



**ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA**



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS
INDUSTRIALES**

**CARACTERIZACIÓN DEL
POLIPROPILENO DE ALTO IMPACTO
CON REFUERZOS DE DIFERENTE
NATURALEZA PARA APLICACIONES EN
AUTOMOCIÓN**

AUTOR: CRISTIAN MARTÍ BUADES

TUTORA: MARIA JESÚS SANCHIS SÁNCHEZ

COTUTORA: MARTA CARSI ROSIQUE

Curso Académico: 2013-2014

RESUMEN

El uso de materiales compuestos con matriz de naturaleza polimérica y refuerzos de diferente naturaleza ha evolucionado de manera creciente en los últimos años. Dentro 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 automoción es el más usado.

En este TFG se recoge el estudio del comportamiento térmico y mecánico de materiales compuestos de polipropileno de alto impacto (PPi) con diferentes tipos de aditivos de refuerzo para su aplicación en automoción. Para este propósito, varios métodos experimentales han sido usados (Capítulo 5). La morfología de las muestras con diferentes tipos de refuerzos fue analizada por microscopia electrónica de barrido (Capítulo 5.1). El análisis del comportamiento térmico de las muestras se realizó por calorimetría diferencial de barrido (Capítulo 5.2) y la rigidez en términos del módulo de elasticidad, de los materiales en función del refuerzo fue evaluada a diferentes temperaturas características por análisis dinamo-mecánico (Capítulo 5.3). Por último, en el Capítulo 6 se concluye con un análisis comparativo y una discusión de las similitudes y diferencias entre los diferentes composites.

ÍNDICE

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	1
ÍNDICE DE FIGURAS	2
ÍNDICE DE TABLAS	6
1. OBJETIVO	7
2. ANTECEDENTES	7
3. ASPECTOS GENERALES	8
3.1 Estructura química y configuraciones del polipropileno	8
3.2 Propiedades del polipropileno	10
3.3 Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.....	12
3.4 Temperatura de degradación	13
3.5 Cristalinidad.....	14
3.6 Materiales de refuerzo	15
3.6.1 Aspectos generales	15
3.6.2 Fibra de vidrio	16
3.6.3 Talco	20
3.6.4 Carbonato cálcico	22
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	24
4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	26
4.3 Análisis dinamomecánico (DMA)	32
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	37
5.2 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).....	39
5.2.1 Preparación de las muestras.....	39
5.2.2 Análisis del polipropileno de alto impacto sin refuerzo	41
5.2.3 Análisis del PPI con un refuerzo de 30% de fibra de vidrio.....	45
5.2.4 Análisis del PPI con un refuerzo de 30% de talco	51
5.2.5 Análisis del PPI con un refuerzo de 40% de talco	56
5.2.6 Análisis del PPI con un refuerzo de 40% de carbonato cálcico.....	62
5.2.7 Análisis comparativo de los resultados de DSC de las muestras de PPI sin/con los diferentes refuerzos	67
5.3 Análisis Dinamomecánico (DMA)	71
5.3.1 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras sin refuerzo74	
5.3.2 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 30% fibras de vidrio.....	77

5.3.3	Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 30% de talco	80
5.3.4	Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 40% de talco	83
5.3.5	Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 40% de carbonato cálcico	85
5.3.6	Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI.....	87
5.3.7	Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 20 días con agua a 95°C.....	88
5.3.8	Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 20 días con detergente a 95°C.....	89
5.3.9	Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 40 días con agua a 95°C.....	91
5.3.10	Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 40 días con detergente a 95°C.....	92
6.	Conclusiones.....	93
7.	Bibliografía.....	95
8.	Presupuesto.....	97

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

DMA: Análisis dinamo-mecánico.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido.

FV: Fibra de Vidrio.

PP: Polipropileno.

PPI: Polipropileno de alto impacto.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

T_c: Temperatura de Cristalización.

TFG: Trabajo final de grado

T_g: Temperatura de Transición Vítrea.

T_m: Temperatura de Fusión.

T_M: Temperatura muestra.

T_P: Temperatura programada.

T_R: Temperatura referencia.

T_Z: Temperatura de Degradación.

x_c: Grado de Cristalización.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diferentes aplicaciones del polipropileno.

Figura 3.1. Representación esquemática del polipropileno.

Figura 3.2. Representación de las diferentes tacticidades del polipropileno. (a) PP isotáctico, (b) PP sindiotáctico y (c) PP atáctico.

Figura 3.3. Solidificación de materiales cristalinos y vítreos.

Figura 3.4. Estructura de polímeros semicristalinos.

Figura 3.5. Relación A/V versus la relación de aspecto para refuerzos cilíndricos.

Figura 3.6. Proyección en el plano de la estructura química tridimensional de las fibras de vidrio.

Figura 3.7. Detalle de la estructura tetraédrica del Silicio.

Figura 3.8. Componente (parachoques) del sector de la automoción reforzado con composite de fibra de vidrio como material de refuerzo.

Figura 3.9. Cubierta de un tanque de gasolina empleado en el sector de la automoción, concretamente en una motocicleta.

Figura 3.10. Estructura del talco.

Figura 3.11. Estructura del carbonato cálcico.

Figura 4.1. Microscopio electrónico de barrido (JEOL MODELO: JSM6300).

Figura 4.2. Esquema del proceso empleado en los microscopios electrónicos de barrido.

Figura 4.3. Apariencia de los resultados de SEM mediante electrones secundarios.

Figura 4.4. Apariencia de los resultados de SEM mediante electrones retrodispersados.

Figura 4.5. Representación esquemática del DSC.

Figura 4.6. Termograma típico de DSC.

Figura 4.7. Equipo de medida empleado en el análisis de DMA.

Figura 4.8. Esquema de las partes del equipo empleado en el análisis de DMA.

Figura 4.9. Diferentes ensayos que se pueden realizar mediante el equipo de DMA Q-800.

Figura 4.10. Diferentes tipos de mordazas del equipo de DMA Q-800.

Figura 5.1. Micrografías de SEM correspondientes a la muestra de PPI con (a) un 30% de fibras de vidrio, (b) un 30% de talco y (c) un 40% de carbonato cálcico.

Figura 5.2. Imágenes proceso de pesada de muestras en cápsulas de aluminio.

Figura 5.3. Imágenes proceso de sellado de las cápsulas de DSC.

Figura 5.4. Imagen proceso de colocación en el calorímetro de la cápsula que contiene la muestra junto a la cápsula de referencia.

Figura 5.5. Esquema de los ciclos programados para el análisis térmico de las muestras por DSC.

Figura 5.6. Termograma de la muestra de PPI sin refuerzo en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.7. Termograma de la muestra de PPI sin refuerzo en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 200°C . En la parte superior se muestra el análisis del primer barrido y en la parte inferior el análisis del segundo barrido.

Figura 5.8. Termograma de la muestra de PPI sin refuerzo en el rango de temperaturas comprendido entre 90°C y 150°C . Análisis del proceso de cristalización del segundo barrido.

Figura 5.9. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C .

Figura 5.10. Termograma de la muestra de PPI + 30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.11. Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre 0°C y 100°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.12 Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 200°C . En la parte superior, análisis del primer barrido y en la parte inferior análisis del segundo barrido.

Figura 5.13. Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre 90°C y 160°C . Curva roja segundo ciclo.

Figura 5.14. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C .

