



**ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA**



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERIA EN TECNOLOGIAS
INDUSTRIALES**

**CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES
TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE POLIPROPILENOS
PARA APLICACIONES EN ELECTRODOMÉSTICOS**

ALUMNO: ALEJANDRO VALLE LÁZARO

TUTORA: MARIA JESÚS SANCHIS SÁNCHEZ

COTUTORA: MARTA CARSI ROSIQUE

Curso Académico: 2013-2014

Resumen

El uso de materiales constituidos por una matriz de naturaleza polimérica y refuerzos de diferente naturaleza ha evolucionado de manera creciente en los últimos años. Dentro de los polímeros utilizados como matriz en los materiales compuestos, el polipropileno es ampliamente usado por sus peculiares características unidas a su precio competitivo. Es un polímero inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante y su tecnología de producción es de muy bajo impacto ambiental. Por todo ello, dentro del sector de los electrodomésticos y la automoción es el más usado.

En este TFG se recoge el estudio del comportamiento térmico y mecánico de composites de polipropileno de alto impacto (PPI) reforzados con partículas de carbonato de calcio para su aplicación en electrodomésticos. Para este propósito, varios métodos experimentales han sido usados (Capítulo 2). La morfología de las muestras con diferentes tipos de refuerzos fue analizada por microscopía electrónica de barrido, y los resultados se recogen en el Capítulo 3.1. El análisis del comportamiento térmico de las muestras 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). Un análisis comparativo y una discusión de las similitudes y diferencias entre los diferentes materiales se recogen en el Capítulo 3. En este capítulo se presentan algunos gráficos y tablas construidos en orden a explicar mejor los resultados experimentales. Por último, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones obtenidas.

Índice

Índice acrónimos	1
Índice figuras	3
Índice tablas	7
Objetivo	9
1. Introducción. Antecedentes, estado del arte	11
1.1. Matriz polimérica: Polipropileno de alto impacto (PPi).....	14
1.2. Refuerzo: Carbonato cálcico	17
2. Técnicas experimentales.....	19
2.1. Análisis de la morfología por microscopía electrónica	20
2.1.1. Fundamentos de la microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
2.1.2. Preparación de las muestras	23
2.1.3. Análisis por Dispersión de Energías de Rayos X (EDX)	24
2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	25
2.2.1. Fundamentos de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
2.2.2. Termogramas	27
2.2.3. Equipo.....	29
2.2.3.1. Preparación de las muestras	31
2.3. Análisis Dinamomecánico (DMA)	32
2.3.1. Fundamentos del análisis dinamo-mecánico	32
2.3.2. Equipo.....	35
2.3.2.1. Ensayos.....	37
2.3.2.2. Muestras analizadas por DMA	38
3. Resultados y discusión	40
3.1. Análisis morfología por microscopía electrónica de barrido	40
3.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido	41
3.3. Caracterización por Análisis Dinamo-Mecánico.....	46
4. Conclusiones.....	56
5. Presupuesto	58
6. Bibliografía	59

Índice acrónimos

DMA: Análisis dinamo-mecánico

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

PP : Polipropileno

PPi: Polipropileno de alto impacto

SEM: Microscopia electrónica de barrido

T_g: Temperatura de transición vítrea

T_c: Temperatura cristalización

T_{ci}: Temperatura inicio cristalización

T_{cf}: Temperatura final cristalización

Índice figuras

Figura 1.1. Esquema de los constituyentes de los materiales compuestos analizados en este TFG.

Figura 1.2. Electrodomésticos compuestos por PPI (lavadora, altavoz...)

Figura 1.3. Representación del polipropileno.

Figura 1.4. Estructura del monómero de propileno.

Figura 1.5. Polipropileno atáctico.

Figura 1.6. Polipropileno isotáctico.

Figura 1.7. Polipropileno sindiotáctico.

Figura 1.8. Formas alotrópicas del PP. (a) Fase α , (b) Fase β y (c) Fase γ .

Figura 1.9. Fórmula química del carbonato cálcico.

Figura 1.10. Representación del ácido esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

Figura 2.1. Logo de la empresa suministradora del material.

Figura 2.2. Placas de muestras suministradas por LyondellBasell.

Figura 2.3. Imagen de microscopio electrónico de barrido, JEOL MODELO: JSM6300, empleado.

Figura 2.4. Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Figura 2.5. 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 2.6. Esquema simplificado del modo de funcionamiento del microscopio de barrido electrónico (SEM).

Figura 2.7. Portas de cobre que sirven de soporte de las muestras para análisis mediante SEM.

Figura 2.8. (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 2.9. Esquema funcionamiento DSC.

Figura 2.10. Representación esquemática de tipos de respuestas DSC.

Figura 2.11. Termograma con varios procesos: transición vítrea, cristalización y fusión.

Figura 2.12. Imagen del Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments.

Figura 2.13. Esquema de los ensayos de DSC programados.

Figura 2.14. Procedimiento de pesada de las muestras.

Figura 2.15. Proceso de sellado de las cápsulas.

Figura 2.16. Imágenes de ubicación de ambas cápsulas (referencia/muestra) en el DSC.

Figura 2.17. Imagen equipo DMA Q-800.

Figura 2.18. Detalle de las diferentes partes del analizador DMA Q-800.

Figura 2.19. Esquema de tipos de ensayos y mordazas.

Figura 2.20. (a) Imagen de las mordaza de ensayos de viga biempotrada utilizada y (b) imagen montaje de las muestra con un torque constante de 9 libras por pulgada.

Figura 2.21. (a) Disolución jabonosa preparada para el acondicionamiento de las probetas, y (b) imagen de la estufa empleada para el acondicionamiento de las probetas para ensayos de DMA a 95°C durante 20 y 40 días.

Figura 3.1. Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 40% de refuerzo de Ca_2CO_3 . (a) x 20 y (b) x 500 magnificación.

Figura 3.2. Espectro EDX correspondiente a la muestra de PP de alto impacto con un 40% de Ca_2CO_3 .

Figura 3.3. Termograma PPI sin carbonato cálcico.

Figura 3.4. Termograma PPI con 40% de carbonato cálcico.

Figura 3.5. Probetas empleadas en el ensayo de DMA.

Figura 3.6. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI sin/con refuerzo de carbonato de calcio a diferentes temperaturas características.

Figura 3.7. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI sin refuerzo a diferentes temperaturas características acondicionada en agua/detergente durante (a) 20 y (b) 40 días.

Figura 3.8. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI sin refuerzo a diferentes temperaturas características acondicionada 20/40 días en (a) agua y (b) solución jabonosa.

Figura 3.9. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI con un 40% de CaCO_3 a diferentes temperaturas características acondicionada en agua/detergente durante (a) 20 y (b) 40 días.

Figura 3.10. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI con un 40% de CaCO_3 a diferentes temperaturas características acondicionada 20/40 días en (a) agua y (b) solución jabonosa.

Figura 3.11. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI y PPI con un 40% de CaCO_3 a 25°C y 75°C acondicionada 20/40 días en agua y solución jabonosa.

Índice tablas

Tabla 2.1. Relación de propiedades y cambio que se experimentan a T_g .

Tabla 2.2. Especificaciones técnicas del analizador dinamo-mecánico DMA Q-800.

Tabla 3.1. Análisis EDX correspondiente a la muestra de PPI con un 40% de Ca_2CO_3 .

Tabla 3.2. Resultados del análisis del proceso de cristalización para las muestras de PP con/sin refuerzo de $CaCO_3$.

Tabla 3.3. Resultados del análisis del proceso de fusión para las muestras de PP con/sin refuerzo de $CaCO_3$.

Tabla 3.4. Resultados del análisis del porcentaje de fase cristalina para las muestras de PPI con/sin refuerzo de $CaCO_3$.

Tabla 3.5. Dimensiones de las probetas ensayadas.

Objetivo

El objetivo de nuestro estudio es establecer la relación existente entre la estructura, composición y las propiedades de una matriz polimérica de polipropileno de alto impacto con y sin refuerzo, para la elección del material más adecuado de cara a su utilización en aplicaciones del sector de electrodomésticos.

La modificación analizada consiste en la adición de carbonato de calcio como material de refuerzo a la matriz polimérica de polipropileno con el propósito de dotar al material de unas propiedades que sin refuerzo de carbonato cálcico no poseería o serían inferiores. Las propiedades que se quieren analizar son comportamiento térmico y mecánico de las muestras sin/con refuerzo y de las muestras sometidas a diferentes tipos de acondicionamiento. Se trata de discernir si un determinado material es lo suficientemente resistente en diferentes condiciones para un uso concreto.

1. Introducción. Antecedentes, estado del arte

La mayor parte de los materiales en ingeniería son combinaciones de dos o más fases dispersas a escala microscópica para obtener propiedades óptimas. Así, la resistencia y la dureza de las aleaciones metálicas y los “*plásticos ingenieriles*” se consigue combinando fases de gran resistencia con fases dúctiles y tenaces. Por ejemplo, el acero galvanizado que es acero recubierto de una fina capa de cinc, combina la resistencia a la corrosión del cinc con la resistencia del acero. Las hélices de los helicópteros combinan el material estructural para dar resistencia y rigidez, con materiales resistentes a la corrosión para proteger el borde de ataque de cualquier daño.

Estos materiales, resultado de la combinación de varios componentes, reciben la denominación de materiales compuestos o composites. En ciencia de materiales reciben el nombre de materiales compuestos aquellos constituidos por la unión de dos o más materiales con la finalidad de conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales.

En todo material compuesto se distinguen dos componentes básicos:

- (i) la MATRIZ, que es el componente que se presenta en fase continua, actuando como ligante. Constituye el cuerpo, sirviendo para encerrar el composite y darle su forma exterior.
- (ii) el REFUERZO, que es el componente que se presenta en fase discontinua, es el elemento resistente. Estos refuerzos, que son los constituyentes estructurales, se pueden presentar bajo diferentes formas: fibras, partículas, láminas, escamas y rellenos.

Quizás, el composite más típico es aquel que consiste en un constituyente estructural embebido en una matriz. Sin embargo, generalmente, aunque no siempre, además se añaden fases aditivas de diferente naturaleza (aditivos protectores y modificadores).

FUNCION DE LA MATRIZ EN COMPOSITES

[1] Mantiene la fase refuerzo-estructural en su lugar

[2] Recubre el refuerzo y actúa como medio por el cual se transmite y distribuye una tensión aplicada al constituyente estructural. Por lo tanto, debe de tratarse de un material dúctil $E_f \gg E_m$

[3] Protege el refuerzo, especialmente en el caso de fibras, del deterioro superficial como resultado de las interacciones con su entorno (abrasión mecánica y reacciones químicas). Estas interacciones pueden producir defectos capaces de formar grietas, las cuales suponen una reducción importante de los niveles de resistencia del composite.

[4] Sirve de barrera para la propagación de grietas.

CONDICIONES DEL CONSTITUYENTE ESTRUCTURAL EN COMPOSITES

[1] Debe de ser más rígido y resistente que la matriz polimérica en el cual se inserta. Presentan alta resistencia a la tensión.

[2] Debe de tener un correcto (a) tamaño, (b) forma, (c) orientación y (d) características superficiales (para un efectivo acoplamiento mecánico con la matriz).

[3] Debe permitir preservar las características deseables de la matriz polimérica en la cual se inserta.

Existen varios factores que afectan directamente a las propiedades finales de los materiales compuestos: (a) orientación, longitud, forma, composición y concentración del componente estructural; (b) propiedades mecánicas de la matriz y (c) conexión entre ambos constituyentes.

Este último punto es determinante de las propiedades finales del material compuesto. Una conexión fuerte se traduce en un composite con mejores propiedades mecánicas.

Debido a que los diferentes constituyentes se entremezclan o combinan, existe siempre una región denominada frontera que puede ser definida como la superficie de contacto entre los constituyentes. El análogo en materiales policristalinos, sería las fronteras entre los diferentes granos. En algunos casos, sin embargo la región frontera es una fase distinta denominada interfase. Cuando existe una interfase entonces tenemos dos fronteras diferentes, localizada cada una de ellas entre la interfase y el correspondiente constituyente.

Aunque al principio, el propósito de añadir refuerzos minerales al polímero era principalmente el abaratamiento de costes, actualmente los rellenos son usados para cumplir funciones específicas como incrementar la rigidez o mejorar la estabilidad dimensional. [Bartczak Z, Argon AS, Cohen RE, Weinber M. 1999, *Toughness mechanism in semicrystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*, Polymer 40:2347-2365.]

Los materiales compuestos de matriz de naturaleza polimérica son materiales tremendamente atractivos, extensamente empleados en diversos sectores ingenieriles por sus peculiares características, su facilidad de procesado, así como su ligereza frente a otros materiales empleados como matrices. Uno de los polímeros más extensamente empleados en el sector de automoción y electrodomésticos como matriz es el polipropileno. Es un polímero inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante y su tecnología de producción es de muy bajo impacto ambiental.

Como aditivos de refuerzo de polipropileno son ampliamente usados las fibras de vidrio, el talco y el carbonato cálcico.

En este TFG se recoge el estudio de un composite cuya matriz es el polipropileno de alto impacto y el aditivo de refuerzo es el carbonato cálcico. El carbonato cálcico además de cumplir las características antes mencionadas para ser un buen refuerzo, tiene un bajo coste y una buena dispersabilidad, características que hacen de él un excelente aditivo.

Además, las muestras analizadas contienen otros componentes como aditivos protectores y colorantes (**Figura 1.1**).

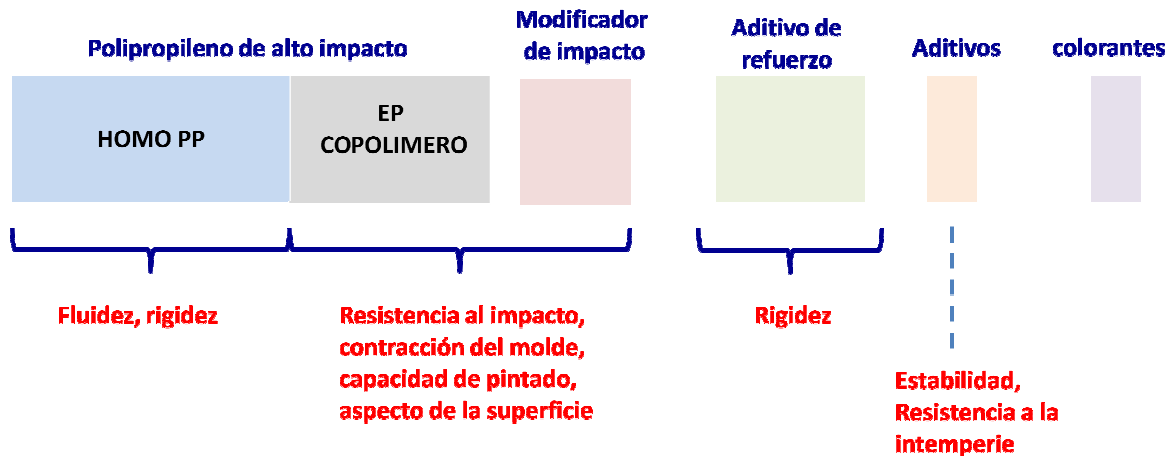


Figura 1.1. Esquema de los constituyentes de los materiales compuestos analizados en este TFG.

