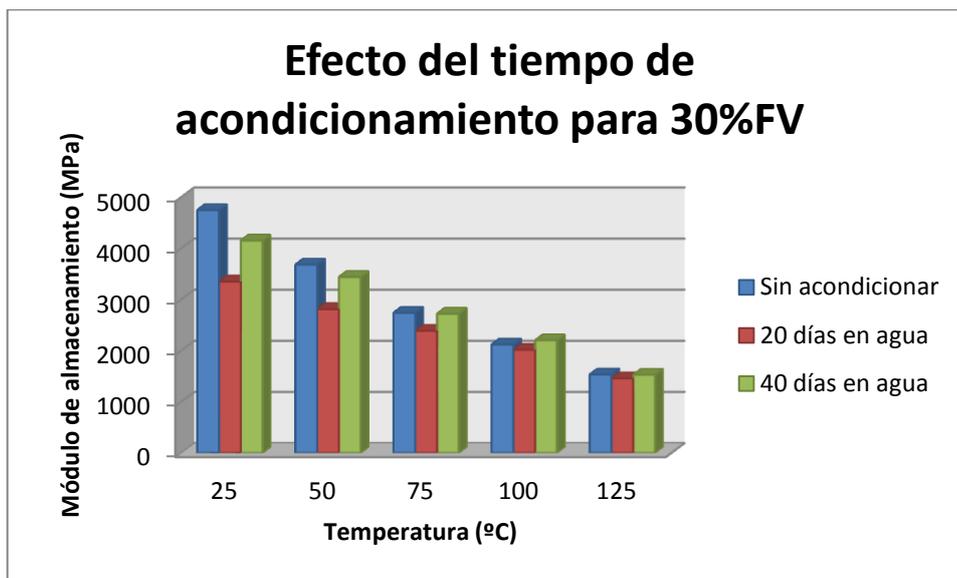
C. iPP con 30% en fibra de vidrio

Figura 4.34. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas con solución jabonosa.

De acuerdo con nuestros resultados,

- La matriz de iPP a temperatura ambiente experimenta una reducción de rigidez en presencia de detergente, y esta reducción es menor para tiempos de exposición a éste medio altos. Para temperaturas superiores a la ambiente esta reducción es menor.
- Las muestras de iPP con un 20% y un 30% de FV experimentan una reducción del módulo significativa después de 20 días de acondicionamiento en detergente. Después, transcurridos 20 días más se aprecia una recuperación en el módulo hasta valores del orden de los obtenidos para la muestra sin acondicionamiento.

4. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL MEDIO DE ACONDICIONAMIENTO

En las **Figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39 y 4.40** se ha representado el módulo de almacenamiento para cinco temperaturas para las muestras sin/con un 20 y 30% FV, con acondicionamiento en detergente y agua durante 20 y 40 días respectivamente. En los mismos gráficos se han representado los valores de la muestra sin acondicionar. Con estas gráficas se pretende ver el efecto de la naturaleza del medio de acondicionamiento, en las propiedades de rigidez de los materiales analizados.

A. iPP con 0% en fibra de vidrio sin/con acondicionamiento durante 20 días en agua y detergente

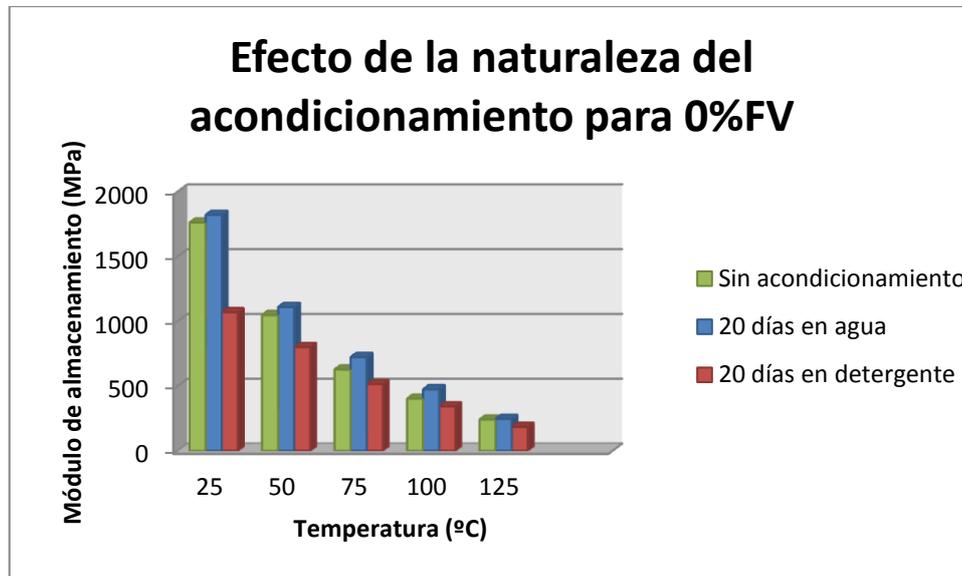


Figura 4.35. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas durante 20 días.