Figura 5.15. Termograma de la muestra de PPI + 30% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.16. Termograma de la muestra de PPI+30% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 0°C y 100°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.17 Termograma de la muestra de PPI+30% talco en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 200°C . En la parte superior, análisis del primer barrido y en la parte inferior análisis del segundo barrido.

Figura 5.18. Termograma de la muestra de PPI+30% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 160°C . Curva roja segundo ciclo.

Figura 5.19. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+30% talco en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C .

Figura 5.20. Termograma de la muestra de PPI + 40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.21. Termograma de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 20°C y 100°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.22. Termograma de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 120°C y 190°C. En la parte superior análisis del proceso de fusión del primer barrido y en la parte inferior el análisis del proceso de fusión del segundo barrido.

Figura 5.23. Termograma de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 90°C y 160°C. Curva roja segundo ciclo.

Figura 5.24. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C.

Figura 5.25. Termograma de la muestra de PPI + 40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.26. Termograma de la muestra de PPI+40% Carbonato Cálcico en el rango de temperaturas comprendido entre 0°C y 120°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Figura 5.27. Termograma de la muestra de PPI+40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre 120°C y 190°C. En la parte superior análisis del primer barrido y en la parte inferior análisis del segundo barrido.

Figura 5.28. Termograma de la muestra de PPI+40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre 60°C y 160°C. Curva roja segundo ciclo.

Figura 5.29. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C.

Figura 5.30. (a) Imagen de las muestras suministradas por LyondellBasell y (b) y (c) probetas empleadas en el ensayo de DMA.

Figura 5.31. (a) Imagen de las mordazas del equipo de medida y (b) imagen montaje de la muestra con un torque constante.

Figura 5.32. Acondicionamiento de las probetas para ensayos de DMA. En (a) se muestra la solución jabonosa y en (b) se muestran los viales introducidos en la estufa utilizada para mantener la temperatura a 95°C.

Figura 5.33. Dependencia con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI sin refuerzo. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

Figura 5.34. Dependencia con la temperatura y con el tiempo de acondicionamiento del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI sin refuerzo. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

Figura 5.35. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio con la temperatura y la naturaleza del medio de

acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

Figura 5.36. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

Figura 5.37. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de talco con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

Figura 5.38. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de talco con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con solución jabonosa a 95°C.

Figura 5.39. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de talco con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

Figura 5.40. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de talco con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

Figura 5.41. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de carbonato de calcio con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

Figura 5.42. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de carbonato de calcio con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

Figura 5.43. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras sin acondicionar.

Figura 5.44. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 20 días en agua a 95°C.

Figura 5.45. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 20 días en detergente a 95°C.

Figura 5.46. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 40 días en agua a 95°C.

Figura 5.47. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 40 días en detergente a 95°C.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Composición química de algunas fibras de vidrio.

Tabla 4.1. Características del equipo de medida.

Tabla 5.1. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI sin refuerzo.

Tabla 5.2. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio.

Tabla 5.3. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 30% de talco.

Tabla 5.4. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 40% de talco.

Tabla 5.5. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 40% de carbonato cálcico.

Tabla 5.6. Análisis del proceso de fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente después de su procesado.

Tabla 5.7. Análisis del proceso de fusión para ambos barridos de todas las muestras analizadas.

Tabla 5.8. Análisis del proceso de cristalización de todas las muestras analizadas.

1. OBJETIVO

El objetivo de nuestro estudio es:

- a) Analizar el efecto que la naturaleza química del aditivo de refuerzo empleado en materiales compuestos de matriz de polipropileno de alto impacto, tiene en las propiedades térmicas y mecánicas. Los tipos de aditivos de refuerzo empleados han sido: fibras de vidrio, talco y carbonato cálcico. En función de los resultados, se pretende extraer conclusiones de qué tipo de aditivo de refuerzo es más idóneo para su empleo en diferentes aplicaciones del sector de automoción.
- b) Analizar el efecto de la naturaleza química del medio en las propiedades mecánicas de materiales compuestos de polipropileno de alto impacto con aditivos de refuerzo de diferente naturaleza. Se trata de conocer si un determinado tipo de muestra es lo suficientemente resistente para un empleo particular en función de la naturaleza química del medio al que es expuesta.

2. ANTECEDENTES

A principios de la década de los 50, numerosos grupos de investigación en todo el mundo estaban trabajando en la polimerización de las olefinas, principalmente el etileno y el propileno.

Los científicos estadounidenses produjeron una pequeña muestra de polipropileno en 1951, pero ni sus propiedades ni el catalizador utilizado lo hacían apto para su desarrollo industrial.

Por otra parte, el equipo dirigido por el alemán Karl Ziegler, obtuvo en 1953 polietileno de alta densidad usando excelentes catalizadores organometálicos que con el tiempo se llamarían catalizadores Ziegler. A finales de ese mismo año, obtuvieron finalmente polipropileno en un experimento, pero no se dieron cuenta hasta años más tarde.

En 1954 el italiano G. Natta, siguiendo los trabajos elaborados por K. Ziegler, logró obtener polipropileno isotáctico sólido en laboratorio, utilizando los catalizadores desarrollados por Ziegler. Si bien hoy en día se sabe que no fue realmente el primero en manipular polipropileno, sí fue el primero en arrojar luz sobre su estructura, identificando la isotacticidad como responsable de la alta cristalinidad ^{1,2}.

¹ Sergio García, Enero 2009, *Referencias Históricas y evolución de los plásticos*, Revista iberoamericana de polímeros, Volumen 10, 77.

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluïsa MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

La comercialización del polipropileno empezó en 1957. En Norteamérica, la empresa Hércules fue la que empezó a producir el polipropileno, mientras que simultáneamente la empresa Montecatini se encargaba de la comercialización en Europa.

El polipropileno, al igual que el polietileno, presenta una estructura semicristalina, sin embargo, sus propiedades mecánicas son superiores. Su densidad y precio son de los más bajos de todos los plásticos, sin embargo tiene una gran sensibilidad a las bajas temperaturas y a la luz ultravioleta, lo que le hace envejecer rápidamente. Por este motivo, su uso se vio reducido a muy pocas aplicaciones hasta que (i) se descubrieron nuevos aditivos estabilizantes a la luz y (ii) se realizó la polimerización propileno-etileno para mejorar la resistencia al frío.

La amplia gama de propiedades del polipropileno y su gran facilidad para admitir cargas reforzantes como fibra de vidrio, talco o carbonato cálcico, lo convierten en un material idóneo para una gran variabilidad de aplicaciones en diferentes sectores. Es considerado como uno de los materiales del futuro, no solo por su versatilidad en cuanto a propiedades sino porque es una alternativa mucho más económica.³



Figura 2.1. Diferentes aplicaciones del polipropileno.

3. ASPECTOS GENERALES

3.1 Estructura química y configuraciones del polipropileno

El polipropileno (PP) es el polímero termoplástico, parcialmente cristalino, que se obtiene de la polimerización del propileno (o propeno).

En la **Figura 3.1**, se muestra una representación esquemática del polipropileno:

³ Harutun G. Karian, Inc 2003, *Handbook of Polypropylene And polypropylene Composites*, Ed. Marcel Dekker.

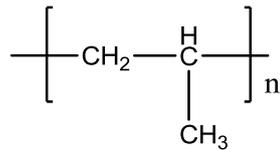


Figura 3.1. Representación esquemática del polipropileno.