Este composite tiene unas excelentes propiedades, tales como un buen aspecto estético o una buena resistencia al rayado, que lo hacen perfecto para su uso en electrodomésticos. Algunos ejemplos del uso de este material compuesto en el sector de electrodomésticos se recogen en las imágenes de la **Figura 1.2**.



Figura 2.2. Electrodomésticos compuestos por PPI (lavadora, altavoz...)

A continuación pasamos a describir las características más relevantes de los principales componentes de los composites analizados.

1.1. Matriz polimérica: Polipropileno de alto impacto (PPi)

El polipropileno de alto impacto (PPi) es utilizado en una amplia gama de aplicaciones. Entre ellas son de destacar su uso como componentes de electrodomésticos y en el sector de automoción. Se obtiene adicionando al polipropileno (PP), un elastómero o copolímero de etileno.

El polipropileno (**Figura 1.3**) es un polímero termoplástico, parcialmente cristalino, que se obtiene de la polimerización catalítica del propileno.

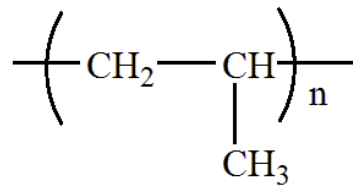


Figura 1.3. Representación del polipropileno.

El propileno es un hidrocarburo perteneciente a los alquenos, debido al doble enlace que posee. Entre sus características cabe destacar que es incoloro e inodoro. Se obtiene a través del petróleo por destilación a baja temperatura.

Por su mecanismo de polimerización, el PP es un polímero de reacción en cadena mientras que por su composición química es un polímero vinílico, en particular una poliolefina. Las poliolefinas son polímeros obtenidos mediante la polimerización de alquenos y como el propileno es una alqueno, el PP es considerado como poliolefina.

La polimerización del polipropileno se lleva a cabo a partir del monómero propileno que cuya estructura se recoge en la **Figura 1.4**.

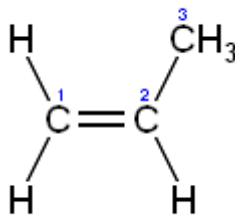


Figura 1.4. Estructura del monómero de propileno.

El PP homopolímero, obtenido de la polimerización de propileno puro, se compone de una cadena principal de átomos de carbono entrelazados entre sí, de la cual cuelgan grupos metilo (CH₃-). Dependiendo de la posición relativa de los grupos metilo se distinguen tres tipos de PP:

- PP atáctico: los grupos metilo se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena del PP lo que da lugar a un polímero amorfo y por tanto, blando y pegajoso, cuyas aplicaciones son la modificación de asfaltos, impermeabilizaciones y adhesivos.

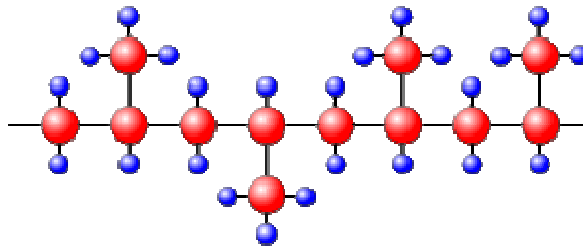


Figura 1.5. Polipropileno atáctico.

- PP isotáctico: todos los grupos metilos están en el mismo lado de la cadena del PP favoreciendo el ordenamiento de las cadenas macromoleculares formando cristales. La presencia de fase cristalina es determinante de las propiedades mecánicas características de este material: tenacidad, resiliencia, rigidez, resistencia al impacto así como una alta densidad.

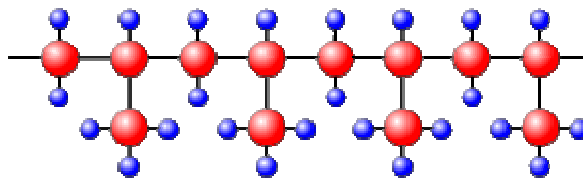


Figura 1.6. Polipropileno isotáctico.

- PP sindiotáctico: los grupos metilo aparecen de manera alternada a ambos lados de la cadena. Debido a su peculiar estructura posee una menor cristalinidad que el PP isotáctico, por lo que tiene menor rigidez pero mayor resistencia al impacto y transparencia.

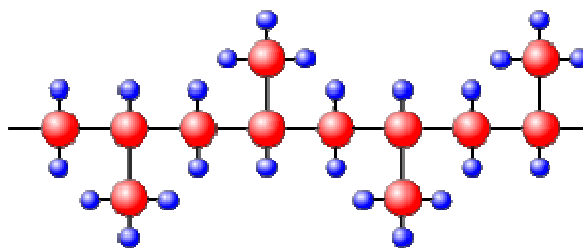


Figura 1.7. Polipropileno sindiotáctico.

La tacticidad de un polímero tiene un efecto determinante en las propiedades del mismo. Así, ligeras diferencias conformacionales da lugar a materiales con propiedades muy diferentes. De los tres tipos de PP, el PP isotáctico es el que suscita un mayor interés industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica, debido a sus mejores propiedades mecánicas, que se derivan de una mayor cristalinidad. Además, el

polipropileno isotáctico posee una buena resistencia química, buen aislamiento eléctrico y una relativa facilidad de transformación. Es uno de los materiales más ligeros, con una densidad de 0.9 g/cm^3 , por lo que cualquier artículo fabricado con PP requiere menos masa de material que si es fabricado con otro polímero menos ligero.

En comparación con otras poliolefinas, podemos destacar sus temperaturas de fusión y de resistencia al calor mayores, aunque a bajas temperaturas se hace quebradizo. Así mismo, su relación resistencia/peso es superior. Además, no sufre agrietamiento ambiental y posee una buena transparencia.

Además, PP isotáctico presenta diferentes propiedades dependiendo del tipo de ordenamiento de las cadenas moleculares. Puede presentarse bajo diferentes formas alotrópicas, cada una de ellas correspondientes a estructuras químicas diferentes (**Figura 1.8**):

- Fase α : estructura monoclinica
- Fase β : estructura trigonal
- Fase γ : estructura ortorrómbica

En condiciones normales de cristalización, el polimorfo cristalino que se desarrolla habitualmente es el monoclinico. La temperatura de fusión de la fase α puede variar entre 169°C y 130°C dependiendo de la cantidad de defectos presentes. Es por tanto una material esterilizable.

La fase cristalina β aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla y por la acción de determinados agentes nucleantes. La presencia de estos aditivos inductores del polimorfismo trigonal en el polipropileno isotáctico reduce los tiempos de procesado desde el fundido e influye decisivamente sobre el conjunto de propiedades finales del material y sus aplicaciones.

La fase cristalina γ coexiste con la forma α bajo ciertas circunstancias. Aparece como un hombro en la endoterma asociada a la fusión de la fase α . Esto está relacionado con la fase γ , la cual puede parcialmente recrystalizar dentro de la fase α .

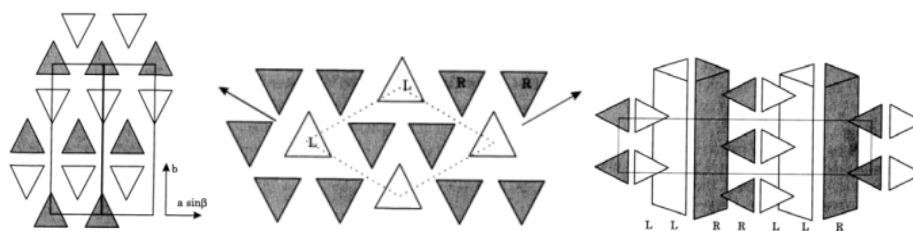


Figura 1.8. Formas alotrópicas del PP. (a) Fase α , (b) Fase β y (c) Fase γ .

El proceso de obtención del PPI consta de varias etapas:

- (i) Polimerización de polipropileno isotáctico.
- (ii) Adición de elastómero o copolímero de etileno.

El polipropileno isotáctico tiene excelentes propiedades de rigidez y resistencia química, pero posee una escasa resistencia al impacto, especialmente a bajas temperaturas, y esto limita sus aplicaciones. Al adicionar etileno se mejoran tanto las citadas propiedades como el coste de producción.

A pesar de que el polipropileno es un polímero muy versátil y por ello es elegido en muchas aplicaciones, a veces es necesario añadirle algún refuerzo para modificar sus propiedades y así hacerlo aún más apto para la aplicación en cuestión.

1.2. Refuerzo: Carbonato cálcico

Uno de los aditivos de refuerzo empleado extensamente con el PPI es el carbonato cálcico (CaCO_3). Es un compuesto ternario, formado por tres tipos de átomos diferentes, perteneciente a la categoría de las oxosales (**Figura 1.9**).

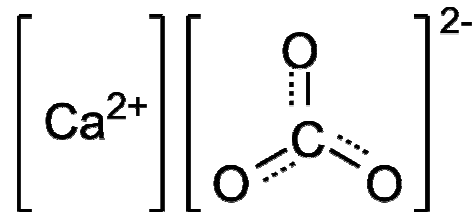
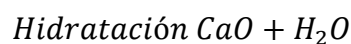
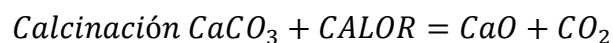


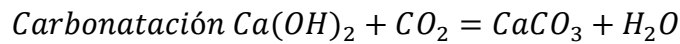
Figura 1.9. Fórmula química del carbonato cálcico.

Los Polipropilenos reforzados con CaCO_3 , se utilizan cuando se requiere una moderada rigidez, buena resistencia al impacto, elevada elongación al quiebre y buena apariencia superficial, como es el caso de los electrodomésticos.

Existen diferentes tipos de carbonato cálcico, dependiendo del tipo de procedimiento empleado para obtenerlo:

(a) Obtención CaCO_3 mediante precipitación en un proceso llamado **carbonatación**. Este procedimiento permite obtener un CaCO_3 con menos impurezas, más brillo y un tamaño y morfología más controlada. Este proceso consta de las siguientes fases:





(b) Obtención CaCO_3 por molienda de roca caliza. Este procedimiento involucra un proceso físico en el que en primer lugar, se extrae la roca caliza de la cantera correspondiente y se separa de sustancias extrañas. Después, se tritura la roca para reducir su tamaño y facilitar la molienda mediante la cual se reduce aún más el tamaño del grano de carbonato de calcio hasta convertirlo en polvo. Finalmente, se clasifica el producto según la granulometría requerida y se envasa para entregarlo al usuario final.

Con este segundo procedimiento se obtienen partículas de mayor tamaño por lo que sus propiedades como material de refuerzo son inferiores.

El carbonato de calcio es de naturaleza polar mientras que el PP es de naturaleza apolar, lo cual plantea un obstáculo a la hora de conseguir una fuerte unión entre el refuerzo y la matriz polimérica. Si no se soluciona este problema, las partículas del material de refuerzo forman agregados entre sí, de modo que se produce una baja dispersión y las propiedades mecánicas son deficientes y heterogéneas [Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J., 2002, *Toughening of polypropylenewithcalcium carbonate particles*, Polymer 44, 2003, 261-275.]. Existen diferentes formas de solucionar esta problemática:

(i) Aumentar la hidrofilia mediante la adición de ácido esteárico (**Figura 1.10**), un ácido graso saturado de 18 átomos de carbono.

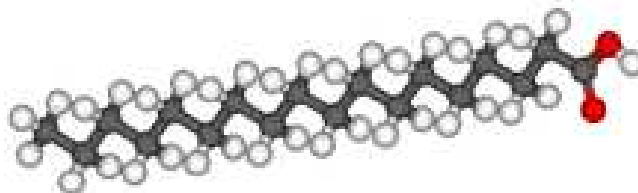


Figura 1.10. Representación del ácido esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

Entre las características del ácido esteárico destaca que es un ácido con propiedades tensioactivas debido a que posee una parte hidrófoba, compuesta por una cadena de carbono e hidrógeno, y un resto hidrófilo. Esto permite que el ácido se una a la vez al polímero y al refuerzo consiguiendo una alta adherencia entre ellos y una alta persistencia en esta adhesión. De este modo, se produce una mejor dispersión del refuerzo en la matriz polimérica.

(ii) Adición de silanos, zircanatos y titanatos que reaccionan con la superficie del refuerzo y de la matriz polimérica, incrementando la adhesión entre ambos. También llamados agentes de acoplamiento, son sustancias diseñadas para reaccionar con el refuerzo o la

matriz de un material compuesto con el fin de formar o promover una unión más fuerte entre ellos.

(iii) Modificar la química del PP mediante al acoplamiento de grupos polares dentro de la cadena polimérica, proceso conocido como funcionalización. La selección del monómero que ha de ser injertado en el polímero debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de las reacciones de funcionalización, además de ser soluble en el medio de reacción. Entre los diferentes compuestos que cumplen éstas características se encuentran el ácido maleico y el anhídrido maleico. [Aglietto M, Ruggeri G, Luppichini E, D'Alessio, A, Benedetti EE. 1993, *Functionalized Polyolefins. Materials Eng.* 4: 253-266.].

2. Técnicas experimentales

Los materiales que han sido caracterizados son Polipropileno de Alto Impacto sin refuerzo y reforzado con carbonato cálcico con aplicación en electrodomésticos. Estos materiales han sido suministrados por la empresa “LyondellBasell” (**Figura 2.1.**)



Figura 2.1. Logo de la empresa suministradora del material.

LyondellBasell es la tercera mayor empresa independiente de productos químicos de todo el mundo. De hecho, es la empresa que tiene mayor capacidad de producción a nivel mundial de polipropilenos. Gran parte de su actividad se centra en la innovación continua de cara a mejorar las propiedades de los productos que comercializa. Su principal función es la de crear materiales estructurales para dar forma a objetos, tales como envoltorios y electrónica o en nuestro caso, electrodomésticos.

En este TFG se analizaron muestras de polipropileno de alto impacto y muestras con idéntica matriz polimérica pero modificadas con un 40% en peso de refuerzo de carbonato cálcico. Las muestras fueron suministradas en forma de placas de 14.3 cm de ancho, 20.5 cm de largo y 0.35 cm de grosor (**Figura 2.2.**)

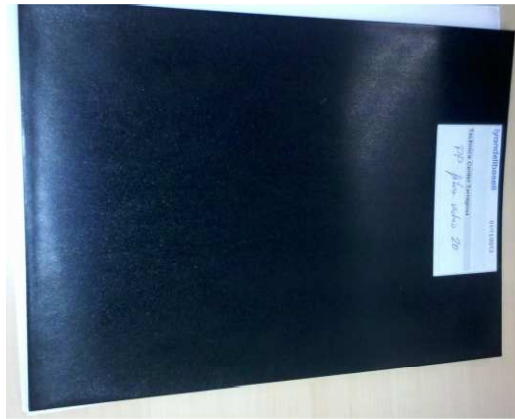


Figura 2.2.Placas de muestras suministradas por LyondellBasell.