B. iPP con 20% en fibra de vidrio sin/con acondicionamiento durante 20 días en agua y detergente.

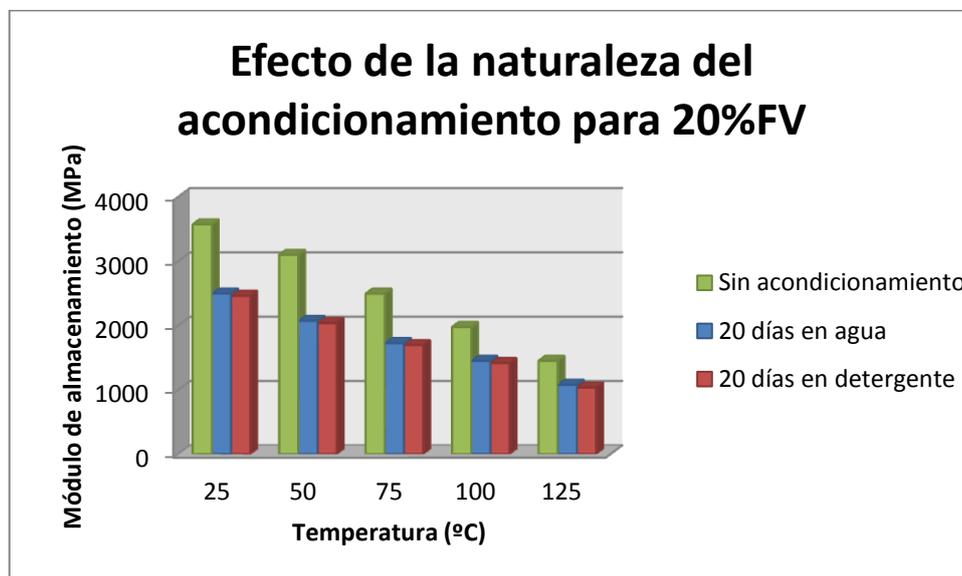


Figura 4.36. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas durante 20 días

C. iPP con 30% en fibra de vidrio sin/con acondicionamiento durante 20 días en agua y detergente

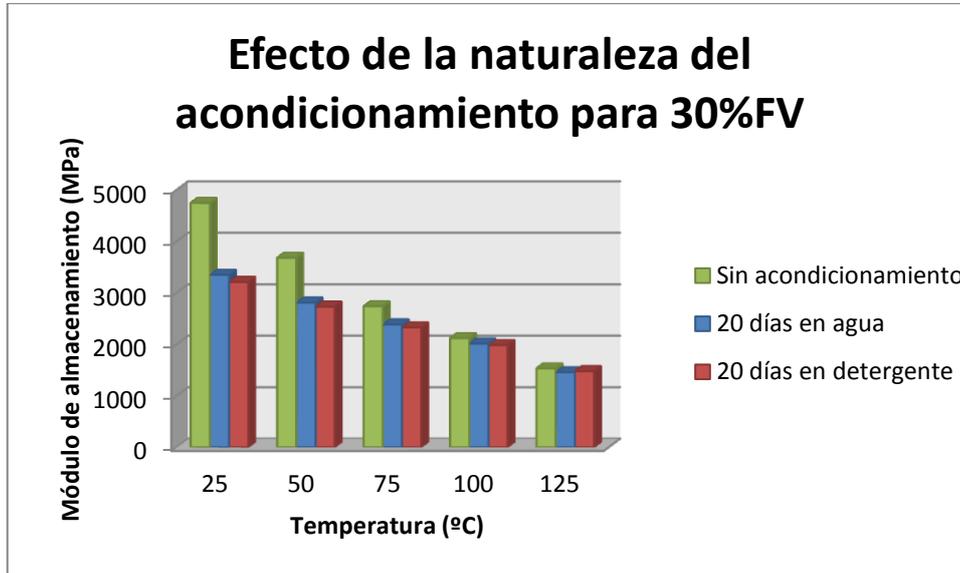


Figura 4.37. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas durante 20 días.