Se trata de un polímero vinílico y dentro de los polímeros vinílicos se trata de una poliolefina.

Las moléculas de polipropileno se componen de una cadena principal de átomos de carbono enlazados entre sí, de la cual cuelgan grupos metilo (CH_3) a uno y otro lado de la cadena. Dependiendo de la disposición de los grupos metilo el PP puede presentar diferentes tacticidades^{4, 5} tal como se recoge en la **Figura 3.2**. Si todos los grupos metilos se encuentran en el mismo lado de la cadena, se habla de polipropileno isotáctico. Si los grupos metilo se distribuyen de forma alternada, se habla de polipropileno sindiotáctico. Si no hay ningún orden aparente hablaríamos de polipropileno atáctico. Estas diferencias en la disposición espacial de las unidades repetidas van a dar lugar a materiales con diferentes propiedades físicas.

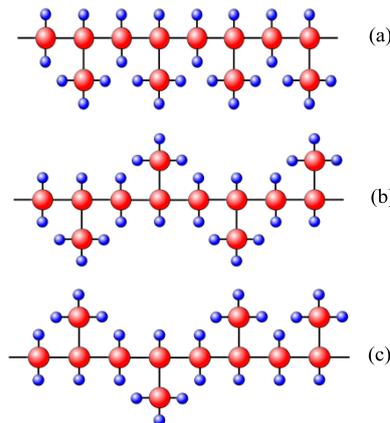


Figura 3.2. Representación de las diferentes tacticidades del polipropileno. (a) PP isotáctico, (b) PP sindiotáctico y (c) PP atáctico.

La configuración isotáctica (**Figura 3.2a**), la más ordenada, presenta el mayor grado de cristalinidad de las tres siendo el tipo más utilizado hoy en día.

La configuración de polipropileno sindiotáctico (**Figura 3.2b**), con una distribución regular de los grupos metilo, presenta un grado de cristalinidad inferior, por tanto, es más elástico que en la configuración isotáctica pero también menos resistente. Por último el PP atáctico (**Figura 3.2c**) es un material explosivo.

⁴ N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, 1999, *Principle of Polymer Engineering*, Ed. Oxford Science Publications.

⁵ Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, M^a Dolores Salvador Moya, *Fundamentos de ciencia de los materiales*, Tomo I, Ed. UPV.

Las tres estructuras mostradas anteriormente, corresponden a polipropileno homopolímero, ya que, en su obtención se ha llevado a cabo la polimerización solo del propileno puro. Este tipo de material presenta buenas propiedades mecánicas y por ello se suele emplear para fabricar objetos con densidad baja, alta rigidez, alto punto de fusión y por tanto temperaturas de servicio elevadas.

Si añadimos entre un 5% y un 30% de etileno en la polimerización se obtiene un copolímero que posee mayor resistencia al impacto que el polipropileno homopolímero. En la literatura se refiere a este material como polipropileno de alto impacto (PPi).

Además, en función de cuando se introduzca el etileno podemos tener dos tipos diferentes de copolímeros² que son:

- Copolímero estadístico, en el que el etileno y el propileno se introducen a la vez en un mismo reactor y se obtienen cadenas de polímero en las que ambos monómeros se alternan de manera aleatoria. Tienen buenas propiedades en general aunque destacan por su mayor transparencia, su mejor resistencia al impacto y menor punto de fusión. Estas propiedades condicionan sus aplicaciones, siendo una de las más conocidas los envases alimentarios.
- Copolímero en bloques, en el que primero se lleva a cabo la polimerización del propileno en un reactor y luego, en otro reactor, se añade el etileno que polimeriza sobre el polipropileno ya formado y así obtenemos cadenas con bloques homogéneos de polipropileno y polietileno, que presentan una resistencia al impacto muy alta, y por eso se utilizan bastante en el sector de la automoción.

3.2 Propiedades del polipropileno

El polipropileno ha sido muy aceptado por la sociedad debido a su versatilidad, sus buenas propiedades físicas⁵ y la competitividad económica de sus procesos de producción. El polipropileno tiene varios puntos fuertes que lo confirman como el material idóneo para muchas aplicaciones:

- Baja densidad, ya que en estado semicristalino tiene un valor aproximadamente de $0,90\text{g/cm}^3$.
- Alta dureza y resistencia a la abrasión.
- Alta rigidez.
- Buena resistencia al calor.
- Excelente resistencia química.

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluïsa MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁵ Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, M^a Dolores Salvador Moya, *Fundamentos de ciencia de los materiales*, Tomo I, Ed. UPV.

- Excelente versatilidad.
- Buena rigidez dieléctrica.
- Gran resistencia contra diversos solventes químicos debido a su naturaleza apolar.

Respecto a las propiedades térmicas, presenta una temperatura de transición vítrea que puede variar entre -10°C y aproximadamente -30°C en función de si es homopolímero o copolímero, una temperatura de fusión alrededor de 165°C para el caso homopolímero y un rango de entre 130°C y 169°C para el caso copolímero y su temperatura de degradación está alrededor de los 285°C ⁶.

Estas propiedades pueden verse afectadas por cómo haya cristalizado el polipropileno isotáctico, ya que éste puede hacerlo en tres polimorfos diferentes^{7,8}:

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

En condiciones normales de cristalización, el polimorfo cristalino que se forma es la monoclinica. Su temperatura de fusión puede variar entre 130 y 169°C dependiendo de la cantidad de defectos existentes en el material. Además, si se dan las circunstancias apropiadas, la fase γ coexiste con la fase α lo cual provoca la aparición de un hombro en la endoterma asociada a la fusión de la fase α que está relacionada con la fusión de la fase γ .

La fase β aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla y por la acción de ciertos agentes nucleantes. Estos aditivos inductores del polimorfismo trigonal en el polipropileno isotáctico provocan una reducción del tiempo de procesado desde el fundido e influyen significativamente sobre el conjunto de propiedades finales del material y sus futuras aplicaciones^{2,9}.

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluís MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

⁷ J. Karger-Kocsis y J. Varga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 291 (1996); M. Fujiyama, *Inter. Polym. Process.*, 10, 172 (1995); 10, 251 (1995); 11, 271 (1996); P. Tordjeman, C. Robert, G. Marin y P. Gerard, *Eur. Phys. J.E.*, 4, 459 (2001); J. Karger-Kocsis, D.E. Mouzakis, G.W. Ehrenstein y J. Varga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1205 (1999); J. Karger-Kocsis, D.E. Mouzakis, G.W. Ehrenstein y J. Varga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1205 (1999); J. Karger-Kocsis, E. Moos, I. Mudra y J. Varga, *J. Macromol. Sci. Phys. B.*, 38, 645 (1999).

⁸ Addink, E. J. and Beintema, J. (1961). Polymorphism of crystalline polypropylene. *Polymer*, 2, 185–193; Alamo, R. G., Kim, M. H., Galante, M. J., Isasi, J. R., and Mandelkern, L. (1999b). Structural and kinetic factors governing the formation of the polymorph of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 32, 4050–4064; Brückner, S., Meille, S.V., Petraccone, V. and Pirozzi, B. (1991). Polymorphism in isotactic polypropylene. *Prog. Polym. Sci.*, 16, 361–404; Burgt van der, F. P. T. J. v. d., Rastogi, S., Chadwick, J. C., and Rieger, B. (2002). Influence of thermal treatment on the polymorphism of stereoirregular isotactic polypropylene: Effect of stereo-defect distribution. *J. Macromol. Sci. Part B: Physics*, B41, 1091–1104; DeRosa, C., Auriemma, F., Circelli, T., and Waymouth, R. M. (2002). Crystallization of the and forms of isotactic polypropylene as a tool to test the degree of segregation of the defects in the polymer chain. *Macromolecules*, 35, 3622–3629.