2.1. Análisis de la morfología por microscopía electrónica

En los materiales compuestos algunos factores tales como porcentaje de cada uno de los constituyentes, naturaleza química, forma y distribución de los refuerzos, naturaleza química de la matriz, de la interfase,.... juegan un papel crítico en el valor de sus propiedades físicas. Es por esta razón, por la que un control de todos estos parámetros es crucial y representa uno de los objetivos para la preparación de materiales con propiedades a la carta. [HullD., 1987, *Principles of Polymer Engineering*, Ed.Reverte, N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, Oxford Science Publications 1997].

Es un hecho reconocido que la morfología de los materiales influye decisivamente en sus propiedades. Además, para este tipo de materiales donde se tienen como mínimo dos componentes es especialmente interesante llevar a cabo un análisis morfológico.

Para el estudio de la morfología de las muestras de polipropileno de alto impacto cuya caracterización se recoge en este TFG (tamaño de partícula, forma, textura y detalles superficiales) se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL MODELO: JSM6300 (**Figura 2.3**).



Figura 2.3. Imagen de microscopio electrónico de barrido, JEOL MODELO: JSM6300, empleado.

2.1.1. Fundamentos de la microscopía electrónica de barrido (SEM)

Cuando un haz de electrones de un microscopio incide sobre una muestra, se producen una serie de interacciones que son responsables del contraste de las imágenes observadas y que originan una serie de radiaciones secundarias que pueden utilizarse para obtener información complementaria. Esto permite combinar observación y análisis, dando lugar a diferentes tipos de microscopios y a distintas técnicas de análisis. En la Figura 2.4 se representa un esquema de las emisiones procedentes de la muestra. Si la muestra es suficientemente delgada, una fracción de electrones incidentes conseguirá atravesarla, sin apenas cambios en su trayectoria y energía, dando lugar al haz transmitido. Parte de los electrones pueden ser dispersados hacia delante o hacia atrás, originando respectivamente el haz dispersado y el haz retrodispersado, con energías que varían desde la inicial hasta algunos eV. Como resultado del impacto de los electrones incidentes o del haz retrodispersado, algunos electrones de la superficie de la muestra pueden escapar produciéndose un haz de electrones secundarios con energías de unos pocos eV. Los electrones Auger, con energías de hasta 2keV, se producen por la interacción de un electrón incidente con un electrón de las capas internas del átomo. El haz incidente da lugar también a rayos X con energías características de los elementos que forman parte de la muestra, y en muchos materiales a la emisión de luz cátodo luminiscencia. Finalmente, la corriente absorbida por la muestra permite el estudio de la estructura interna de los semiconductores[Michler G. H., 2008, *ElectronMicroscopy of Polymers*, Libros electrónicos, springer UPV.].

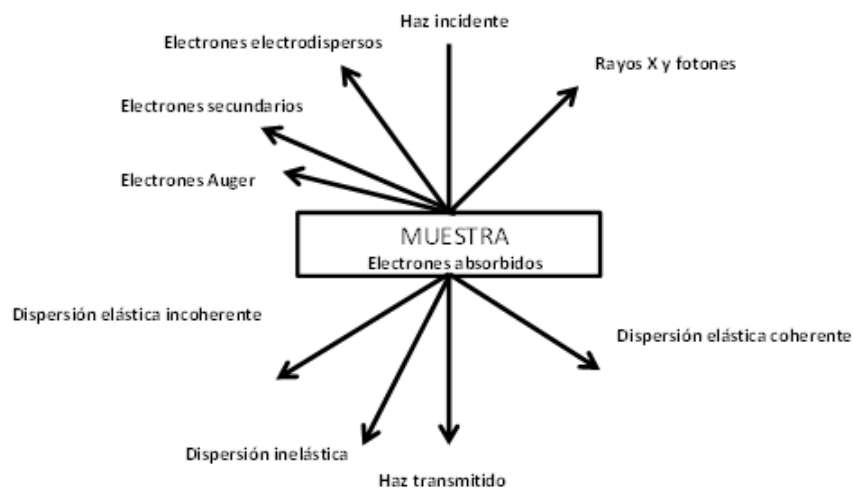


Figura 2.4. Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido (SEM) 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 2.5**).

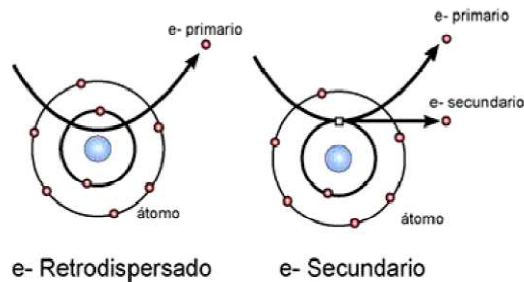


Figura 2.5. Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia. El electrón retrodispersado es aquel que cambia su trayectoria al atravesar un átomo, mientras que el electrón secundario es aquel que surge del átomo al colisionar con él un electrón primario, que a su vez es retrodispersado.

El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones x e y de tal modo 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. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

En la **Figura 2.6** se muestra un esquema del modo de funcionamiento del SEM.

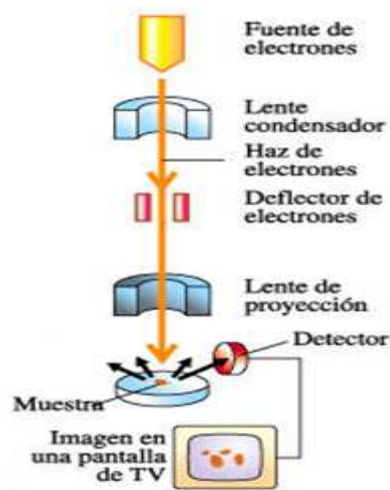


Figura 2.6. Esquema simplificado del modo de funcionamiento del microscopio de barrido electrónico (SEM).

2.1.2. Preparación de las muestras

Las muestras (en forma de films) se pegaron en un pedestal metálico, de cobre, con una cinta adhesiva conductora de doble capa, que sujeta firmemente a ésta (**Figura 2.7**). De esta manera se logran dos objetivos: por un lado, fijar la muestra al soporte y, por otro, establecer un contacto conductor de electricidad entre el soporte y la muestra.

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

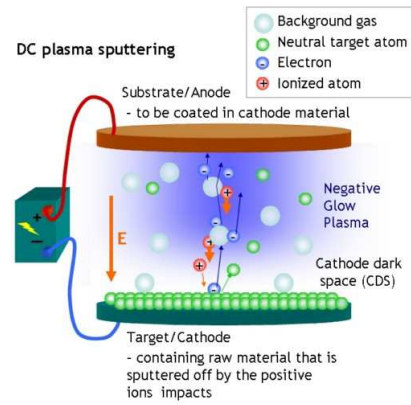
Para reducir este efecto no deseado, las muestras fueron recubiertas con una película conductora, que facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico. La metalización consiste en cubrir la muestra con un metal conductor como el Au, el Pd o el Pt, y se realiza en vacío en un metalizador (**Figura 2.8a**). En nuestro caso se recubrió con oro. En la metalización, la cámara de metalización se encuentra rellena de un gas inerte (Ar) y está provista de dos placas polarizadas enfrentadas, un ánodo donde se encuentra la muestra a metalizar y un cátodo donde se encuentra la placa del metal (Au, Pd o Pt) que desprenderá los átomos de recubrimiento. Al provocar una diferencia de potencial entre los polos de la placa los electrones chocan con los átomos del gas inerte que choca contra la placa de metal desprendiendo los átomos de metal que son atraídos hacia la muestra, provocando que esta quede cubierta (**Figura 2.8b**).



Figura 2.7. Portas de cobre que sirven de soporte de las muestras para análisis mediante SEM.



(a)



(b)

Figura 2.8. (a) Imagen del metalizador empleado para sombrar las muestras con oro (LEICA MICROSYSTEMS: BAL-TEC SCD-005) y (b) esquema simplificado proceso de metalización.

2.1.3. Análisis por Dispersión de Energías de Rayos X (EDX)

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

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

El análisis químico en un microscopio electrónico de barrido y en una microsonda se realiza midiendo la distribución de la energía e intensidad de la señal de rayos X generada por el haz de electrones. En esta técnica, la muestra irradiada con un haz de electrones de alta energía emite una radiación X característica de los elementos que la constituyen. La radiación procedente de la muestra es recogida, durante un tiempo determinado por un detector (en nuestro caso de silicio), y procesada posteriormente. El análisis puede ser llevado a cabo por integración de las señales que, una vez recogidas, se asignan a los diferentes elementos. Los principales problemas que pueden afectar a la exactitud de los datos cuantitativos de este tipo de análisis son los siguientes:

(a) la intensidad de emisión de un elemento puede aparecer incrementada debido a la fluorescencia de una línea de otro elemento a energía ligeramente superior [Cheetham A.K., Skarnulis A.J., Thomas D.M., IbeK., 1984, *Quantitative light element analysis by analytical electron microscopy*, J. Chem. Soc. Chem. Commun 1603-1604.],

(b) la posibilidad de que los datos se vea afectados de una manera importante por la orientación del haz de electrones con respecto a la muestra en estudio, y

(c) Si las líneas de emisión de interés están demasiado próximas para ser resueltas completamente por el detector de rayos X.

La emisión de rayos X característicos cuando un haz de electrones incide sobre una muestra permite, bien analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores. Ya que las técnicas convencionales de análisis no permiten esto, el análisis en microscopía electrónica se ha convertido en una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos.

En un espectro de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir realizar un análisis cualitativo o incluso semicuantitativo.

Tradicionalmente, se considera que el límite de detección de esta técnica está entre 0,1 % y 1 % en masa, dependiendo del elemento que se pretenda analizar y de la matriz en que se encuentre. Los únicos requisitos que deben cumplir las muestras son dos, ser sólidas y superficialmente conductoras de la electricidad.

Tal como ha sido indicado anteriormente, el sombreado de nuestras muestras se realizó con oro, sin embargo, las líneas correspondientes a este metal, que aparecen en nuestros registros, no interfieren en nuestros análisis.

2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una de las técnicas de análisis térmico más versátil ya que permite, entre otros muchos usos: la identificación cualitativa y cuantitativa de materiales, estudios de degradación, estudio de los procesos térmicos previos acumulados por el material [Craig D. Q. M., ReadingM., 2007, *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*, CRC Press, Boca Raton.].

En esta técnica se registran cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia. Cuando ocurre una transición térmica en la muestra, se añade energía térmica a ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura.

2.2.1. Fundamentos de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El funcionamiento de los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura [Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.].

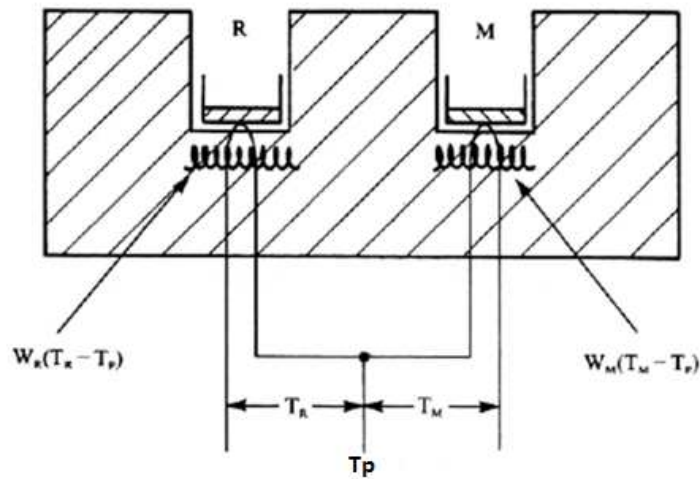


Figura 2.9. Esquema funcionamiento DSC.

En la **Figura 2.9** se muestra un esquema del análisis de DSC. Como se observa se tienen dos células, una de ellas contiene la muestra (M) objeto de estudio y la otra un material de referencia (R). Ambos se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan o disminuyen linealmente. De modo que el DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente.

Cada célula está equipada 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).

Las temperaturas instantáneas de cada célula, T_R y T_M se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. 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:

$$E_M = W_M * (T_M - T_p) \quad (1)$$

$$E_R = W_R * (T_R - T_p) \quad (2)$$

donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_M y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y la capacidad calorífica.

Posteriormente, el equipo representa $\Delta E = E_M - E_R$, que es la diferencia de energía requerida para mantener dos células a la temperatura programada en función de la temperatura o en función del tiempo a temperatura constante. Esta representación se denomina termograma.

2.2.2. Termogramas

Los termogramas son representaciones del cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura y el tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas.

Cuando en la muestra se produce una transición térmica, se adiciona energía térmica a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

Así pues se pueden diferenciar principalmente tres tipos de transiciones mediante el DSC:

(a) Si la muestra no experimenta ninguna transición térmica, la energía que debe suministrar el sistema tanto a la muestra como a la referencia es la misma de tal manera que la diferencia de energías es nula, resultando una línea recta que indica que no se produce ningún cambio en la muestra (**Figura 2.10a**).

(b) Si la muestra experimenta un proceso endotérmico (como la fusión) necesita un aporte de energía adicional para mantener la misma temperatura que la referencia. Luego, la diferencia de energías suministradas no es la misma y es esta diferencia de energías la que se representa como una pico hacia abajo (**Figura 2.10b**).

(c) Si la muestra experimenta un proceso exotérmico (como puede ser la cristalización), la muestra no necesita un aporte adicional de energía, es la muestra de referencia la que necesita este aporte extra para mantener la misma temperatura que la muestra ensayada. Así, la diferencia de energías suministradas no es la misma y es esta diferencia de energías la que se representa como una pico hacia arriba (**Figura 2.10c**).

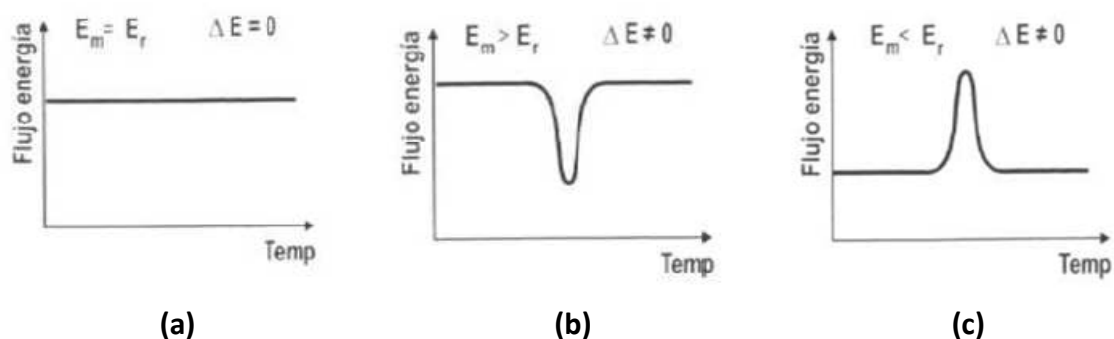


Figura 2.10. Representación esquemática de tipos de respuestas DSC.

Además, en los termogramas también se puede apreciar la transición vítrea (**Figura 2.11**), un proceso de no equilibrio. Este proceso se caracteriza por ser un cambio en un material amorfo o en regiones amorfas de un material parcialmente cristalino, desde una condición viscosa o gomosa hacia una condición rígida y relativamente frágil o viceversa.