D. iPP con 0% en fibra de vidrio sin/con acondicionamiento durante 40 días en agua y detergente

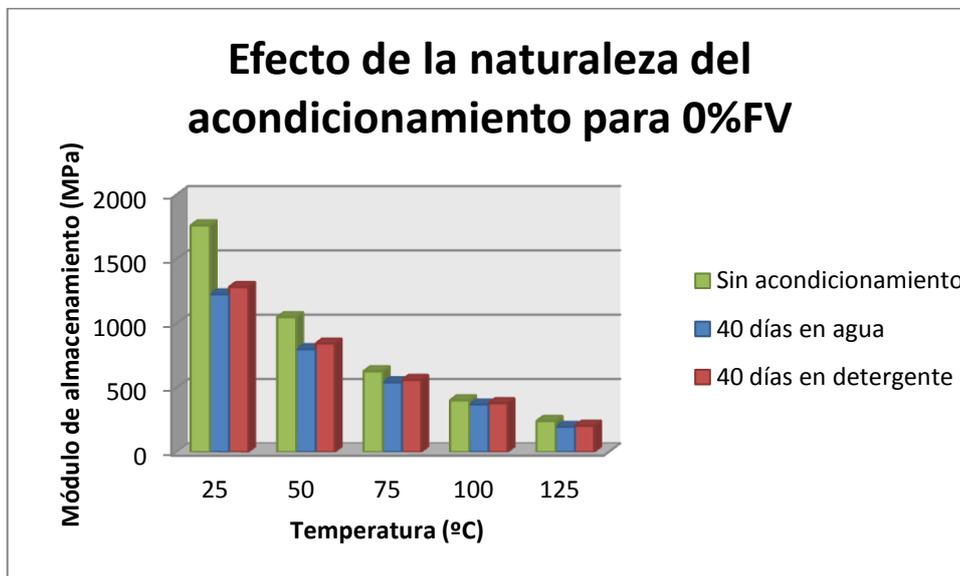


Figura 4.38. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 0% de refuerzo acondicionadas durante 40 días.

E. iPP con 20% en fibra de vidrio sin/con acondicionamiento durante 40 días en agua y detergente

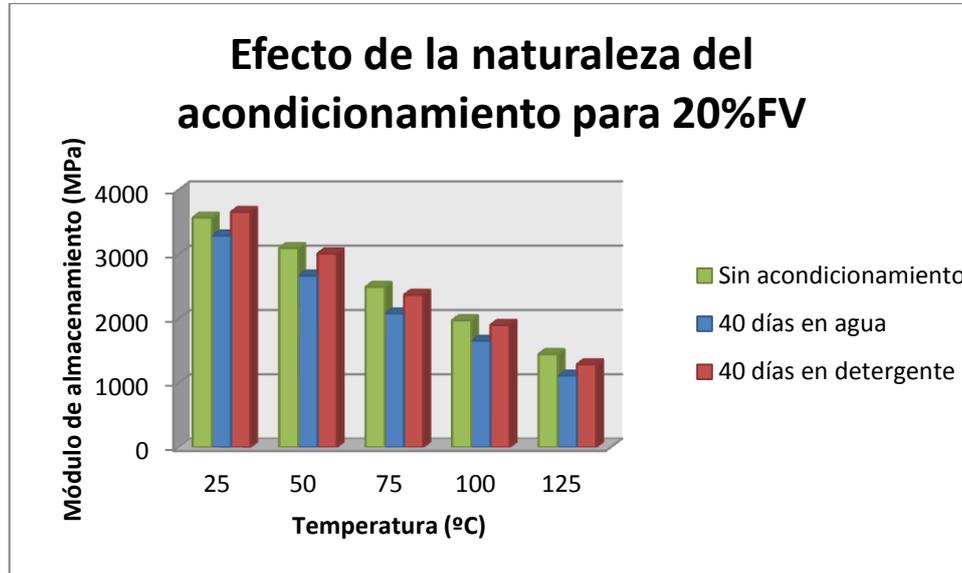


Figura 4.39. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 20% de refuerzo acondicionadas durante 40 días.