⁹ J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.

3.3 Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

Cuando el polímero se encuentra en estado líquido, sus cadenas poliméricas se mueven libremente sin ningún tipo de orden. Sin embargo, a medida que se va enfriando, los movimientos de las cadenas se restringen de manera progresiva. Durante este enfriamiento, los termoplásticos pueden formar un sólido cristalino o un sólido no cristalino (también llamados amorfos). Si se observa la línea discontinua de la **Figura 3.3** se puede notar un descenso de forma lineal del volumen específico con la disminución de la temperatura debido a la contracción del paso de líquido a líquido subenfriado, el cual tiene consistencia sólida.

A temperaturas relativamente bajas se produce un ligero cambio de pendiente en la línea que implica una menor contracción con la disminución de la temperatura. El punto en el cual ocurre este cambio de pendiente, se conoce como Temperatura de Transición Vítrea (T_g) y representa un cambio de comportamiento dúctil a comportamiento frágil.

Por encima de esta temperatura el polímero es blando y su comportamiento es el de un líquido viscoso con propiedades semejantes a los cauchos, sin embargo. Una vez sobrepasada la Temperatura de Transición Vítrea hacia temperaturas menores, el polímero se vuelve duro, rígido y frágil. El paso por esta temperatura también modifica una serie de propiedades del polímero, como son el volumen, la capacidad calorífica o la viscosidad. Este comportamiento es típico de los sólidos no cristalinos o amorfos ya que está relacionado con la ausencia de ordenación de las cadenas poliméricas.

En cambio, si se parte de las mismas condiciones pero se observa la línea continua de la **Figura 3.3**, se aprecia una disminución lineal del volumen específico hasta alcanzar una cierta temperatura. En ese punto, se produce una disminución muy brusca del volumen específico que viene dada por el cambio de estado del material de líquido a sólido. Este cambio de estado genera un empaquetamiento de las cadenas poliméricas en las zonas cristalinas del material, dando lugar a un elevado grado de ordenación de las cadenas y una reducción de su movilidad.

La temperatura a la que tiene lugar este fenómeno se conoce como Temperatura de Fusión (T_m). Este comportamiento es típico en los sólidos cristalinos⁵.

La temperatura de fusión en muchos casos puede ser elevada, pudiendo reducirse mediante la adición de un plastificante formado por moléculas de bajo peso molecular.

⁵ Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, M^a Dolores Salvador Moya, *Fundamentos de ciencia de los materiales*, Tomo I, Ed. UPV.

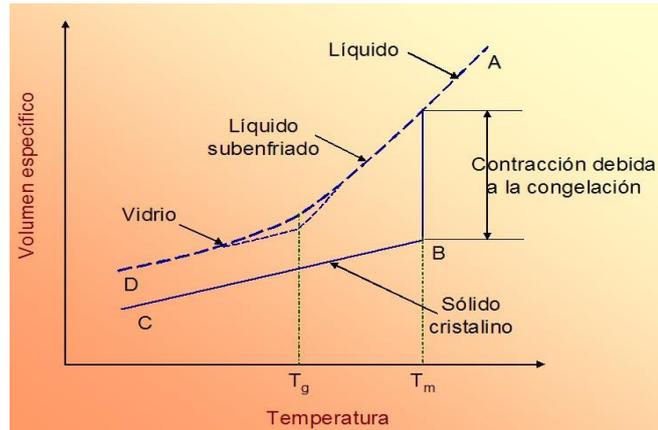


Figura 3.3. Solidificación de materiales cristalinos y vítreos⁵.

La diferencia principal entre la fusión y la transición vítrea se explica a continuación. Cuando se calienta un polímero semicristalino a velocidad constante, y se llega a su punto de fusión, la temperatura se mantiene constante durante el período de tiempo requerido para producir el cambio de fase de líquido a sólido y es necesario un aporte adicional de calor (calor latente) para poder romper la estructura fuertemente ligada de las zonas cristalinas. Sin embargo, cuando se llega a la transición vítrea, no se mantiene la temperatura, no existe calor latente asociado a la transición vítrea, sino que se produce un cambio en la capacidad calorífica. Es una temperatura en la cual el material pasa de tener un comportamiento dúctil a un comportamiento frágil debido a la restricción de movilidad.

3.4 Temperatura de degradación

Otra temperatura que también es muy importante conocer es la Temperatura de Degradación (T_z), ya que representa la temperatura a la que comienza el proceso irreversible de combustión del material.

Esta temperatura es decisiva para establecer el rango de temperaturas de uso y transformación de los diferentes tipos de materiales poliméricos⁶.

⁵ Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, M^a Dolores Salvador Moya, *Fundamentos de ciencia de los materiales*, Tomo I, Ed. UPV.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

3.5 Cristalinidad

Durante el proceso de enfriamiento de líquido a sólido se comentó anteriormente que se podían formar dos tipos de polímeros, los amorfos y los cristalinos. Los polímeros amorfos son aquellos en los que las cadenas no siguen ningún orden, mientras que los polímeros semicristalinos son aquellos en los que puede producirse un empaquetamiento de las cadenas. A medida que aumenta el grado de empaquetamiento mayor es la ordenación de las cadenas y, por tanto, mayor es la cristalinidad.

Aquellos polímeros de estructura más lineal, poco ramificados y sin grupos laterales que puedan romper la simetría de la cadena o impedir su compactación serán los de mayor grado de cristalinidad. Esto es debido a que las cadenas encontrarán menos impedimentos para su ordenación.

El grado de cristalización depende de la velocidad de enfriamiento. Así, para enfriamientos lentos se da más tiempo para que las cadenas se puedan ordenar y aumente el grado de cristalinidad. En todo caso, el grado de cristalinidad, generalmente nunca llega al 100%, ya que es prácticamente imposible que las cadenas sean completamente simétricas. Por tanto, siempre nos encontraremos con polímeros semicristalinos, que son polímeros donde en su estructura se pueden encontrar zonas amorfas, que son porciones donde las cadenas están orientadas al azar y zonas donde las moléculas presentan una orientación regular en cadenas bien definidas. En la **Figura 3.4** se muestra la estructura de un polímero semicristalino.

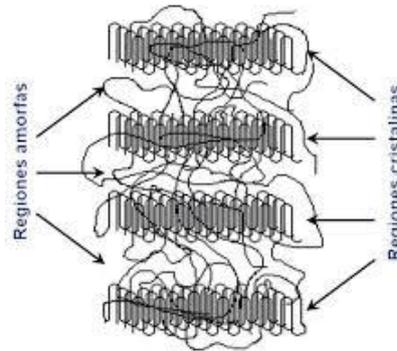


Figura 3.4. Estructura de polímeros semicristalinos.