Cabe destacar que la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) es muy importante, ya que, alrededor de esta temperatura se producen cambios rápidos en las propiedades de los materiales. Por tanto, conocer el valor de T_g de un material es de esencial importancia por ejemplo, para un correcto procesado, almacenamiento y uso de los mismos. A modo de ejemplo en la **Tabla 2.1** se recogen algunas propiedades físicas que cambian en la T_g .

Tabla 2.1. Relación de propiedades y cambio que se experimentan a T_g .

Propiedad física	Respuesta al calentamiento a T_g
Volumen específico	INCREMENTA
Módulo de Young	DECRECE
Coefficiente de expansión térmica	INCREMENTA
Capacidad calorífica	INCREMENTA
Entalpía	INCREMENTA
Entropía	INCREMENTA

Si el polímero es semicristalino y se continúa calentando la muestra, se llega a otra transición térmica denominada fusión, un proceso por el cual una estructura cristalina se convierte en una estructura amorfa de tipo líquido. Es un proceso endotérmico ya que los cristales poliméricos deben absorber calor para abandonar el estado ordenado y comenzar a moverse libremente (**Figura 2.11**). Así, el equipo DSC debe suministrar calor a la muestra para que produzca la fusión de los cristales y para que la temperatura aumente a la misma velocidad que lo hace la de referencia. De modo que todo esto en el termograma se ve representado como un pico en la curva de flujo de calor frente a temperatura. La energía asociada a este proceso de cristalización puede calcularse como el área del pico que se observa durante la fusión en el termograma del DSC.

Por último, en algunos polímeros puede producirse un ordenamiento de las cadenas moleculares, dando lugar, a polímeros semicristalinos. Así, en los termogramas se observa que por encima de la temperatura de transición vítrea y cuando el material ha ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición ordenada, se da la cristalización (**Figura 2.11**). En este proceso una estructura sólida amorfa o una estructura líquida amorfa se convierte en una estructura sólida cristalina más organizada. La cristalización

se produce en dos etapas que son la nucleación y el crecimiento y es un proceso exotérmico debido a que cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor de modo que la resistencia correspondiente a la muestra no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura aumente. Esto en el termograma se representa como un pico en la curva de flujo de calor frente a temperatura.

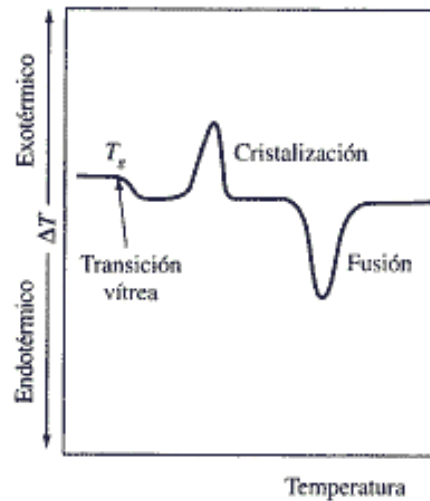


Figura 2.11. Termograma con varios procesos: transición vítrea, cristalización y fusión.

Cabe señalar que el área del pico de fusión está directamente relacionada con el porcentaje de cristalinidad del polímero. El porcentaje indica cuán ordenado es un polímero, de modo que un bajo grado de cristalinidad indica que el polímero es muy amorfo, y por tanto, presenta poco orden de sus cadenas moleculares, las cuales permanecen mayoritariamente desordenadas.

Así, el porcentaje de cristalinidad puede evaluarse:

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{área normalizada}}{\text{valor teórico (100\% cristalino)}} \quad (3)$$

donde el numerador corresponde al área normalizada bajo el pico de fusión del termograma experimental y el denominador es el calor de fusión teórico para el polímero 100% cristalino.

2.2.3. Equipo

Para realizar la calorimetría diferencial de barrido hemos utilizado el Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments (**Figura 2.12.**) que mide la temperatura y los flujos de calor

(mW=mJ/s) asociados con transiciones en el material en función del tiempo y de la temperatura bajo una atmósfera controlada de nitrógeno.



Figura 2.12. Imagen del Analizador Térmico DSC Q-20 TA-Instruments.

Estas medidas proporcionan información cualitativa y cuantitativa de los cambios físicos y químicos que incluyen procesos exotérmicos y endotérmicos o cambios en la capacidad calorífica.

El equipo dispone de un software que permite fijar un programa específico de temperaturas. En nuestro caso, se realizaron dos barridos (**Figura 2.13**). El primer barrido consiste en la estabilización de la muestra a -80°C y posterior aumento de la temperatura hasta alcanzar los 200°C a una velocidad constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este primer barrido permite borrar la historia térmica del material. El segundo barrido consiste en un enfriamiento hasta -80°C a una velocidad programada de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y posterior calentamiento hasta 200°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

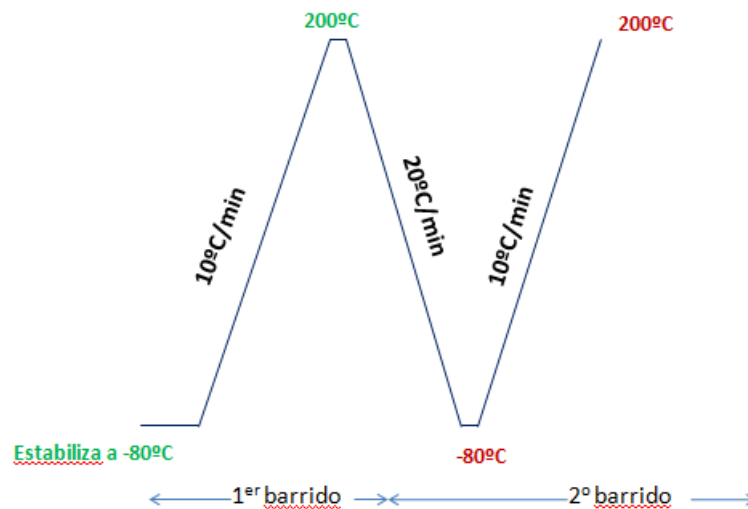


Figura 2.13. Esquema de los ensayos de DSC programados.

2.2.3.1. Preparación de las muestras

Las muestras proporcionadas por LyondellBasell son placas de varios centímetros con lo cual se necesita extraer muestras más pequeñas. Para ello se raspan los bloques y se extraen virutas hasta alcanzar un peso de aproximadamente 4 mg. Además, se intenta que la muestra abarque la mayor superficie de contacto posible entre la muestra y el foco calefactor, de modo que el calor se distribuya por la muestra de manera rápida y homogénea.

Una vez conseguido la cantidad deseada, las muestras se cargan en cápsulas (células) de aluminio con una capacidad entre 10-50 μ L (**Figura 2.14**).



Figura 2.14. Procedimiento de pesada de las muestras.

Las células se sellan con una tapa de aluminio mediante una prensa para impedir que por problema de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo (**Figura 2.15**).

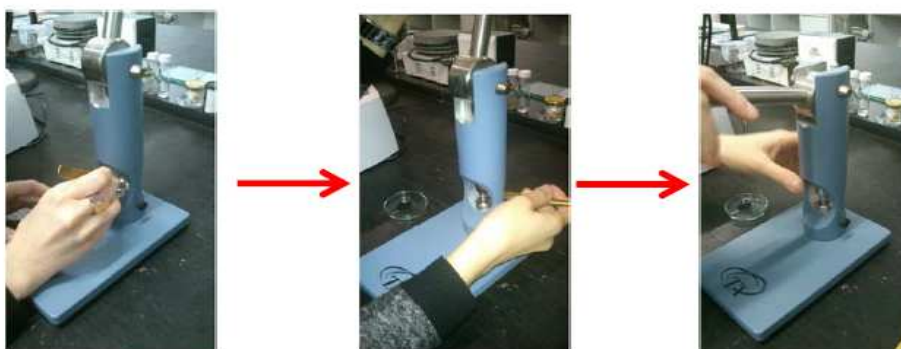


Figura 2.15. Proceso de sellado de las cápsulas.

Finalmente, la muestra se introduce en el equipo DSC, donde ya se ha colocado una cápsula de referencia (Figura 2.16).



Figura 2.16. Imágenes de ubicación de ambas cápsulas (referencia/muestra) en el DSC.

2.3. Análisis Dinamomecánico (DMA)

Dada la importancia que tiene el comportamiento mecánico en las prestaciones técnicas de los materiales plásticos, es necesario conocer cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas en función de la temperatura. En este sentido, uno de los factores que más influye en la elección de un material para una aplicación técnica es su comportamiento en servicio a temperaturas intermedias o picos de temperaturas.

Las propiedades mecánicas de un plástico se ven fuertemente influenciadas por la temperatura, que incide en una disminución de la rigidez del material y un incremento de su flujo viscoso. Ello es debido a que los plásticos presentan un comportamiento viscoelástico.

2.3.1. Fundamentos del análisis dinamo-mecánico

Los materiales plásticos presentan un comportamiento que depende del tiempo de duración del estado tensorial. Para tiempos cortos, muestran un comportamiento de sólido elástico pero para tiempos largos manifiestan un comportamiento de líquido fluido.

Es por ello que para explicar el comportamiento de los plásticos se combinan la ley de Hooke, que rigen el comportamiento de los sólidos y la ley de Newton que explica que sucede cuando un líquido es sometido a una fuerza deformadora.

Por una parte, tenemos que el comportamiento de un sólido elástico viene determinado por la ley de Hooke, que establece la proporcionalidad entre las tensiones aplicadas y las deformaciones observadas:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad \text{para tracción} \quad (4)$$

$$\tau = G * \gamma \quad \text{para cortadura} \quad (5)$$

donde

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (6)$$

Por otra parte, se tiene que la ley de Newton para líquidos que establece la proporcionalidad entre las tensiones aplicadas y la velocidad de deformación:

$$\tau = \eta * \frac{dy}{dt} = \eta * \gamma \quad (7)$$

De lo que se desprende que el líquido una vez cesa la fuerza a la que está sometido no recupera la forma original y que la energía mecánica que se ha suministrado se disipa en forma de calor debido a los choques entre las partículas que lo forman.

Relaciones entre tensiones y deformaciones

El comportamiento mecánico del material en condiciones dinámicas varía en función de la frecuencia de los esfuerzos aplicados y la temperatura.

Si se somete el material puramente elástico a un esfuerzo de tipo sinusoidal:

$$\sigma = \sigma_0 * \sin (wt) \quad (8)$$

Se observa que, en este tipo de materiales, la respuesta del material es inmediata, de tal manera que las tensiones y las deformaciones están en fase. Por contra, en los líquidos la deformación no es inmediata y presentan un retardo de 90º con respecto a la tensión aplicada.

Debido a que los plásticos presentan un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal y un líquido visco ideal se debe determinar el ángulo de desfase entre tensiones y deformaciones con el fin de cuantificar el comportamiento del material.

Si un material elástico es sometido a una tensión variable, la respuesta es inmediata y su deformación viene dada por la expresión:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * \sin(\omega t) \quad (9)$$

Sin embargo, si la tensión variable se aplica sobre un material con comportamiento viscoelástico, la respuesta ya no es inmediata. Se tendrá una componente elástica inmediata y una componente viscosa que evoluciona según el tiempo, de modo que las deformaciones presentarán un retardo con respecto a las tensiones.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * \sin(\omega t - \delta) \quad (10)$$

Donde δ es el ángulo de desfase entre las tensiones y las deformaciones. Habitualmente las ecuaciones son representadas de modo que la tensión preceda a la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 * \sin(\omega t + \delta) \quad (11)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * \sin(\omega t) \quad (12)$$

El módulo resultante de la división entre ambas, llamado módulo complejo es:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0 * \sin(\omega t + \delta)}{\varepsilon_0 * \sin(\omega t)} \quad (13)$$

Descomponiendo la expresión de la tensión:

$$\sigma = \sigma_0 * \sin(\omega t) * \cos(\delta) + \sigma_0 * \cos(\omega t) * \sin(\delta) \quad (14)$$

Se deriva que la tensión tiene dos componentes:

*En fase con la deformación [$\sigma * \cos(\delta)$]

*Con un desfase de 90° con la deformación [$\sigma_0 * \sin(\delta)$]

Por otra parte, el módulo complejo (E^*) se puede descomponer en:

-Componente elástica E' , en fase con la deformación:

$$E' = \frac{\sigma_0 * \cos(\delta)}{\varepsilon_0} \quad (15)$$

También llamada módulo de almacenamiento, de memoria o módulo elástico ya que el material almacena energía elástica cuando es sometido a un estado tensional pero la libera cuando cesa la tensión. El valor del módulo está relacionado directamente con la rigidez del material.

-Componente viscosa E'' , desfasada 90° con respecto a la deformación:

$$E'' = \frac{\sigma_0 * \sin(\delta)}{\varepsilon_0} \quad (16)$$

Denominada usualmente como módulo de pérdidas debido a que los líquidos no recuperan su forma tras cesar el estado tensional y de ahí que se considere una

componente de energía perdida, ya que se trata de energía que el sistema ha absorbido durante el estado tensional pero no devuelve al cesar este [Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. 2003. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-475-X.].

2.3.2. Equipo

Para la realización de las medidas de análisis dinamomecánico se utilizó un analizador TA-Instruments DMA Q-800. Una imagen del equipo empleado para la caracterización de las probetas de polipropileno de alto impacto y del mismo polipropileno con un 40% en peso de refuerzo de carbonato de calcio, se recoge en la **Figura 2.17**.



Figura 2.17. Imagen equipo DMA Q-800.

En la **Tabla 2.2** se recogen las características técnicas del equipo DMA Q-800 empleado para la caracterización de las muestras. Y en la **Figura 2.18** se muestran las diferentes partes del analizador dinamo-mecánico empleado:

- Motor magnético para controlar la fuerza aplicada de manera precisa.
- Sistema de desplazamiento del vástago central, propulsado por aire. Se evita el contacto físico y se genera un movimiento del vástago libre de fricción con lo cual se obtiene una mayor sensibilidad.
- Sensor óptico para la medida de la deformación.
- Horno con sensor de control de la temperatura.

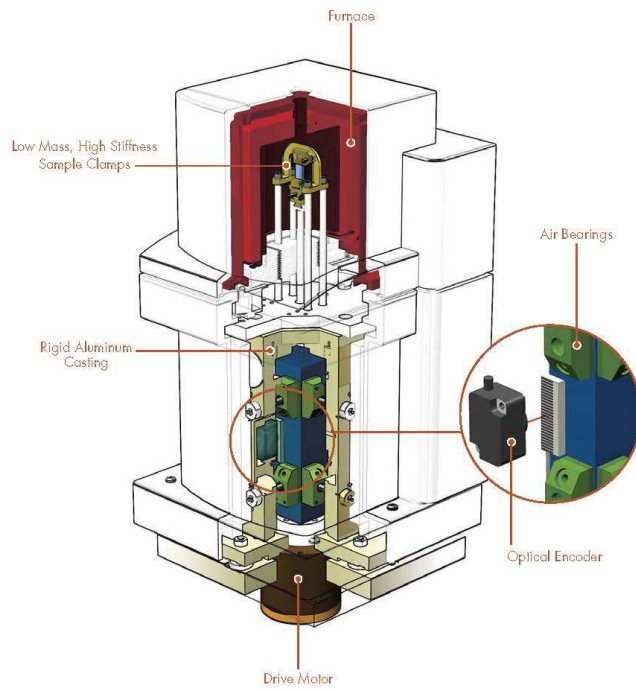


Figura 2.18. Detalle de las diferentes partes del analizador DMA Q-800.