F. iPP con 30% en fibra de vidrio sin/con acondicionamiento durante 40 días en agua y detergente

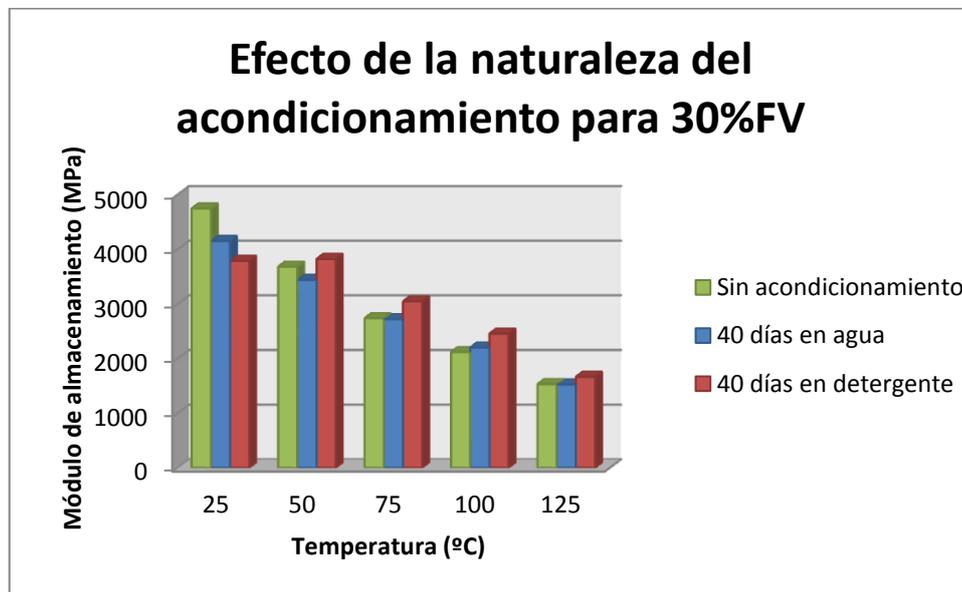


Figura 4.40. Gráfico con los resultados del DMA en muestras de iPP con 30% de refuerzo acondicionadas durante 40 días.

De acuerdo con nuestros resultados,

- Las muestras de iPP sin refuerzo que están acondicionadas durante 20 días presentan un aumento del módulo de almacenamiento en las muestras acondicionadas con agua con respecto a las muestras sin acondicionar y una disminución de éste en las acondicionadas con detergente.
- Las muestras de iPP con 20% y 30% de fibra de vidrio acondicionadas durante 20 días presentan una disminución del módulo de almacenamiento tras el acondicionamiento con agua y detergente. Se observa una mayor disminución en las muestras acondicionadas con detergente, aunque el valor del módulo en los dos medios es bastante similar.
- Las muestras de iPP sin/con 20% y 30% de fibra de vidrio acondicionadas durante 40 días presentan un módulo de almacenamiento mayor en las muestras acondicionadas con detergente que las acondicionadas con agua, llegando este valor en ocasiones a ser superior al de las muestras sin acondicionar.

4.3.4. *Discusión de resultados*

Lo primero que se observa en todos los ensayos es una disminución del módulo de almacenamiento conforme va aumentando la **temperatura**.

Los polímeros presentan un comportamiento viscoelástico, es decir, tienen unas propiedades mecánicas comprendidas entre las de un sólido elástico y un líquido viscoso. El comportamiento como un sólido elástico está asociado con el módulo de almacenamiento, por tanto, conforme aumenta la temperatura el comportamiento del material se asemejará cada vez más a un líquido viscoso, debido a que las cadenas moleculares tienen mayor movilidad y pueden deslizarse. Eso provoca una disminución de la rigidez y dureza de éste, así como de la resistencia al impacto.³²

En cuanto al **contenido en refuerzo** se observa que cuanto mayor sea éste, mayor es el módulo de almacenamiento, es decir, mayor rigidez tendrá el material. Para valores de temperatura próximos a temperatura ambiente (25°C) se observa que al introducir un 20% de fibra de vidrio en el polímero el valor del módulo de almacenamiento se duplica, y que al introducir un 30% llega casi a triplicarse. No obstante, a medida que aumenta la temperatura el valor del módulo de almacenamiento para los diferentes porcentajes en fibra de vidrio se va igualando.

Respecto al **tiempo de acondicionamiento con agua** en la muestra con 0% en fibra de vidrio, a pesar de que inicialmente a 25°C el módulo de almacenamiento disminuye conforme pasa el tiempo, en el resto de temperaturas se aprecia un aumento del módulo a los 20 días y una disminución a los 40 días ligeramente por debajo del valor que tenía sin acondicionamiento.

Al contrario, en las muestras de iPP que sí presentan refuerzo (iPP/x%FV, x=20,30), se produce una disminución del módulo en las muestras que llevan 20 días acondicionadas, y a los 40 días se vuelve a producir un incremento de ese módulo, el cual alcanza un valor ligeramente menor al medido en la muestra sin acondicionar.

Respecto al **tiempo de acondicionamiento con detergente**, en todas las muestras analizadas se observa una disminución del módulo de almacenamiento de las muestras acondicionadas durante 20 días respecto a las muestras sin acondicionar de unos 1000 MPa y a los 40 días se vuelve a producir un incremento de ese módulo, el cual alcanza un valor ligeramente menor al medido en la muestra sin acondicionar.