El grado de cristalinidad afecta a las propiedades mecánicas del material porque a medida que éste aumenta también lo hace la rigidez y la resistencia. Además, se trata de un factor importante en la producción y fabricación de polímeros ya que afecta directamente a las tolerancias dimensionales. A mayor grado de cristalinidad, mayor empaquetamiento de las cadenas y, por tanto, mayor reducción del volumen específico. Por lo tanto, se debe tener un mayor control sobre las tolerancias dimensionales.

La fracción en volumen de fase cristalina puede evaluarse a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\text{Volumen Zona Cristalina}}{\text{Volumen Total}} \cdot 100 \quad (1)$$

3.6 Materiales de refuerzo

3.6.1 Aspectos generales

Para mejorar las propiedades mecánicas del PP es frecuente la adición de refuerzos de diferente naturaleza química. Algunos parámetros microestructurales de estos refuerzos tales como la geometría, porosidad, tamaño, distribución y proporción juegan un papel determinante en las propiedades del material compuesto resultante^{2, 10}.

Así por ejemplo, con independencia de la naturaleza del material de refuerzo, el módulo se incrementa al aumentar el área superficial de las partículas de refuerzo. El área superficial viene determinada por tres factores, que son el tamaño, la forma y la porosidad de las partículas⁴.

Cada factor afecta de una forma concreta, así:

- A menor tamaño de partícula, mayor área superficial.
- Cuanto más esférica es la partícula, mayor área superficial.
- A mayor porosidad de la partícula, mayor área superficial.

En el sector de automoción, los materiales basados en el PP empleados son el resultado de la combinación de diferentes constituyentes¹¹:

- Polipropileno de alto impacto, formado por polipropileno homopolímero, que se encarga de darle fluidez y rigidez y por etileno / propileno copolímero.
- Modificador de impacto, que suelen ser elastómeros basados en etileno y que junto con el etileno / propileno copolímero se encargan de darle resistencia al impacto, contracción del molde, capacidad de pintado y acabado superficial al compuesto.
- Aditivos de refuerzo como fibra de vidrio, talco o carbonato cálcico, que tienen la función de darle rigidez al compuesto.
- Aditivos, para aportar estabilidad y resistencia a la intemperie.
- Colorantes, para obtener los colores deseados en los compuestos.

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluís MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁴ N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, 1999, *Principle of Polymer Engineering*, Ed. Oxford Science Publications.

¹⁰ Derek Hull, 1987, *Materiales Compuestos*, Ed. Reverté.

¹¹ Satoru Moritomi, Tsuyoshi Watanabe, Susumu Kanzaki, *Polypropylen Compounds for Automotive Applications*, Sumitomo Kagaku, Vol. 2010-I, 1,5.

La proporción de cada constituyente puede variar según la aplicación. En este TFG se analiza el efecto de la naturaleza química del aditivo de refuerzo empleado, permaneciendo sin cambios el resto de componentes. Los aditivos de refuerzo empleados fueron fibras de vidrio, partículas de talco y de carbonato cálcico. Por ello, en lo que sigue se introduce una breve descripción de los mismos.

Existen dos geometrías que optimizan la efectividad de refuerzo medida como el cociente del área y el volumen (**Figura 3.5**). Son las geometrías de refuerzo más empleadas porque son las que maximizan la interacción refuerzo-matriz a través de la interfase.

Estas geometrías son aquellas que tienen muy pequeña o muy grande relación de aspecto ($a=l/d$). El primer caso corresponde a sistemas con $a \gg 1$, que es el caso de las fibras, que puede permitirnos si existe un ordenamiento regular y controlado la preparación de un material anisótropo (reforzamos en aquellas direcciones en las que los requerimientos mecánicos son mayores). El segundo caso corresponde a sistemas en los que $a \ll 1$, que es el caso de plaquetas⁴.

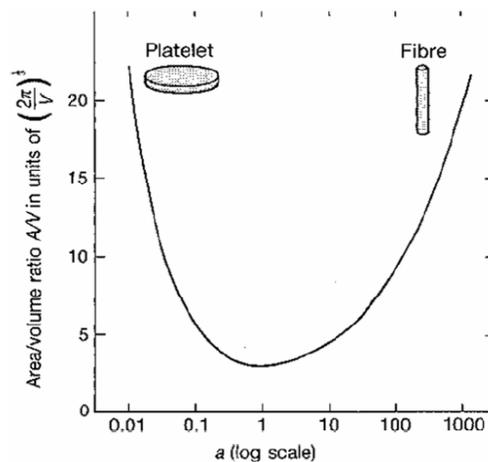


Figura 3.5. Relación A/V versus la relación de aspecto para refuerzos cilíndrico⁴.

3.6.2 Fibra de vidrio

Obtención y tipos:

La fibra de vidrio es un material de bajo coste pero de alta calidad empleado de manera habitual como refuerzo de polímeros. Debido a su elevada capacidad de alargamiento a la rotura, su elasticidad y relativamente bajo coste, es el refuerzo de naturaleza fibrosa más empleado en el sector de materiales compuestos.

⁴ N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, 1999, *Principle of Polymer Engineering*, Ed. Oxford Science Publications.

Las fibras de vidrio se fabrican a partir de una masa de vidrio fundida a temperaturas entre 1200°C y 1500°C. El vidrio viscoso cae a través de una placa de platino perforada. El vidrio fluye por gravedad, obteniéndose unos filamentos que se estiran mecánicamente a medida que el vidrio sale por los orificios. Las fibras de vidrio se enrollan en unos tambores a velocidades de varios miles de metros por minuto. El diámetro de la fibra se obtiene ajustando la altura del vidrio en el tanque, la viscosidad del vidrio, que depende de la composición y la temperatura, el diámetro de los orificios y la velocidad de enrollamiento. El diámetro de las fibras de vidrio normalmente está entre 8 y 15 μm , siendo con frecuencia 11 μm ¹⁰.

Posteriormente los filamentos de vidrio son enfriados, e impregnados con una disolución acuosa que contiene un agente de acoplamiento, generalmente silanos. Un agente de acoplamiento, generalmente es una molécula bifuncional elegida en orden a favorecer el acoplamiento entre la fibra y la matriz. Además protege a las fibras de vidrio de daños mecánicos, que pueden experimentar las fibras durante el procesado. Los filamentos de fibras de vidrio, en forma de hilos, mechas, tejidos o multiaxiales, se emplean como aditivos de refuerzo para la fabricación de materiales compuestos, tanto junto matrices termoestables como termoplásticas

Existen diferentes fibras de vidrio, dependiendo de la composición de los vidrios naturales empleados para producir las fibras. En todas ellas el componente mayoritario es SiO_2 , que se combina con otros óxidos metálicos en diferentes proporciones. Dependiendo de la composición se establece la clasificación de las fibras que se recoge en la **Tabla 3.1**.

En función de la naturaleza y proporción de los óxidos metálicos, se obtiene un vidrio apropiado para unas aplicaciones o para otras. Así, la fibra de vidrio:

- Tipo E (E de eléctrico): es el tipo de fibra más empleado, porque se estira bien y tiene buenas propiedades de resistencia, rigidez, eléctricas y de desgaste.
- Tipo S (S de resistencia): se caracteriza porque tiene muy buenas prestaciones mecánicas, demandadas por ejemplo en automoción y aviación espacial.
- Tipo D (D de dieléctrico): su principal característica es su excelente poder dieléctrico, de ello su aplicación en radares, ventanas electromagnéticas.
- Tipo C (C de corrosión): se caracteriza por su alta resistencia a agentes químicos.