Tabla 2.2. Especificaciones técnicas del analizador dinamo-mecánico DMA Q-800.

Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de Fuerza	0,00001 N
Resolución de Deformación	1 nm
Rango de Módulo	10^3 a 10^{12} Pa
Precisión de Módulo	±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 μ m
Rango de Temperatura	-150 a 600 °C
Ritmo de Calentamiento	0,1 a 20 °C/min
Ritmo de Enfriamiento	0,1 a 20 °C/min
Estabilidad Isotérmica	±0,1 °C

2.3.2.1. Ensayos

La **Figura 2.19** recoge un esquema de los diferentes tipos de ensayo que se pueden llevar a cabo con el analizador DMA Q-800. En la parte de la izquierda podemos observar las fuerzas a las que se puede someter a la muestra, y a la parte derecha las mordazas que se utilizarían en cada caso. Como vemos se puede realizar ensayos de compresión, tensión, cizalla, etc.

En nuestro caso, para el análisis de las muestras empleamos el modo de flexión con vigas engastadas (dual cantilever) con 35 mm entre los apoyos (**Figura 2.20**). Este tipo de ensayo es ideal para muestras de termoplásticos. Se aplica un torque a la mordaza (puntos de anclaje) de 9 lb-in en todas las muestras ensayadas. Para ello se empleó una llave dinamométrica digital indicadora del torque (**Figura 2.20b**) para asegurar un correcto ajuste de la tuerca y una disposición perpendicular al eje del tornillo.

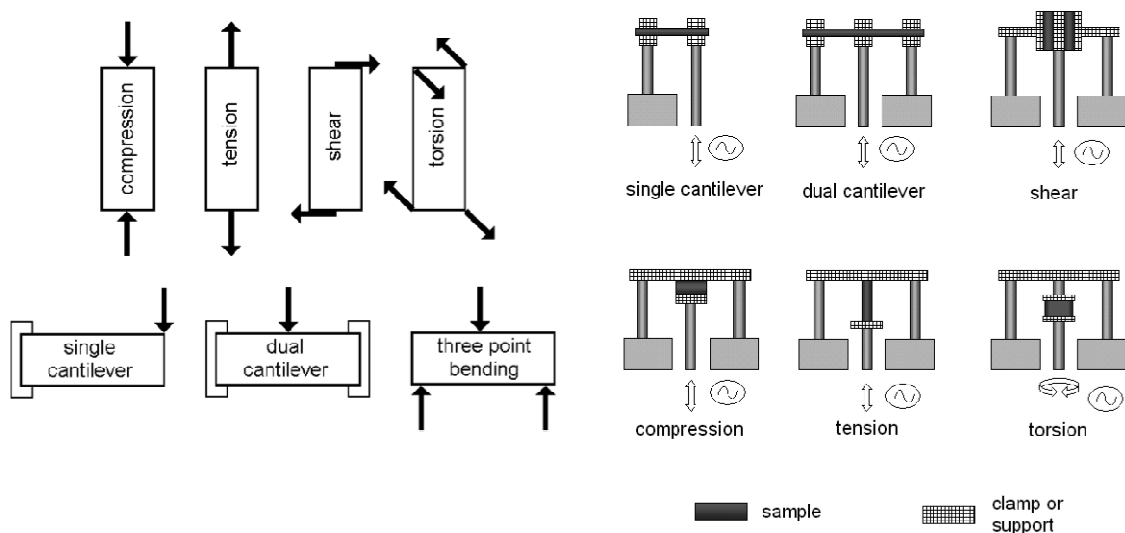


Figura 2.19. Esquema de tipos de ensayos y mordazas.

La amplitud de la deformación se fijó en 10 μm . El rango de temperaturas analizado fue de temperatura ambiente a 150°C, siendo el tiempo de estabilización de la temperatura 3 minutos. La velocidad de calentamiento empleada fue de 1 °C/min. Se realizaron ensayos a 1 Hz y otros a 0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz. El coeficiente de Poisson se fijó como 0.4, valor típico de materiales de naturaleza polimérica.



(a)



(b)

Figura 2.20. (a) Imagen de las mordaza de ensayos de viga biempotrada utilizada y (b) imagen montaje de las muestra con un torque constante de 9 libras por pulgada.

2.3.2.2. Muestras analizadas por DMA

Las muestras ensayadas mediante el DMA se dividen en:

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

El acondicionamiento se realiza para observar cómo cambian las propiedades mecánicas del material cuando entran en contacto con algún agente químico. Este tipo de análisis es muy interesante ya que las sustancias de acondicionamiento pueden atacar la interfase matriz/refuerzo, resultando una mayor fragilidad del material y una pérdida de propiedades mecánicas. Con objeto de realizar un análisis comparativo de los cambios en las propiedades mecánicas después de un tiempo de acondicionamiento bajo diferentes tipos de acondicionamiento se llevaron a cabo los mismos ensayos realizados sobre las muestras sin acondicionar.

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

- Test de resistencia al agua: acondicionamiento de 20 y 40 días en agua a 95°C.

Se introducen las probetas en un recipiente con agua y este se deja en una estufa a 95°C. Posteriormente, transcurridos los 20 días se extrae la primera muestra y se analiza en el DMA. Finalmente, a los 40 días, se sacan las últimas muestras de la estufa y se ensayan en el DMA.

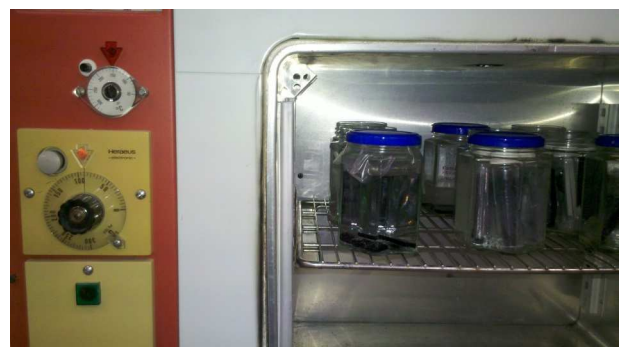
- Test de resistencia a detergente: acondicionamiento de 20 y 40 días en una disolución acuosa de detergente sin fosfato al 0.5% en peso a 95°C.

Primero, se prepara una disolución acuosa al 5% de detergente libre de fosfatos. En un matraz de 1000 mL se introduce un 5% de detergente y se llena hasta la línea de enrase de agua destilada. Se agita la disolución y se reparte en varias probetas donde irán sumergidas las muestras. Después, se introducen las probetas en la estufa a 95°C y se extraen a los 20 y 40 días respectivamente (**Figura 2.21**).

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



(a)



(b)

Figura 2.21. (a) Disolución jabonosa preparada para el acondicionamiento de las probetas, y(b) imagen de la estufa empleada para el acondicionamiento de las probetas para ensayos de DMA a 95°C durante 20 y 40 días.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis morfología por microscopía electrónica de barrido

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. En la **Figura 3.1** se muestran dos de las micrografías tomadas sobre la muestra de PP de alto impacto con un 40% de carbonato cálcico. Como se puede observar en la **Figura 3.1a**, existe una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo sobre la matriz de polipropileno. El tamaño medio de partícula es 4 μm .

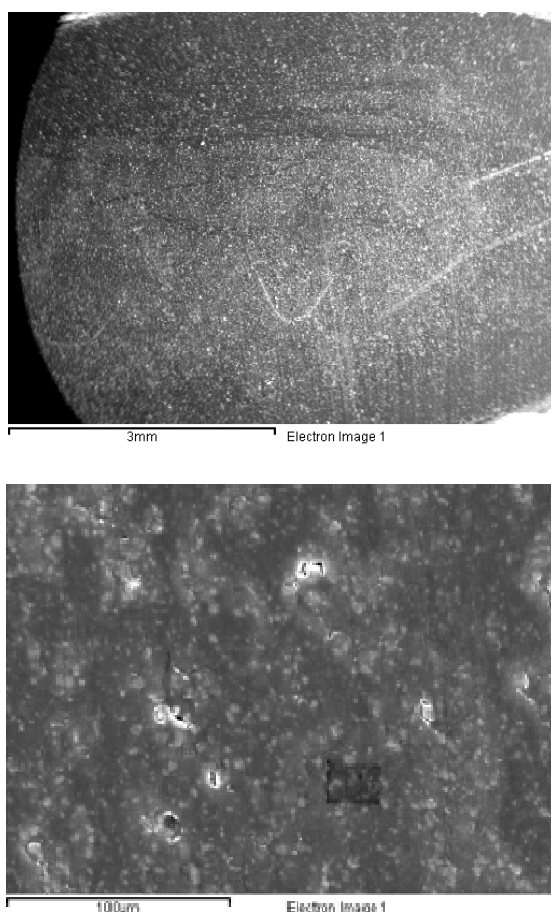


Figura 3.1. Micrografía de barrido electrónico de la superficie de una muestra de polipropileno de alto impacto con un 40% de refuerzo de Ca_2CO_3 . (a) x 20 y (b) x 500 magnificación.

En la **Figura 3.2** se recoge el análisis de EDX llevado a cabo sobre la muestra de PPI+ 40% CaCO_3 . En esta figura se observa señales correspondientes al Ca y al Au. La señal de Ca está asociada al refuerzo de CaCO_3 , mientras que la señal de Au aparece como

consecuencia de que las muestras fueron sombreadas con oro. El análisis obtenido por integración de las señales se recoge en la **Tabla 3.1**.

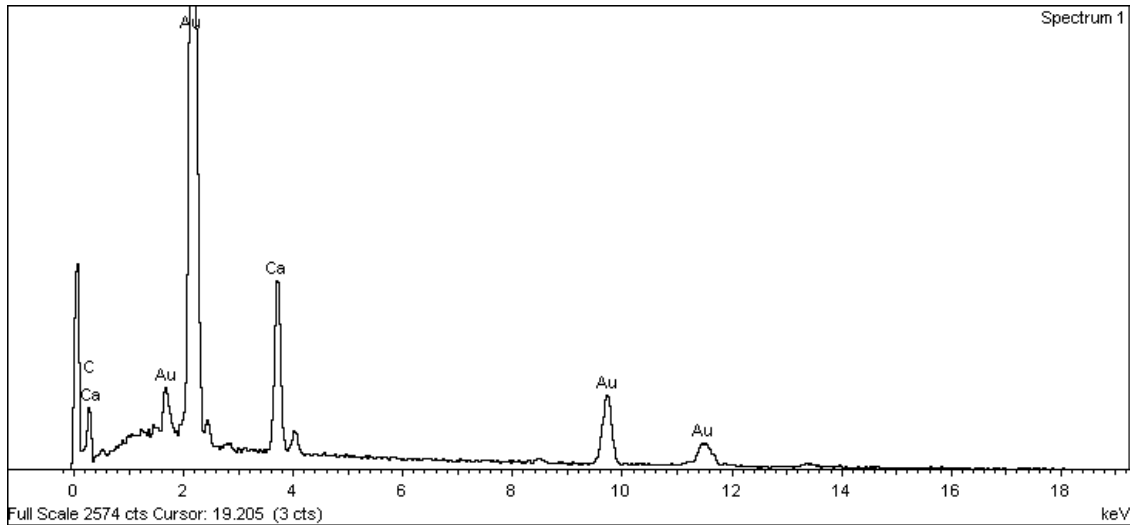


Figura 3.2. Espectro EDX correspondiente a la muestra de PP de alto impacto con un 40% de CaCO_3 .

Tabla 3.1. Análisis EDX correspondiente a la muestra de PPI con un 40% de CaCO_3 .

Spectrum processing :	Element	Weight%	Atomic%
No peaks omitted			
	C K	7.60	67.11
Processing option : All elements analyzed	Ca K	5.53	14.62
Number of iterations = 2	Au M	33.94	18.27
Standard :			
C CaCO ₃ 1-jun-1999 12:00 AM			
CaWollastonite 1-jun-1999 12:00 AM	Totals	47.06	
Au Au 1-jun-1999 12:00 AM			

3.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

En la **Figura 3.3** y **Figura 3.4** se recogen los termogramas de la muestra de PP de alto impacto y de PP de alto impacto con un 40% en peso de CaCO_3 , analizadas en este TFG. Para ambas muestras se realizaron dos barridos, tal como se indica en la **Figura 2.13**. El primero, de color azul, permite borrar la historia térmica acumulada del polímero. El segundo barrido, de color rojo, recoge los resultados del proceso de enfriamiento y posterior calentamiento.

Para el análisis por DSC de la muestra de polipropileno de alto impacto, la masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio fue de 4.8 mg.

Por otra parte, la masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio en este ensayo de DSC fue de 4 mg. De esta masa, un 40% corresponde al refuerzo de carbonato cálcico (1.6 mg) y el 60% corresponde a la matriz polimérica junto con el resto de aditivos (2.4 mg). Esta información se tuvo en cuenta a la hora de realizar el análisis del termograma experimental obtenido.

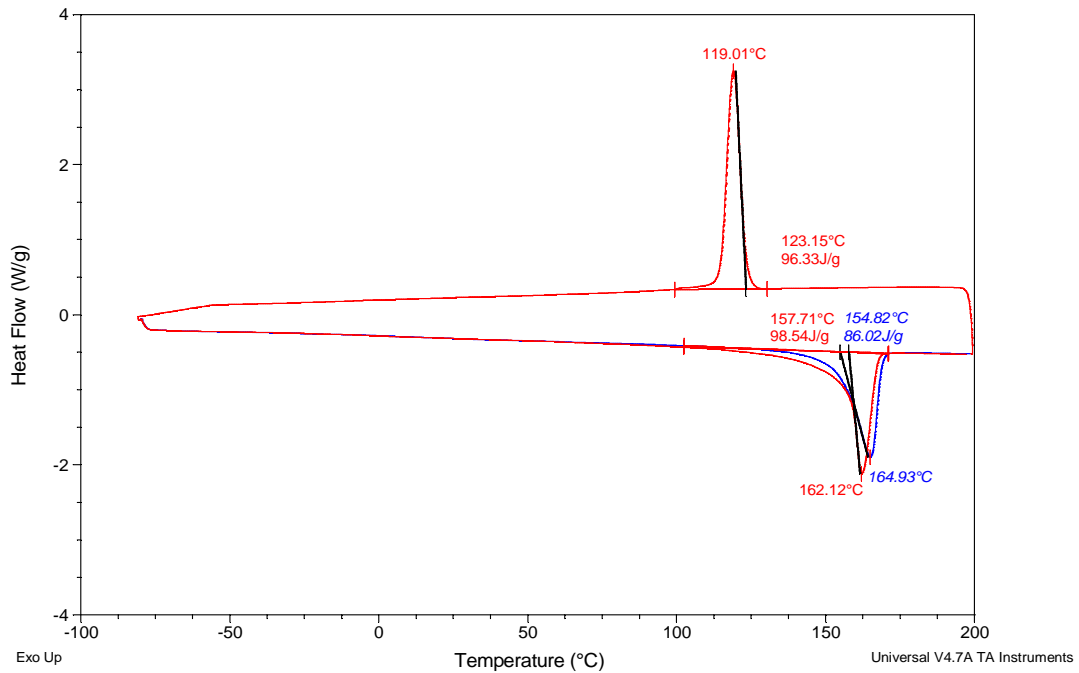


Figura 3.3. Termograma PPI sin carbonato cálcico.