Las conclusiones que se pueden sacar respecto al tiempo de acondicionamiento es que, en general, lo que ocurre inicialmente es una disminución del módulo de almacenamiento, lo cual se produce porque la interfase fibra-matriz de las muestras se debilita al ponerse en contacto e interactuar con el medio de acondicionamiento, que en este caso es agua o detergente. No obstante, al cabo de cierto tiempo la unión matriz-fibra se vuelve a reforzar, lo cual es explicado por un mecanismo similar al propuesto por Plueddemann, basado en la rotura reversible de la unión.⁴⁵ También hay que tener en cuenta que muchos refuerzos, como la fibra de vidrio, tienen una naturaleza polar mientras que el polipropileno es apolar. Como consecuencia entre la pobre adhesión entre la superficie de la fibra y la matriz del polipropileno es necesario utilizar algún agente de acoplamiento en el procesado de las muestras, cuya naturaleza se desconoce, el cual afectará a las propiedades del material. No obstante, para este caso (polipropileno-fibra de vidrio) se suele utilizar como agente de acoplamiento un amino silano/anhídrido maleico.⁴⁶

En cuanto al **medio de acondicionamiento**, respecto a las muestras que se encuentran acondicionadas durante 20 días se obtiene un valor del módulo de almacenamiento mayor para las que están acondicionadas con agua que con detergente. Sin embargo, mientras que para la muestra de iPP sin refuerzo se obtiene una diferencia de 500 MPa aproximadamente, para las muestras con refuerzo (iPP/x%FV, x=20,30) la diferencia entre la exposición en agua y en detergente es poco apreciable.

Para las muestras que están acondicionadas durante 40 días se observa para todos los tipos de muestras reforzadas sin/con fibra de vidrio (iPP/x%FV, x=0,20,30) que el módulo de almacenamiento es mayor unos 300 MPa aproximadamente en las muestras acondicionadas con detergente que en las acondicionadas con agua.

Las conclusiones que se pueden sacar al comparar un medio de acondicionamiento respecto a otro es que el detergente, al ser un medio más agresivo que el agua, afecta de forma más acusada sobre el módulo de almacenamiento tanto en la disminución de éste a los 20 días como en el aumento de éste al transcurrir períodos de tiempo mayores.

A los 20 días disminuye más el módulo de almacenamiento de las muestras sumergidas en una solución de detergente que las sumergidas en agua debido a que el detergente debilita de mayor forma la interfase fibra-matriz.

⁴⁵ Plueddemann, E. P. (1974). *Interfaces in polymer matrix composites*. (vol. 6) Composite Materials Academic. New York.

⁴⁶ Paul J.T. (1969). *Glass Fiber Reinforced Crystalline Polypropylene Composition and Laminate*. Patent No. 3,437,550. U.S.

No obstante, a los 40 días el detergente actúa de tal manera que la unión matriz-fibra se vuelve a reforzar, lo que puede ser explicado por un mecanismo similar al propuesto por Plueddemann, basado en la rotura reversible de la unión⁴⁷ explicado anteriormente.

5. CONCLUSIONES

El propósito de este TFG se basa en el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de una serie de muestras de iPP reforzado con diferentes proporciones de fibra de vidrio. Se han analizado muestras sin refuerzo y con dos porcentajes distintos de fibra de vidrio con la finalidad de la elección del material más adecuado para su aplicación final en la fabricación de piezas estructurales en el sector de la automoción.

Las características necesarias para llevar a cabo dicha aplicación vienen recogidas en el Capítulo 2 de este TFG. Por otro lado, en el Capítulo 3 se resumen los resultados obtenidos utilizando las diferentes técnicas experimentales (microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido y análisis dinamomecánico), mientras que su posterior análisis se recoge en el Capítulo 4. Finalmente, tanto el análisis y discusión de los resultados como los requisitos técnicos necesarios para la aplicación final, permiten desarrollar las conclusiones principales obtenidas en el presente TFG.

Tras realizar la microscopía diferencial de barrido se ha podido observar una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo sobre la matriz de polipropileno. Además estas fibras están orientadas preferencialmente en una dirección, probablemente la dirección del flujo en el procesado.

Respecto a los resultados de la calorimetría diferencial de barrido, en el proceso de cristalización se ha observado un aumento de la temperatura de cristalización con el aumento del contenido en vidrio. Este hecho se debe a que el refuerzo actúa como agente nucleante, lo que acelera el ordenamiento de la fase amorfa.

En el proceso de fusión se observa una disminución del grado de cristalinidad de un 15% aproximadamente con la adición de fibra de vidrio debido, a que el refuerzo dificulta el ordenamiento de las cadenas. Además cabe destacar que en el segundo barrido se ha detectado la aparición de más de una forma cristalina del polipropileno isotáctico con la adición de fibra de vidrio a las muestras (fases α y γ). Por otro lado, también se ha detectado en las muestras con fibra de vidrio una endoterma asociada al proceso de fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente.