Además de los tipos comentados anteriormente, también podemos encontrar otros tipos como el A, B, ERC, I, L, X y AR, cada uno con unas propiedades diferentes, para satisfacer las necesidades¹².

¹⁰ Derek Hull, 1987, *Materiales Compuestos*, Ed. Reverté.

¹² M. Olivares Santiago, C. Galán Marín, J. Roa Fernández, *LOS COMPOSITOS: CARACTERÍSTICAS y APLICACIONES EN LA EDIFICACIÓN*, Informes de la construcción 605-1, 51, 52.

Tabla 3.1. Composición (%) química de algunas fibras de vidrio.

	Vidrio E	Vidrio C	Vidrio S	Vidrio D
SiO ₂	52.4	64.4	64.4	73 - 74
Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	14.14	4.1	25	0
CaO	17.02	13.41	0	0
MgO	4.6	3.3	10.3	0
Na ₂ O, K ₂ O	0.8	9.6	0.3	0
B ₂ O ₃	10.06	4.7	0	22 - 23
BaO	0	0.9	0	0

Estructura química

La resistencia y el módulo elástico de las fibras de vidrio están determinados por la estructura tridimensional de los óxidos constituyentes. La **Figura 3.6** muestra una representación bidimensional de la red tridimensional de unidades poliédricas enlazadas en un vidrio estándar. Cada poliedro es una combinación de átomos de oxígeno alrededor de un átomo de silicio (**Figura 3.7**), uniéndose entre sí a través de fuertes enlaces covalentes. El resto de iones metálicos forman enlaces iónicos con los átomos de oxígeno y no están unidos directamente a la red. La estructura de la red y la fuerza de los enlaces individuales cambian con la naturaleza de los óxidos metálicos que constituyen el vidrio, pudiéndose fabricar por tanto, fibras de vidrio con diferentes propiedades físicas y químicas, tal como se comentó previamente.

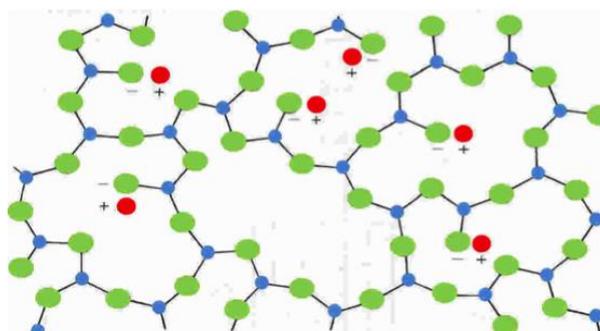


Figura 3.6. Proyección en el plano de la estructura química tridimensional de las fibras de vidrio. En color azul, se representan los átomos de silicio, en color verde encontramos los átomos de oxígeno y en color rojo los iones metálicos¹³.

¹³ [<http://www.tech.plym.ac.uk/sme/mats324/mats324c1%20fibres.htm>].

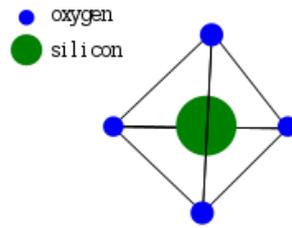


Figura 3.7. Detalle de la estructura tetraédrica del Silicio.

Propiedades

La fibra de vidrio se utiliza como refuerzo debido a las propiedades que posee:

- Excelente resistencia mecánica específica
- Resistencia a la humedad
- Resistencia al ataque de agentes químicos
- Buenas propiedades como aislante térmico
- Débil conductividad térmica
- Buena estabilidad dimensional y propiedades isotrópicas.
- Bajo alargamiento

Además es importante recalcar que las fibras de vidrio tienden a orientarse en la dirección del flujo durante el moldeo del composite. Esto ocurre especialmente cuando las fibras son cortas.

Usos y aplicaciones

Hoy en día, el refuerzo de fibra de vidrio se utiliza en una gran variedad de sectores. A continuación se mencionan algunos de ellos:

- Construcción: tejidos para decoración en locales públicos o aislante térmico, eléctrico y acústico.
- Deportes: formando parte de composites para la elaboración de esquís, canoas, pértigas, arcos, tablas de surf, palos de hockey....
- Automoción: formando parte de composites para partes de carrocerías como parachoques (**Figura 3.8**), mobiliario interno, piezas estructurales,... También se emplea para el procesado de depósitos para combustibles (**Figura 3.9**). Para este tipo de uso debido a las buenas propiedades como aislante térmico y a la resistencia al ataque de agentes químicos este tipo de materiales son muy idóneos.
- Usos industriales: formando parte de composites para la fabricación de tanques, depósitos, plataformas,....



Figura 3.8. Componente (parachoques) del sector de la automoción reforzado con composite de fibra de vidrio como material de refuerzo.



Figura 3.9. Cubierta de un tanque de gasolina empleado en el sector de la automoción, concretamente en una motocicleta.

3.6.3 Talco

Obtención y tipos

El talco es un mineral de la clase de los silicatos y dentro de ellos, de la clase filosilicatos. Se clasifica como mineral arcilloso ya que en la escala de Mohs, se toma como patrón de la menor dureza posible, asignándole convencionalmente el valor 1.

Existen distintas formas de talco, el laminado y muy blanco es el propio talco, el sólido y puro denominado esteatita y la variedad más impura llamada piedra de jabón.

El talco suele aparecer en yacimientos de forma masiva (forma también llamada esteatita o saponita) y pocas veces en cristales bien formados. Se forma por metamorfismo de silicatos de magnesio como olivinos, piroxenos o anfíboles.

Actualmente, en España los principales yacimientos se encuentran en Puebla de Lillo (León), Lucar, Somontín y Tíjola (Almería), Serranía de Ronda, Mijas, Ojén, Benahavís, Marbella, Fuengirola (Málaga), La Bajol y Massanet de Cabrenys (Gerona)¹⁴.

¹⁴ <http://www.uned.es/cristamine/fichas/talco/talco.htm>.

Estructura química.

La fórmula empírica del talco es: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

La **Figura 3.10** muestra la estructura del talco.

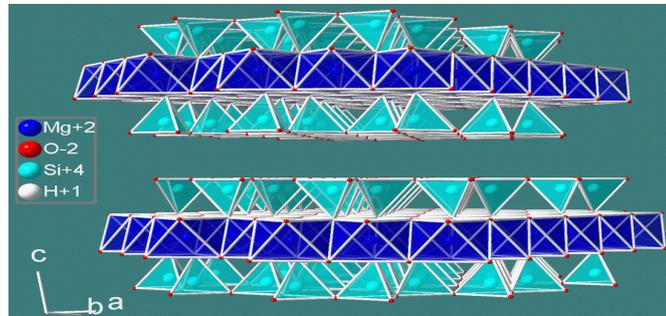


Figura 3.10. Estructura del talco.

La composición típica es 31.7% MgO, 63.5% SiO₂, 4.8% H₂O.

Su peso molecular teórico es de 379.17g/mol.

Las impurezas más comunes son CaO (hasta 8%) y Al₂O₃ (hasta 6%). También impurezas de hierro, entre 0.6% y 0.7% Fe₂O₃, son usuales.

Propiedades

El talco presenta una estructura laminar, es decir, pequeña relación aspecto a , $a=l/d$, lo cual implica una alta efectividad del refuerzo.