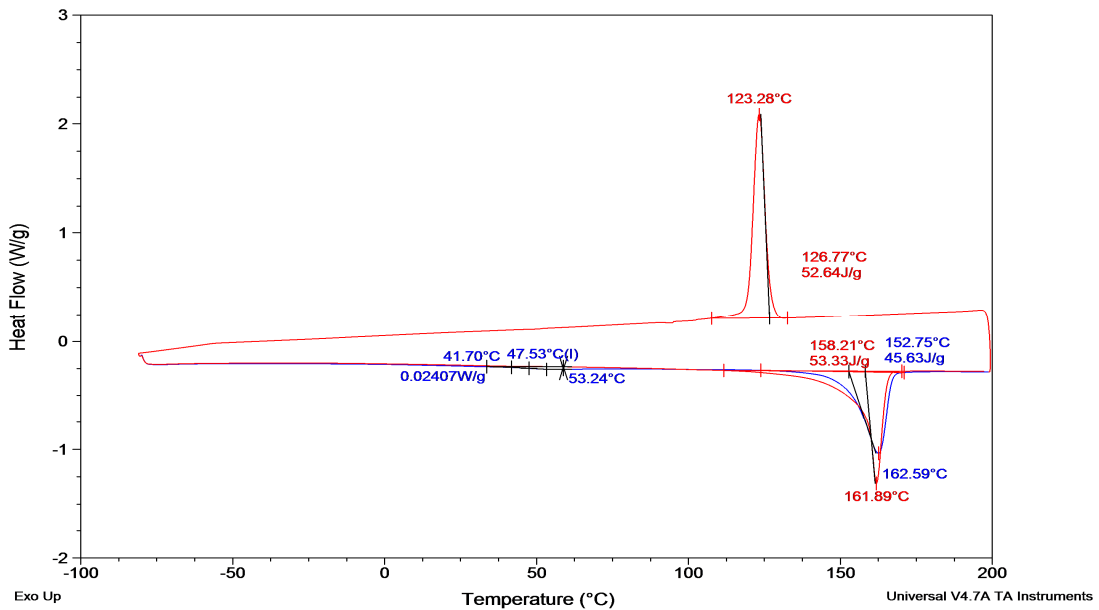


Figura 3.4. Termograma PPI con 40% de carbonato cálcico.

En ambos termogramas se observa:

(a) un proceso exotérmico entorno a 120°C relacionado con la cristalización del polipropileno previamente fundido,y

(b) un proceso endotérmico entorno a 160°C relacionado con la fusión del polipropileno

(c) Adicionalmente en el termograma de PPI con un 40% de carbonato cálcico se observa un proceso endotérmico alrededor de 45°C, cuyo origen se indicará a continuación. Este último proceso tan solo es visible en el primer barrido.

(d) En ninguno de los dos termogramas se observa con claridad la temperatura de transición vítrea del PPI, que según literatura [Varga J., 1995, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis Ed., Chapman&may, London, Vol. 1, 56-115 (1995).], que se encuentra alrededor de -20°C.

A continuación vamos a proceder a analizar cada uno de los procesos observados en los termogramas experimentales para las dos muestras analizadas:

(a)Análisis proceso de cristalización

Los resultados del análisis del proceso de cristalización de ambos termogramas llevados a cabo se recogen en la **Tabla 3.2**. En el análisis de la muestra con refuerzo, se normalizó el peso del PP considerando que solo un 60% del peso total era matriz de PP.

Tabla 3.2. Resultados del análisis del proceso de cristalización para las muestras de PP con/sin refuerzo de CaCO₃.

CaCO ₃ %	T _{ci} , °C	T _c , °C	T _{cf} , °C	Calor de cristalización, J/g
0	123.2	119.0	99.1	96.3
40	126.8	123.3	108.0	52.6

T_{ci}: temperatura inicio cristalización; T_c: temperatura cristalización; T_{cf}: temperatura final cristalización

De acuerdo con los resultados, el proceso de cristalización se ve afectado por la presencia de partículas de carbonato cálcico.

Se observa un aumento de la temperatura de cristalización, es decir, la presencia de partículas de refuerzo favorece el inicio del proceso de cristalización. De este modo, se evidencia que las partículas de carbonato cálcico actúan como agente nucleante favoreciendo la cristalización. La diferencia observada en la T_c no es muy grande, y esto está relacionado con la estructura isótropa de las partículas de carbonato cálcico.

El calor desprendido durante este proceso se reduce en presencia de partículas de carbonato calcio, indicando esto que la cantidad de fase cristalina se habrá reducido. De alguna manera, su presencia dificulta el ordenamiento de las cadenas moleculares del PPI.

(b) Análisis proceso de fusión

Por otra parte, el análisis del proceso de fusión de ambos termogramas se recoge en la **Tabla 3.3**. De nuevo, resaltar que para llevar a cabo el análisis de la muestra con refuerzo, se normalizó el peso del PP considerando que solo un 60% del peso total era matriz de PP.

Tabla 3.3. Resultados del análisis del proceso de fusión para las muestras de PPI con/sin refuerzo de CaCO₃.

CaCO ₃ %	T _{fi} , °C 1 ^{er} /2 ^o barrido	T _f , °C 1 ^{er} /2 ^o barrido	T _{ff} , °C 1 ^{er} /2 ^o barrido	Calor fusión, J/g 1 ^{er} /2 ^o barrido
0	154.8/157.7	164.9/162.1	Aprox. 169.0	86.0/98.5
40	152.7/158.2	162.6/161.9	Aprox. 170.0	76.8/89.1

T_{fi}: temperatura inicio fusión; T_f: temperatura mínimo pico fusión; T_{ff}: temperatura final fusión

De acuerdo con nuestros resultados, resumizados en la **Tabla 3.3**, la temperatura del proceso de fusión se reduce ligeramente en presencia del carbonato. Además, en el segundo barrido se produce un aumento en la amplitud del pico de fusión lo cual está asociado a la fusión de más de una forma alotrópica del polipropileno [Lotz B., Wittmann J. C., Lovinger A. J., 1996, *Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis*, Polymer 37, 4979-4992.]. Finalmente, se observa una reducción del calor de fusión con la presencia del carbonato con lo que se deduce que el porcentaje de fase cristalina se reduce. Ya que la fusión es un proceso exotérmico y cuanto menos ordenado esté el material, menos calor libera al producirse el proceso de fusión. Es decir, tal como se había adelantado anteriormente, las partículas de carbonato cálcico de alguna manera dificultan el crecimiento de la fase cristalina, dificultando la extensión del orden de las cadenas moleculares.

A partir del valor obtenido para el calor de fusión, se evaluó el porcentaje de cristalinidad de la muestra estudiada como:

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{área normalizada}}{\text{valor teórico (100\% cristalino)}} \quad (17)$$

donde el valor del numerador es el área del pico de fusión (véase **Tabla 3.3**) y el valor del denominador de esta expresión depende de la forma alotrópica presente en nuestro PP. De acuerdo con nuestros resultados experimentales, en nuestro caso, se trata mayoritariamente de la forma cristalina monoclinica o fase cristalina α [Lotz B., Wittmann J. C., Lovinger A. J., 1996, *Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis*, Polymer 37, 4979-4992.]. Asumiendo el valor teórico de 177 J*g⁻¹ [Li.J.X., Cheung W.L., Jia D., 1999, [A study on the heat of fusion of \$\beta\$ -polypropylene](#), Polymer 40(5)

1219-1222] se obtuvieron los valores del porcentaje de fase cristalina recogidos en la **Tabla 3.4.**

Tabla 3.4. Resultados del análisis del porcentaje de fase cristalina para las muestras de PPI con/sin refuerzo de CaCO₃.

CaCO ₃ %	Calor de fusión J/g (1 ^{er} /2 ^o barrido)	% cristalinidad
0	86.0/98.5	48.6/55.7
40	45.6/53.3	43.4/50.3

(c) Proceso endotérmico a aproximadamente 50°C.

Por último, con objeto de discernir el origen del proceso endotérmico que aparece alrededor de 50°C en el primer barrido del termograma de la muestra de PPI con un 40% de carbonato cálcico se realizó un DSC modulado. En el termograma de MDSC se observó que dicho proceso aparecía tanto en el reversing como en el non-reversing, indicando, por tanto, que no se trata de una transición vítrea, sino de un proceso de fusión. Procesos similares han sido observados en materiales relacionados químicamente¹, y han sido atribuidos a la fusión de los cristales formados durante su permanencia a temperatura ambiente después de la preparación de la muestra. Este proceso no es visible en el segundo barrido. Como el segundo barrido se produce la cristalización de la matriz que había sido fundida en el primer proceso, no se ha dado el tiempo necesario para formar esos cristales que funden a aproximadamente 50°C. De acuerdo, con el análisis de nuestro termograma, la temperatura fusión de estos cristales formados durante la permanencia de las probetas procesadas por la empresa a temperatura ambiente es 47.5°C.

(d) Transición vítrea

En ninguno de los barridos de ambos termogramas se visualiza la temperatura de transición vítrea de nuestra matriz polimérica, polipropileno de alto impacto, que debería aparecer de acuerdo con la literatura [Varga J., 1995, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis Ed., Chapman&may, London, Vol. 1, 56-115 (1995).], alrededor de -20°C.

De acuerdo con los resultados de DSC podemos concluir que:

¹Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β-nucleante en las propiedades macroscópicas, Susana Caveda Cepas, 2012.

- (a) Debido a la estructura isotrópica de las partículas de carbonato cálcico, presentan poco efecto nucleante. Sin embargo, si se observa un ligero aumento en la temperatura de cristalización.
- (b) Sin embargo, una vez iniciado el proceso de cristalización las partículas de carbonato cálcico dificultan el ordenamiento de la fase amorfa reduciendo el porcentaje de cristalinidad del material, ya en ambos barridos el porcentaje de cristalinidad es ligeramente menor en presencia del refuerzo.
- (c) Además, también se observa que durante el segundo barrido el porcentaje de cristalinidad es mayor exista o no presencia del refuerzo. Esto quiere decir que después de fundir en el primer barrido, al enfriar, el material cristaliza más de lo que inicialmente estaba. Es decir, el ciclo térmico programado en los ensayos de DSC favorece más el crecimiento de la fase cristalina que el ciclo térmico empleado, por la compañía LyondellBasell, en el procesado de las muestras.
- (d) Los calores de cristalización y de fusión para el segundo barrido son prácticamente coincidentes.
- (e) Finalmente, la transición vítrea no se visualiza con claridad en ninguna de las dos muestras analizadas, esto está relacionado con el alto porcentaje de fase cristalina presente en ambas muestras. La fracción de fase amorfa es pequeña, por lo que el salto asociado a la transición vítrea también lo será.
- (f) De acuerdo con nuestros resultados experimentales se ha producido cierto orden durante la permanencia de las probetas procesadas por la compañía LyondellBasell, a temperatura ambiente. La temperatura ambiente, es superior a la temperatura de transición vítrea del PPI, por tanto, las cadenas moleculares tiene la movilidad suficiente para que se pueda producir un ordenamiento de la fase amorfa. Este ordenamiento es favorecido por la presencia partículas de carbonato cálcico. De acuerdo, con nuestros resultados experimentales a fusión de esta fase ordenada se produce, aproximadamente, a 48°C.

3.3. Caracterización por Análisis Dinamo-Mecánico

Al considerar los plásticos como materiales para el diseño de cualquier artículo es importante conocer el comportamiento de los mismos frente a los diferentes agentes externos (acciones mecánicas, temperatura, tiempo. etc.). Así, el estudio de las propiedades mecánicas es imprescindible cuando estos materiales se utilizan como elementos estructurales. Se trata de conocer si un determinado tipo de polímero es lo suficientemente resistente para un empleo particular o si es lo suficientemente tenaz para aguantar determinados golpes sin romperse.

En los polímeros, más que en otro tipo de materiales, la temperatura y el tiempo presentan un papel fundamental que influyen de manera notable en sus propiedades

mecánicas. Las propiedades mecánicas dependen de la naturaleza química del polímero, pero además están fuertemente influenciadas por las condiciones de ejecución de los ensayos: velocidad de aplicación de la carga (velocidad de deformación), temperatura, magnitud de la deformación impuesta, naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc).

En este capítulo se estudia el efecto de algunos de estos factores, En concreto, se analiza el efecto de la temperatura y de la naturaleza química del medio, así como tiempo de exposición al mismo, en las propiedades mecánicas de muestras de PPI o PPI+40%CaCO₃, discutiéndose además, la influencia de la propia estructura/composición del material en las propiedades finales.

Las muestras suministradas por la compañía LyondellBasell, consistían en planchas de 21×14×0.3 cm (**Figura 2.2**). Este tamaño no es adecuado para las medidas de DMA. Por esta razón, lo primero que se hizo fue preparar las probetas de geometría adecuada para el ensayo a realizar (**Figura 3.5**), utilizando para ello una sierra circular de disco. (**Figura 3.5**).



Figura 3.5. Probetas empleadas en el ensayo de DMA.

Tal como se comentó en el apartado capítulo 2 (apartado 2.4.2.1) en este TFG se recoge el análisis dinamo-mecánico de las probetas de PPI sin/con refuerzo de carbonato cálcico, sin/con acondicionamiento, ensayadas a flexión (viga biempotrada con 35 mm entre los apoyos). En la **Tabla 3.5** se recoge las dimensiones de todas las probetas ensayadas:

Las condiciones de los ensayos llevados a cabo con todas las probetas se describieron en el capítulo 2.

Tabla 3.5. Dimensiones de las probetas ensayadas.

	Longitud, mm	Anchura, mm	espesor, mm
PPI	35	13.11	3.65
PPI 20 días H ₂ O	35	13.29	3.76
PPI 40 días H ₂ O	35	13.05	3.86
PPI 20 días detergente	35	13.28	3.95
PPI 40 días detergente	35	13.24	3.87
PPI+40%CaCO ₃	35	13.35	3.80
PPI+40%CaCO ₃ 20 días H ₂ O	35	13.17	3.85

PPI+40%CaCO ₃ 40 días H ₂ O	35	12.98	3.87
PPI+40%CaCO ₃ 20 días detergente	35	13.28	3.85
PPI+40%CaCO ₃ 40 días detergente	35	13.32	3.87

De entre todos los parámetros evaluados experimentalmente, nuestro análisis se ha centrado en el estudio de cómo se modifica el módulo de almacenamiento, relacionado directamente con la rigidez, en función de

- (i) si la muestra ha sido o no acondicionada,
- (ii) el acondicionamiento a que ha sido sometido la muestras en diferentes medios (agua y disolución acuosa), y
- (iii) el tiempo de acondicionamiento (20 y 40 días).