Estos cambios en el contenido y naturaleza de fase cristalina van a afectar claramente a las propiedades analizadas, así como al conjunto de propiedades del material.

Respecto al análisis dinamomecánico se ha comprobado un aumento de unos 1000 MPa en el módulo de almacenamiento por cada 10% de fibra de vidrio añadido a la matriz de polipropileno. También se ha comprobado que a períodos de acondicionamiento cortos se produce una disminución del módulo de almacenamiento, debido a que la interfase fibra-matriz se debilita al ponerse en contacto e interactuar con el medio de acondicionamiento. Sin embargo, a tiempos mayores la unión matriz-fibra se vuelve a reforzar por un mecanismo similar al propuesto por Plueddemann, basado en la rotura reversible de la unión. Además, se ha demostrado que las muestras analizadas tienen una buena resistencia química al agua y detergente.

Finalmente, teniendo en cuenta las características requeridas para la aplicación final, se ha concluido que de los tres materiales analizados (iPP sin refuerzo, iPP con un 20% de fibra

de vidrio y iPP con un 30% de fibra de vidrio), el material más idóneo será el polipropileno de alto impacto con un 30% en fibra de vidrio. Aunque se ha comprobado que es el material que menor porcentaje de cristalinidad presenta tiene un módulo de almacenamiento mayor, lo cual se traduce en una mayor rigidez y dureza del material.

6. PRESUPUESTO

El presupuesto para la realización de este TFG se recoge en la **TABLA 2.19**:

TABLA 2.19. Presupuesto para la realización del proyecto.			
CONCEPTO	COSTE UNITARIO	UNIDADES	TOTAL (€)
1. COSTE ACTIVIDADES INVESTIGACIÓN			
ENSAYOS INVESTIGACIÓN			
A. ENSAYOS DSC			
Preparación muestra, test, cálculos, análisis	250.00 €/ud	3 ud	750.00
Tareas de supervisión (Técnico asociado)	22.40 €/h	12 h	268.80
B. ENSAYOS DMA			
Preparación muestra, test, cálculos, análisis, tareas de supervisión	570.00 €/ud	9 ud	5130.00
Tareas de supervisión (Técnico asociado)	22.40 €/h	13.5 h	302.40
C. ENSAYOS SEM			
Preparación muestra (recubrimiento grafito y oro)	75.00 €/ud	1 ud	75.00
Test, cálculos, análisis	680.00 €/ud	1 ud	680.00
Tareas de supervisión (Técnico asociado)	22.40 €/h	7 h	156.80
2. FUNGIBLE			
a. Microscopio electrónico de barrido JEOL MODELO: JSM6300	70.00 €/h	5 h	350.00
b. Disoluciones Acetona 1L Agua destilada 1L Solución detergente 1L	16.00 €/ud 19.31 €/ud 8.78 €/ud	1 ud	44.09
c. Cápsulas DSC TA INSTRUMENT	215 €/pack 200 ud	3 ud	3.23
d. N ₂ seco	10.00 €/h	15 h	150.00
e. Frasco lavador polietileno AFORA	4.00 €/ud	2 ud	8.00
f. Placas Petri AFORA (60X15 mm)	1.52 €/ud	6 ud	9.12
g. Viales vidrio AFORA	1.00 €/ud	4 ud	4.00
h. Matraz aforado AFORA 1000 mL	59.20 €/ud	1 ud	59.20

Presupuesto de Microscopía en el Anexo II del proyecto, donde se ha elegido la Tarifa C puesto que se trata del coste para un usuario cualquiera.

Por último, en el tercer bloque se ha recogido la parte inventariable, donde se ha presupuestado la amortización de los equipos que han sido comprados específicamente para llevar a cabo el proyecto. El cálculo del coste de cada equipo utilizado se ha llevado a cabo mediante la fórmula: $(A/B) \times C \times D$, siendo A el número de meses que el equipo se usó en el proyecto después de la fecha de compra, B el período de amortización, C el coste del equipo y D el porcentaje de uso del equipo en el proyecto. Los aparatos utilizados para la realización de los ensayos con los que se ha elaborado la parte de material inventariable del proyecto son: MDSC TA Instruments Q-20, DMA TA Instruments Q-800, PC's, Software Thermal Advantage, estufa de vacío, balanza de precisión, prensa manual y kit de llave dinamométrica.