Además es importante recalcar que las láminas de talco tienden a orientarse en la dirección del flujo durante el moldeo del composite.

Efectos

Los efectos que tiene el refuerzo de talco sobre el composite son:

- Aumento de la rigidez y temperatura de distorsión térmica.
- Un aumento considerable de la resistencia si se reduce el tamaño de partícula.
- Reducción de contracción del molde, que es útil para tener mayor control sobre las tolerancias dimensionales y geométricas.
- No se observan aparentemente efectos sobre la temperatura de fusión.

- Actúa como agente nucleante en los polímeros cristalinos. La temperatura de cristalización aumenta con la concentración de talco¹⁵.

Usos y aplicaciones

Actualmente el talco se emplea como refuerzo del polipropileno en los interiores de vehículos, ya que le aporta una mayor estabilidad dimensional y mayor rigidez, además de una reducción importante de los costes. Sin embargo, no se emplea en piezas exteriores de vehículos ya que provoca una reducción de la resistencia al impacto y en caso de tracción se disminuyen las tensiones máximas y de rotura.

3.6.4 Carbonato cálcico

Obtención y tipos

Se trata de un compuesto ternario, que entra dentro de la categoría de las oxosales. Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, siendo el componente principal en las rocas, en las conchas y en los esqueletos de muchos organismos, como moluscos o corales.

Podemos encontrar carbonato cálcico de dos tipos:

- Los derivados directamente del mineral, de aproximadamente 10 micrómetros, no imparten prácticamente refuerzo pero sin embargo, son muy baratos. Se halla muy esparcido en la naturaleza y en consecuencia tiene varios grados de pureza y diferentes formas. En estado cristalino es dimorfo y cuando es espato calizo cristaliza en forma de romboedros, pero en cambio, cuando es aragonita forma prismas rómbicos. Cuando su estructura es granujienta, cristalina, es mármol y finalmente, cuando es amorfo, cristalino poco marcado o compacto, se le denomina caliza o piedra calcárea.
- Los derivados sintéticamente por reacción química, los cuales tienen un tamaño aproximado de 0.5 micrómetros, sí que imparten mayor refuerzo, pero por contra son más caros.

Estructura química

Se trata de un compuesto químico, cuya fórmula es CaCO_3 .

En la **Figura 3.11** se muestra como es su estructura molecular. En un tamaño más pequeño se pueden observar los átomos de carbono. En blanco los átomos de oxígeno y finalmente en negro pero con un tamaño mayor, se pueden ver los átomos de calcio.

¹⁵ J.I. Velasco, J.A. de Saja, A.B. Martínez, 1993, *Comportamiento a la fractura de mezclas de pp y talco*, ANALES DE MECANICA DE LA FRACTURA, Vol. 10, 174 - 180.

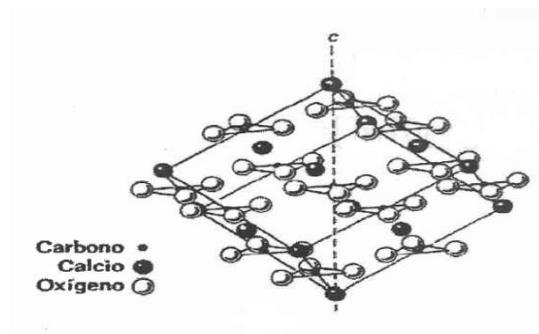


Figura 3.11. Estructura del carbonato cálcico.

Propiedades

El carbonato cálcico, se caracteriza por las siguientes propiedades:

- Alta pureza, lo que deja de lado cualquier efecto catalítico adverso en el envejecimiento de los polímeros.
- Alto grado de blancura.
- Bajo índice de refracción, permitiendo tonos pastel y blancos.
- Buena dispersabilidad.
- Baja abrasividad, mejorando el tiempo de vida de las máquinas y equipos.
- Bajo coste.

Efectos

Al aumentar la concentración de carbonato cálcico precipitado se logra:

- Un aumento de módulo.
- Un aumento de dureza.
- Una disminución en la tensión, en la elongación y en la resistencia al desgarre.

Usos y aplicaciones

En términos generales, se utiliza como carga para papel, en la industria química básica, en la de pinturas y adhesivos, en la del vidrio, cerámica, para cosmética y en la industria farmacéutica entre otras.

Centrándonos en nuestro ámbito, se utiliza como carga para plásticos porque aporta una mejora a la velocidad de extrusión y unas mejoras en las propiedades mecánicas del composite, tal y cómo habíamos comentado anteriormente en los efectos del refuerzo.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este TFG se recoge un análisis de la morfología, y de las propiedades térmicas y mecánicas de composites susceptibles de ser usados en el sector de automoción. Las técnicas experimentales empleadas en el análisis de nuestros composites fueron: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis dinámomecánico (DMA). A continuación se recoge una breve descripción de las técnicas empleadas.

4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscope*, fue inventado en 1937 por Manfred von Ardenne. Este equipo de medida utiliza un haz de electrones para realizar el análisis de las muestras. En la **Figura 4.1** se muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido empleado.



Figura 4.1. Microscopio electrónico de barrido (JEOL MODELO: JSM6300).

El primer paso para realizar el análisis es acondicionar las muestras. En la mayoría de casos, los microscopios electrónicos de barrido solo requieren que las muestras sean conductoras y para ello éstas suelen ser recubiertas con una capa delgada de metal o de carbono para aportarles el carácter conductor requerido.

Una vez preparadas las muestras, se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre ellas. Estos electrones han sido acelerados para aprovechar su comportamiento ondulatorio y esta aceleración se lleva a cabo en la columna del microscopio mediante diferencias de potencial desde 1000 hasta 30000 voltios. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida sobre la muestra un haz de electrones lo más pequeño

posible, para así tener mejor resolución. El haz de electrones realiza el barrido de la muestra siguiendo una trayectoria de líneas paralelas¹⁶.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal de un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. En la **Figura 4.2** se muestra un esquema del proceso empleado en los microscopios electrónicos de barrido.

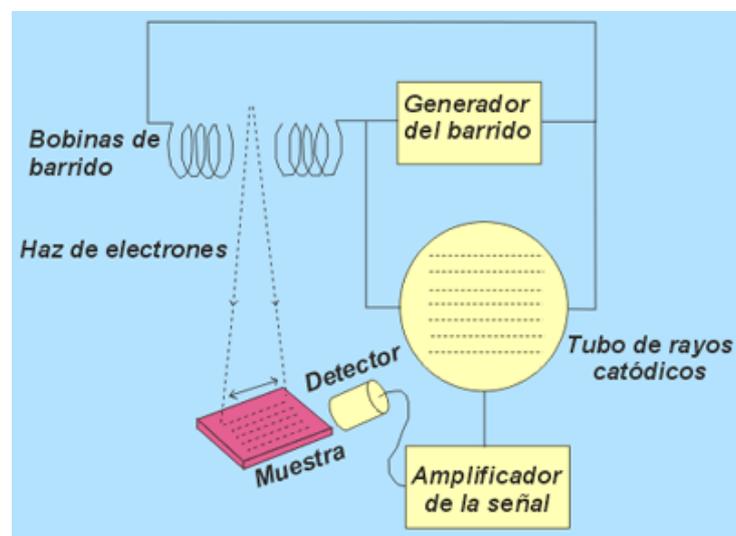


Figura 4.2. Esquema del proceso empleado en los microscopios electrónicos de barrido.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra se producen una gran variedad de formas de radiación, pero hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios son de baja energía (decenas de eV) y resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Mediante este tipo de electrones se obtiene una imagen de apariencia tridimensional, como la que se muestra en la **Figura 4.3**.