Con este análisis se pretende extraer conclusiones de:

- (a) El efecto del refuerzo en el módulo de almacenamiento
- (b) El efecto en el módulo de almacenamiento del medio de acondicionamiento para la muestra de PPI sin/con refuerzo.
- (c) El efecto en el módulo de almacenamiento del tiempo de acondicionamiento para la muestra de PPI sin/con refuerzo.

(a) Análisis del efecto del refuerzo en el módulo de almacenamiento

En la **Figura 3.6** se ha representado el valor del módulo de almacenamiento para la muestra de PPI sin y con partículas de refuerzo de carbonato cálcico (40% en peso), para las muestras proporcionadas por la compañía LyondellBasell, sin ningún acondicionamiento..

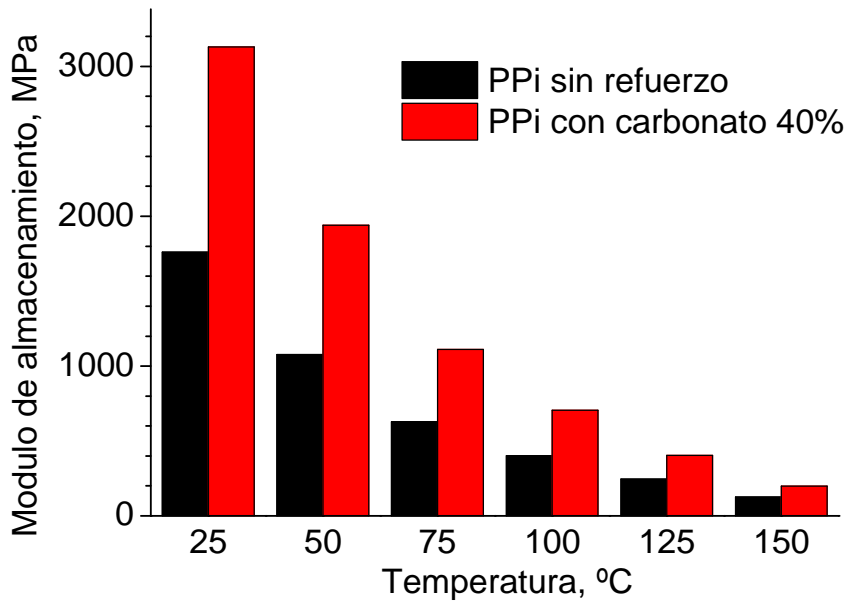


Figura 3.6. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI sin/con refuerzo de carbonato de calcio a diferentes temperaturas características.

Tal como era de esperar, en ambos casos, el valor del módulo disminuye con la temperatura. Al aumentar la temperatura las cadenas moleculares se desenrollan con mayor facilidad bajo una tensión aplicada. Tiene lugar el flujo viscoso más fácilmente con menor tensión aplicada.

De acuerdo con nuestros resultados, la adición de partículas de carbonato viene acompañada de un aumento significativo del módulo de almacenamiento, magnitud directamente relacionada con la rigidez. En concreto a 25°C, de acuerdo con nuestros resultados, la adición de partículas de carbonato de calcio supone un 56% de aumento del módulo. Este aumento considerable del módulo indica que añadir este tipo de refuerzo, relativamente barato, es muy aconsejable en orden a aumentar la resistencia del material compuesto de base polimérica de polipropileno de alto impacto.

(b) Análisis del efecto en el módulo de almacenamiento de la naturaleza del medio de acondicionamiento para la muestra de PPI sin refuerzo

Con objeto de analizar el efecto de la naturaleza química del medio de acondicionamiento se ha representado en la **Figura 3.7a** el valor del módulo de almacenamiento para la muestra de PPI acondicionadas en agua y detergente durante 20 días. De la misma manera, en la **Figura 3.7b** se ha representado lo mismo pero después de 40 días de acondicionamiento.

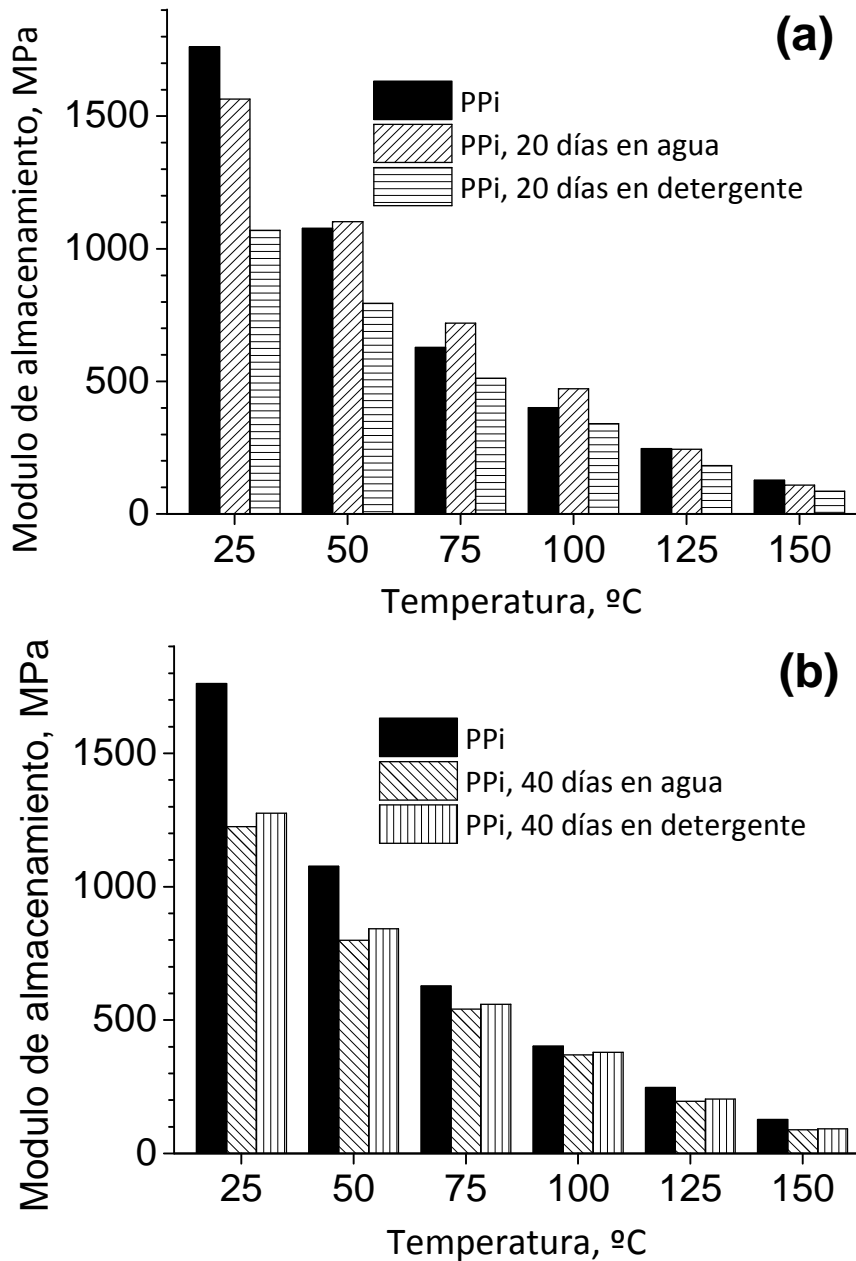


Figura 3.7. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI sin refuerzo a diferentes temperaturas características acondicionada en agua/detergente durante (a) 20 y (b) 40 días.

De acuerdo con nuestros resultados, para ambos tiempos de acondicionamientos 20 días (Figura 3.7a) y 40 días (Figura 3.7a), cualquiera que sea el tiempo transcurrido se observa una reducción del módulo respecto al de la muestra sin acondicionar. Pero además después de:

- (i) 20 días esta reducción es mayor cuando las muestras fueron acondicionadas en una solución jabonosa.
- (ii) 40 días esta reducción es similar para ambos tipos de acondicionamientos.

(c) Análisis del efecto en el módulo de almacenamiento del tiempo de acondicionamiento para la muestra de PPI sin refuerzo.

Con objeto de analizar el efecto en el módulo de almacenamiento del tiempo de acondicionamiento, se ha representado en las **Figura 3.8a** y **Figura 3.8b** el valor del módulo de almacenamiento obtenido de los ensayos dinamo-mecánicos realizados con una probeta de PPI acondicionada durante 20 y 40 días en agua y en una solución jabonosa, respectivamente.

De acuerdo con nuestros resultados:

- (i) Cuando el medio de acondicionamiento es agua la reducción del módulo, respecto a la muestra sin acondicionar, aumenta con el tiempo de acondicionamiento.
- (ii) Cuando las muestras se acondicionaron en una solución jabonosa, la reducción del módulo respecto a la muestra sin acondicionar, disminuye con el tiempo de acondicionamiento. Es decir, existe algún tipo de interacción con el jabón que contrarresta la reducción del módulo producida a tiempos cortos. En este sentido, un estudio para tiempos mayores de acondicionamiento sería interesante. En este TFG se han realizado únicamente los test de resistencia a agente químicos estandarizados, que implican acondicionamientos durante 20 y 40 días.

(d) Análisis del efecto en el módulo de almacenamiento de la naturaleza del medio de acondicionamiento para la muestra de PPI con un 40% en peso de carbonato de calcio.

En la **Figura 3.9** se han representados los valores del módulo de almacenamiento, a algunas temperaturas, obtenidos experimentalmente para las probetas de PPI+40% CaCO₃ sin/con acondicionamiento en agua y detergente, durante 20 y 40 días.

Con objeto de analizar el efecto de la naturaleza química del medio de acondicionamiento se ha representado en la **Figura 3.9a** el valor del módulo de almacenamiento para la muestra de PPI+40% CaCO₃ acondicionadas en agua y detergente durante 20 días. De la misma manera, en la **Figura 3.9b** se ha representado lo mismo pero después de 40 días de acondicionamiento.

De acuerdo con nuestros resultados, cualquiera que sea el tiempo transcurrido se observa una reducción del módulo respecto al de la muestra sin acondicionar. Esa reducción es similar para ambos tipos de acondicionamiento.

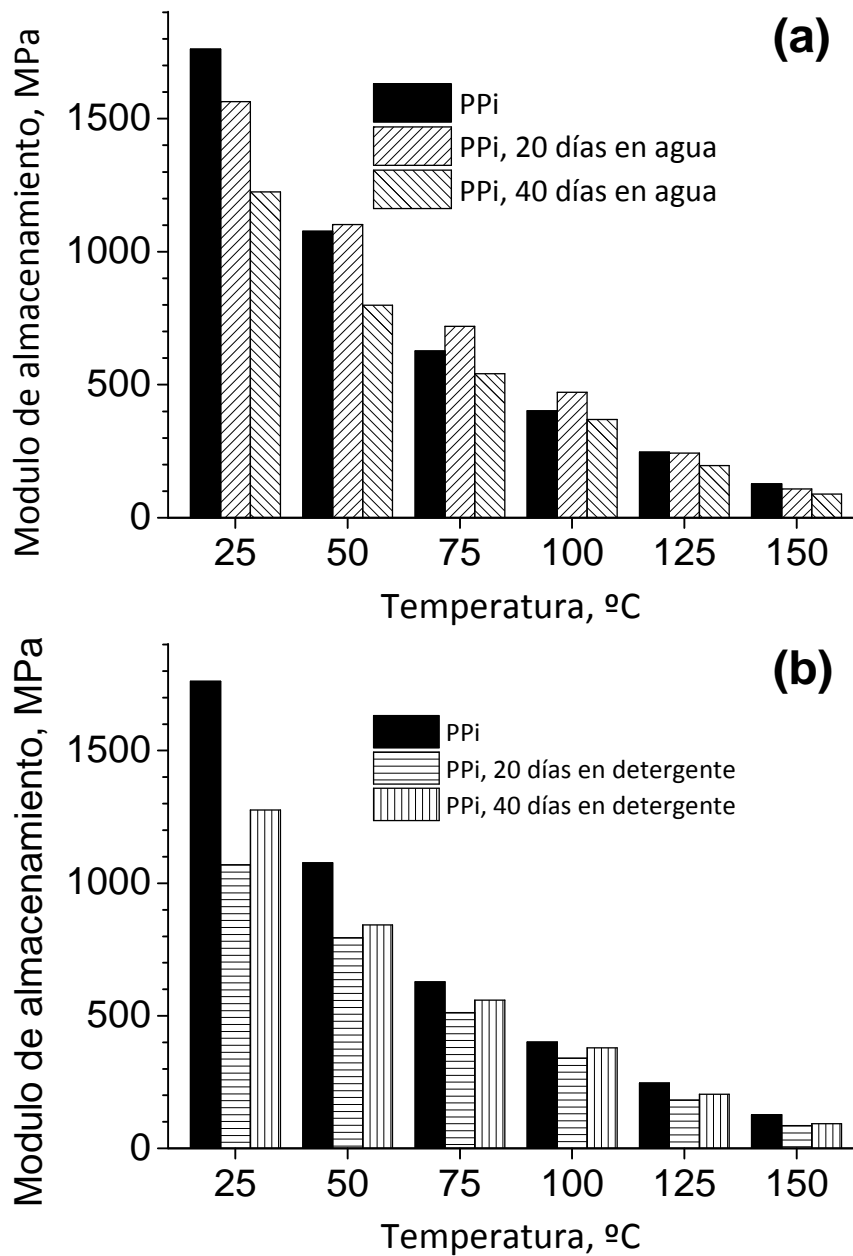


Figura 3.8. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI sin refuerzo a diferentes temperaturas características acondicionada 20/40 días en (a) agua y (b) solución jabonosa.