Una vez calculado el precio asociado a los costes directos, se han calculado los costes indirectos, los cuales se han considerado como un 25% de los costes directos calculados. Finalmente se han sumado los costes directos y los costes indirectos obteniéndose el coste total de la realización del proyecto.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Álvarez, S. (2013). *Tema I. Generalidades de los polímeros*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València.
- ² Aranda, F. (2003). *Aspectos cinéticos y morfológicos en la cristalización isotérmica del polipropileno isotáctico i-PP*. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- ³ Karian, H. G. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. (2nd ed.) Marcel Dekker.
- ⁴ Formación de los Polímeros Sintéticos. Reacciones de Adición. Recuperado desde <http://www.fullquimica.com/2013/01/formacion-de-los-polimeros-sinteticos.html>
- ⁵ Benavente, R. y Polo, M. J. (2008). *Efecto del peso molecular en la formación de polimorfismo β en el polipropileno isotáctico metalocénico*. Simposio Latinoamericano de Polímeros SLAP.
- ⁶ Abad, M. J., Arribas J.M., Gómez M.A. y Marco, C. (2005). *Análisis de la cristalización dinámica de polipropileno isotáctico en presencia de ácido pimélico.* Revista Iberoamericana de Polímeros.
- ⁷ Bouza, R., Marco, C. y Martín, Z. (2007). *Comportamiento de cristalización y fusión en compuestos de polipropileno y derivados de madera*. Revista Iberoamericana de Polímeros.
- ⁸ Cavedra, S. (2012). *Copolímeros y terpolímeros de polipropileno. Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas* Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. CSIC.
- ⁹ Lustiger, Arnold y Marzinsky. (2003). *Materiales compuestos polipropileno/fibras*. Oficina Española de Patentes y Marcas.
- ¹⁰ Tecnología de los Plásticos. Materiales plásticos: características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado. Recuperado desde <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/polipropileno.html>
- ¹¹ Álvarez, S. (2013). *Tema II. Pesos moleculares de los polímeros*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València.
- ¹² Textos científicos. Tipos de Polipropileno. Recuperado desde <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno/tipos>
- ¹³ Inyección de Plásticos: Sector Automoción. Recuperado desde <http://www.zatecsa.com/inyeccion-de-plasticossector-automocion/>
- ¹⁴ Antequera, P. y Miraverte, A. (1991). *Los materiales compuestos de fibra de vidrio*. Reverte, S. A.
- ¹⁵ Callister, W. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. Reverte, S. A. Barcelona. España.
- ¹⁶ Sanchis, M. J. (2013). *Tema III. Interfase fibra-matriz*. Departamento de Termodinámica Aplicada. Universitat Politècnica de València.
- ¹⁷ Besednjak, A. (2005). *Materiales Compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- ¹⁸ "Visiolearning. Rocas y Minerales. Minerales III: Los silicatos. Recuperado desde <http://www.visionlearning.com/es/library/Ciencias-de-la-Tierra/6/Minerales-III/140>
- ¹⁹ Hull, D. (1987). *Materiales compuestos*. Reverte, S. A.

- ²⁰ Vallenberger, F. y Bingham, P. A. (2010). *Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications*. Springer Science. Business Media.
- ²¹ Kalpakjian, Schmid y Steven R. (2002). *Manufactura, Tecnología e Ingeniería*. (4ª ed.) Pearson Educación de México.
- ²² Miravete, A., Larrodé, E. y Castejón, L. (2007). *Materiales Compuestos (I)*. Reverte, S. A. Barcelona. España.
- ²³ Etcheverry, M., Ferreira, M. L., Capiati, N. J. y Barbosa, S. E. (2011). *Influencia del Recubrimiento de las Fibras de Vidrio sobre la Efectividad de la Reacción de Copolimerización Propileno-Vidrio*. Planta Piloto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur.
- ²⁴ Hull, D., McCrum, N. G. (1987). *Principles of Polymer Engineering*. Reverte, S. A.
- ²⁵ Kunst, S. R., Matos, J. F. y Korb, M. A. (2011). *Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados*. Departamento de Metalurgia. Brasil.
- ²⁶ Ojeda J. L. (1997). *Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología*. Universidad de Cantabria.
- ²⁷ Michler, G. H. (2008). *Electron Microscopy of Polymers. [Versión de Springer]*. Universitat Politècnica de València.
- ²⁸ Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga. Recuperado desde <http://www.uma.es/sme/nueva/FAQ.php>
- ²⁹ SEM-EDS. El Microscopio Electrónico (I). Recuperado desde <http://rosellminerals.blogspot.com.es/2014/05/sem-eds-el-microscopio-electronico-i.html>
- ³⁰ Morris, V. J., Kirby, A. R. y Gunning, A. P. (1999). *Atomic Force Microscopy for Biologists*. Institute of Food Research. Norwich. UK.
- ³¹ La Microscopía: Herramientas para estudiar células y tejidos. Capítulo 5. El Microscopio Electrónico. Recuperado desde http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5_3.htm
- ³² Balart, R. y López J. (2003). *Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros*. Universitat Politècnica de València.
- ³³ Métodos de Análisis Térmico. Análisis Térmico Diferencial. Recuperado desde http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf
- ³⁴ Hatakeyama, T. y Quinn F. X. (1999). *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Wiley.
- ³⁵ Sanchis M. J., Carsí, M. y Redondo, B. (2014). *Análisis Térmico. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*. Departamento de Termodinámica Aplicada. Universitat Politècnica de València.
- ³⁶ Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. Reverte, S. A. España.
- ³⁷ Álvarez, S. (2013). *Tema IV. Estructura y Propiedades de los Polímeros*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València.
- ³⁸ Tema 6. Materiales metálicos, cerámicos y polímeros. Recuperado desde <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-iii>
- ³⁹ Cuerpos Viscoelásticos. Recuperado desde http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/castroe11/cuerposvisco.htm

⁴⁰ Sanchis M. J., Carsí, M. y Redondo, B. (2014). *Análisis Térmico. Análisis Dinamomecánico (DMA)*.” Departamento de Termodinámica Aplicada. Universitat Politècnica de València.

⁴¹ Experiment 4: Dynamic Mechanical Analysis.

Recuperado desde <http://home.iitk.ac.in/~kamalkk/ME-371.htm>

⁴² T. A. Instruments. Products. DMA Q800.

Recuperado desde <http://www.tainstruments.co.jp/products/dma.html>

⁴³ Li, J.X., Cheung, W.L. y Jia, D. (1998). *A study on the heat of fusion of β -propylene*.

Department of Chemical Engineering. University of Science and Technology. Hong Kong.

⁴⁴ T. A. Instruments. Q Series™. Thermal Analysis: Dynamic Mechanical Analysis. Q800.

Recuperado desde <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=25&n=1&siteid=11>

⁴⁵ Plueddman, E. P. (1974). *Interfaces in polymer matrix composites*. (vol. 6) Composite

Materials Academic. New York.

⁴⁶ Paul J.T. (1969). *Glass Fiber Reinforced Crystalline Polypropylene Composition and Laminate*.

Patent No. 3,437,550. U.S.

8. ANEXOS

Anexo 1

COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS.
EJERCICIO 2012TABLA 1. TARIFAS 2012 RECOMENDADAS PARA PERSONAL DE PLANTILLA¹

CATEGORIA PLANTILLA UPV	CATEGORÍA EN LA ACTIVIDAD	Horas/año facturables ²	Coste directo por hora ³	Coste indirecto por hora ⁴	Coste horario facturable
Catedrático/a de Universidad	Responsable	1.650	50,7	18,8	69,5
Titular de Universidad	Experto	1.650	34,6	18,8	53,4
Profesor Contratado Doctor		1.650	31,6	18,8	50,4
Ayudante Doctor	Técnico	1.650	22,4	18,8	41,2
Ayudante		1.650	20,3	18,8	39,1
Profesor/a Asociado/a		según contrato	19,5	18,8	38,3
Catedrático/a de Escuela Universitaria		1.650	37,2	18,8	56
Titular de Escuela Universitaria		1.650	30,7	18,8	49,5
Profesor Colaborador		1.650	31,4	18,8	50,2
PAS GRUPO A.1		1.650	32,0	18,8	50,8
PAS GRUPO A.2		1.650	22,8	18,8	41,6
PAS GRUPO C	Auxiliar	1.650	18,9	0,0	18,9
PAS GRUPO D		1.650	16,4	0,0	16,4

Anexo 2

PRESUPUESTO MICROSCOPIA

EQUIPOS	TARIFA A (€/h)	TARIFA B (€/h)	TARIFA C (€/h)
Microscopio electrónico de barrido convencional (SEM)	13	39	70
Microscopio electrónico de barrido con cryo (CRYOSEM)	14	42	78
Microscopio electrónico de transmisión 100 kV (TEM)	13	39	70
Microscopio de fuerza atómica (AFM)	13	39	70
Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)	25	75	135
FESEM con haz de iones focalizados (FIB): FESEM + Galio + Platino (coste/elemento)	25+10+20	75+30+60	135+60+130
Microscopio electrónico de transmisión 200 kV (HRTEM)	30	90	160
Microtest (célula de carga)	7	7	7

TARIFA A: usuarios internos con trabajos de investigación. En el caso de realizar convenios se les aplicará la tarifa B y si son informes la tarifa C. La docencia está libre de cargos.

TARIFA B: organismos públicos.

TARIFA C: empresas