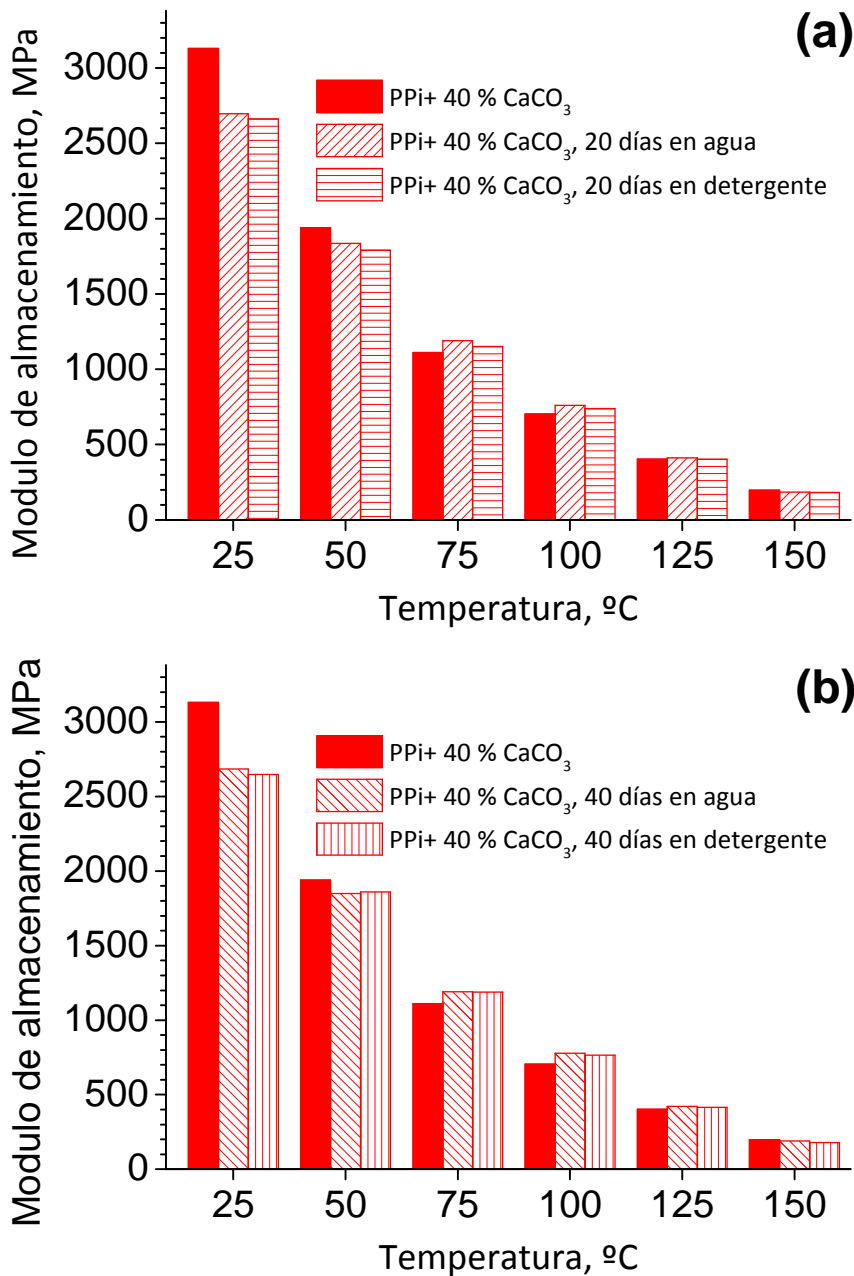


Figura 3.9. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI con un 40% de CaCO₃ a diferentes temperaturas características acondicionada en agua/detergente durante (a) 20 y (b) 40 días.

(e) Análisis del efecto en el módulo de almacenamiento del tiempo de acondicionamiento para la muestra de PPI con un 40% en peso de carbonato de calcio.

Con objeto de analizar el efecto del tiempo de acondicionamiento para cada uno de los dos medios de acondicionamiento analizados se ha representado en la **Figura 3.10a** el valor del módulo de almacenamiento para la muestra de PPI+40%CaCO₃ acondicionada

en agua durante 20 y 40 días. De la misma manera, en la **Figura 3.10b** se ha representado lo mismo pero para la muestra acondicionada en una solución jabonosa.

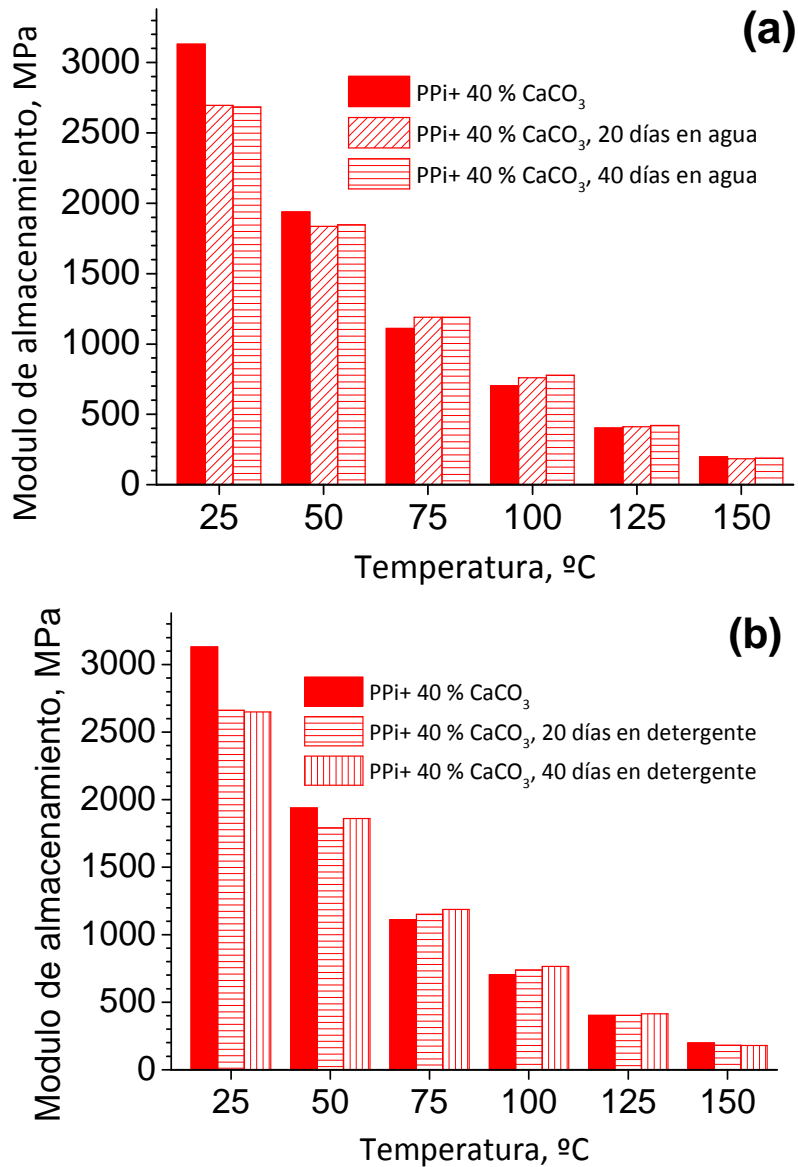


Figura 3.10. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI con un 40% de CaCO₃ a diferentes temperaturas características acondicionada 20/40 días en (a) agua y (b) solución jabonosa.

De acuerdo con nuestros resultados, cualquiera que sea el medio de acondicionamiento se observa una reducción del módulo respecto al de la muestra sin acondicionar. Esa reducción no experimenta cambios significativos con el tiempo de acondicionamiento.

Por último, en la **Figura 3.11** en orden a hacer una comparación global, se ha representado el resultado obtenido a dos temperaturas características (25°C y 75°C) para ambas muestras (PPI y PPI+40%CaCO₃) bajo diferentes medios y tiempos de acondicionamiento. De acuerdo con los resultados de DMA, reflejados en dicha figura, podemos concluir que:

- (a) El aumento observado en el módulo de almacenamiento cuando se añade un 40% de CaCO_3 , señala a este tipo de refuerzo, económicamente asequible, como una opción muy válida para aumentar la rigidez de componentes estructurales de electrodomésticos.
- (b) Además, de acuerdo con el test de resistencia al agua y a soluciones jabonosas llevado a cabo, la reducción del módulo bajo ambos tipos de acondicionamiento es baja. Es decir, la resistencia a ambos medios es alto. Esto es importante, porque durante su uso, los componentes estructurales de electrodomésticos, es muy probable que se vean expuestas a ambos medios.

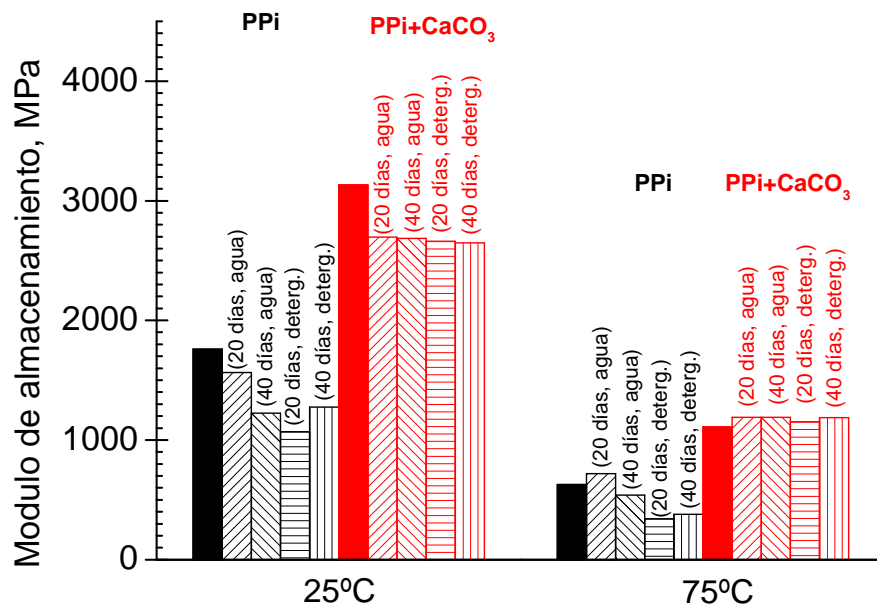


Figura 3.11. Módulo de almacenamiento de la muestra de PPI y PPI con un 40% de CaCO_3 a 25°C y 75°C acondicionada 20/40 días en agua y solución jabonosa.

4. Conclusiones

Al principio del proyecto se plantea la cuestión de si un material compuesto constituido de matriz de polipropileno de alto impacto junto un componente de refuerzo de CaCO_3 es válido para su uso en electrodomésticos.

Tras realizar los ensayos de SEM se observa que las partículas de refuerzo de carbonato cálcico están bien dispersas y distribuidas en la matriz de polipropileno de alto impacto. No se observaron agregados.

La buena dispersión y distribución nos indican la bondad de los resultados obtenidos en los ensayos de DMA y DSC. En ambos casos, se han utilizado para preparar las muestras a medir fracciones del material suministrado por la compañía LyondellBasell.

Además, la adición de partículas de carbonato cálcico con un tamaño medio de $4 \mu\text{m}$, y por tanto, alta superficie específica, produce una mejora sustancial en las propiedades mecánicas al tiempo que permite abaratar costes de fabricación.

La adición de carbonato cálcico, favorece el inicio de formación de fase cristalina produciéndose a temperaturas más altas. Debido a la estructura isótropa (ni fibras, ni placas) de las partículas, este efecto nucleante es leve. Adicionalmente, las partículas de carbonato cálcico tienen un efecto restrictivo en la ordenación de la fase amorfa de cara a la formación de cristales.

Por otra parte, únicamente en la muestra con partículas de carbonato cálcico se observa alrededor de 50°C un proceso de fusión. Este proceso está asociado a la fusión de cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente.

La adición de carbonato cálcico en la matriz de PPI hacen que el módulo de almacenamiento aumente en casi un 60% con respecto a la matriz polimérica sin refuerzo. Además en los test de resistencia química se aprecia que el módulo del composite se mantiene casi constante, propiedad idónea para los electrodomésticos que seguramente se encuentren expuestos al agua o al detergentes o estén a la intemperie.

Por tanto, el carbonato cálcico se posiciona como un buen refuerzo para el PPI, ya que, el composite que forman ambos constituyentes tiene las siguientes características:

- Rigidez, lo cual es apropiado para componentes estructurales de electrodomésticos.
- Buena resistencia a agentes químicos como el agua y detergentes, medios a los que seguramente se encuentren expuestos la mayoría de los electrodomésticos.

- Buena relación propiedades/precio. Así, el carbonato cálcico es aproximadamente es cinco veces más barato que el talco, también usado como material de refuerzo en componentes estructurales basados en polipropileno de alto impacto.

En definitiva, mediante la adición de partículas de carbonato cálcico con el tamaño de partícula y la isotropía especificados se consigue mejorar las propiedades mecánicas del polipropileno.

5. Presupuesto

PRESUPUESTO			
1. COSTE ACTIVIDADES INVESTIGACIÓN			
ENSAYOS INVESTIGACIÓN			
CONCEPTO	COSTE UNITARIO (€)	UNID.	TOTAL (€)
A. ENSAYOS DSC			
Preparación muestra, test, cálculos, análisis, tareas de supervisión	300	4	1200.00
B. ENSAYOS DMA			
Preparación muestra, test, cálculos, análisis, tareas de supervisión	600	10	6000.00
C. ENSAYOS SEM			
Preparación muestra (recubrimiento grafito y oro)	75	1	75.00
Test, cálculos, análisis, tareas de supervisión	700	1	700.00
2. FUNGIBLE			
a. Disoluciones Acetona 1L Agua destilada 1L Solución detergente 1L	16,00 19,31 8.78	1	51.09
b. Cápsulas DSC	215€/ pack 200	4	4.30
c. N ₂ seco	10€/h	30h	300.00
d. Frasco lavador polietileno	4.00	2	8.00
e. Placas Petri (60X15 mm)	1,52	10	15.16
f. Viales vidrio	1.00	8	8.00
g. Matraz aforado 1000 mL	59.20	1	59.20
h. Vaso precipitados 100 mL	3.00	5	15.00
i. Vidrios de reloj Diam 250 mm	7.16	10	71.60
3. INVENTARIABLE			
[A = meses usado; B = periodamortizacion (equip. cientif.-10 años; PCs y software- 6años); C = coste equipo (A*C/B)]			
MDSC TA Instruments Q-20	120000.00	1 mes	1000.00
DMA TA Instruments Q-800	180000.00	15 días	750.00
PC's	600	5 meses	41.66
Software ThermalAdvantage	5000.00	4 meses	278.00
Estufa vacío	4000.00	2 meses	66.70
Balanza de precisión	4000.00	1 mes	33.30
Prensa	3880.00	1 mes	32.33
Kit Llave dinamométrica	4020.00	1 mes	33.50
4. TOTAL COSTES DIRECTOS			17777.24
5. COSTES INDIRECTOS (25% de los costes directos)			4444.31
6. IVA			4666.53
7. TOTAL			26888.08

6. Bibliografía

Aglietto M, Ruggeri G, Luppichini E, D'Alessio, A, Benedetti EE. 1993, *Functionalized Polyolefins. Materials Eng.. 4*: 253-266.

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

Bartczak Z, Argon AS, Cohen RE, Weinber M. 1999, *Toughness mechanism in semicrystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*, *Polymer* 40:2347-2365.

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

Craig D. Q. M., Reading M., 2007, *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*, CRC Press, Boca Raton.

Gaylord N.G., Mishra M.K., 1983, *Non-degradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides*, *J. Polym. Sci. Polym. Lett*, 21, 23-30.

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

Li J.X., Cheung W.L., Jia D., 1999, [A study on the heat of fusion of \$\beta\$ -polypropylene](#), *Polymer* 40(5) 1219-1222.

Lotz B., Wittmann J. C., Lovinger A. J., 1996, *Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis*, *Polymer* 37, 4979-4992.

Michler G. H., 2008, *Electron Microscopy of Polymers*, Libros electrónicos, Springer UPV.

Varga J., 1995, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis Ed., Chapman & May, London, Vol. 1, 56-115 (1995).

Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J., 2002, *Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles*, *Polymer* 44, 2003, 261-275.