¹⁶ Goerg Hannes Michler, 2008, *Electron Microscopy of Polymers*, Libros electrónicos springer UPV.

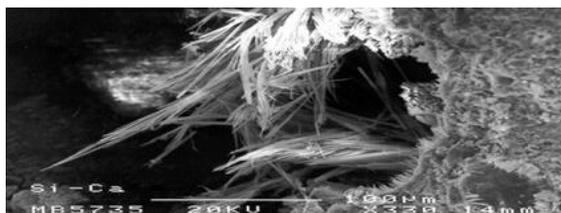


Figura 4.3. Apariencia de los resultados de SEM mediante electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados, son los que colisionan con los átomos de la muestra y son reflejados. La intensidad de emisión de éstos depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, ya que los átomos más pesados producen mayor cantidad de este tipo de electrones. En la **Figura 4.4** se muestra una imagen originada por este tipo de electrones, donde se revelan diferencias de composición química por diferencias de contraste.

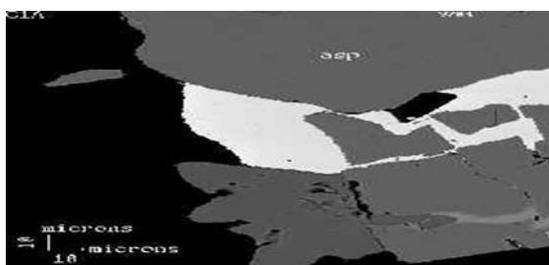


Figura 4.4. Apariencia de los resultados de SEM mediante electrones retrodispersionados.

Además, también se puede adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden los electrones de la muestra y posteriormente hacer un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas.

Este equipo de medida presenta una serie de ventajas, que son su gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra y su alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación.

4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica de medida presenta una gran versatilidad, lo que provoca que sea el método de análisis térmico más empleado en la actualidad. Son muchos aspectos los que cubre, ya sea tanto cualitativamente como cuantitativamente⁶.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

El calorímetro diferencial de barrido se encarga de medir el flujo de calor de una muestra en función de una referencia, calentando o enfriando la muestra siguiendo una rampa lineal o modulada.

Mide transiciones endotérmicas, que son aquellas en la que el calor fluye en la muestra como la fusión o la transición vítrea y transiciones exotérmicas que son aquellas en las que el calor fluye fuera de la muestra como la cristalización, el curado o la oxidación.

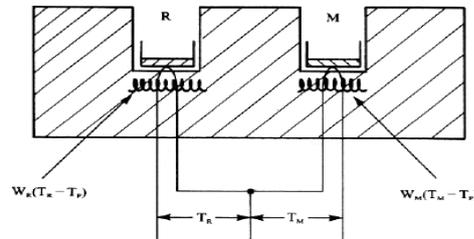


Figura 4.5. Representación esquemática del DSC¹⁷.

En la **Figura 4.5** se muestra un esquema del procedimiento empleado por el DSC para la medida del flujo de calor de la muestra. Se puede observar que se dispone de dos células de medida, una para la muestra (M) y otra para el material de referencia (R). Ambas células se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen a la misma temperatura, la programada T_P , gracias a que están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura y unas resistencias de calentamiento independientes⁶.

El DSC se encarga de medir el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente y de medir las temperaturas instantáneas de cada una de las células (T_R y T_M) y compararlas continuamente con el valor programado T_P .

El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada:

$$E_{\text{muestra}} = W_{\text{muestra}} \cdot (T_M - T_P) \quad (2)$$

$$E_{\text{referencia}} = W_{\text{referencia}} \cdot (T_R - T_P) \quad (3)$$

donde E_{muestra} y $E_{\text{referencia}}$ con las energías eléctricas suministradas por las resistencias y W_{muestra} y $W_{\text{referencia}}$ son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y la capacidad calorífica.

Cuando en la muestra se produce una transición térmica donde se libera o se absorbe calor, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

¹⁷ Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda T., Serraosa, J.M., 1993, *Introducción a la ciencia de materiales*, Ed. C.S.I.C.

proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. Por tanto, la diferencia de energía entre la muestra y la referencia, requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura o en función del tiempo a temperatura constante. Esta representación se llama termograma.

El termograma es, por tanto, un registro 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. En la **Figura 4.6** se muestra la imagen de un termograma típico obtenido en DSC.

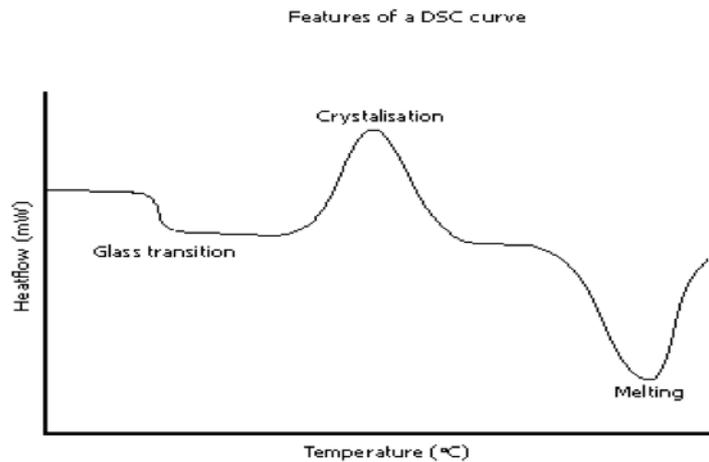


Figura 4.6. Termograma típico de DSC.

En el termograma de la **Figura 4.6** se aprecian tres procesos importantes, la transición vítrea, la fusión y la cristalización.

Transición vítrea:

Se trata de un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético, es decir, que depende del tiempo y, por lo tanto, la historia térmica del material es importante. En esas región-se producen cambios rápidos e importantes en las propiedades del material, debido al paso desde una condición viscosa a una condición rígida y relativamente frágil y viceversa. Algunas de las propiedades que se ven afectadas por la transición vítrea son:

- Volumen específico: Incrementa
- Módulo de Young: Decrece
- Coeficiente de expansión térmica: Incrementa
- Capacidad calorífica: Incrementa
- Entalpía: Incrementa
- Entropía: Incrementa

El cambio de capacidad calorífica en la transición vítrea es una medida de la cantidad de fase amorfa de la muestra, ya que a mayor flujo de calor, mayor capacidad calorífica del polímero debido a que éste ha sufrido la transición vítrea, y ésta se evalúa mediante ese cambio.

La transición vítrea está influenciada por una serie de parámetros como la velocidad de calentamiento, el contenido cristalino, el peso molecular, los plastificantes, los rellenos, las cadenas laterales o las cadenas principales.

Cristalización:

Es un proceso por el cual una estructura sólida amorfa (cristalización fría en calentamiento) o una estructura líquida (enfriamiento) se convierte en una estructura sólida más organizada. Es un proceso que consta de dos etapas, que son la nucleación y el crecimiento.

Para la cristalización, hay dos opciones que son:

- Enfriamiento lento desde la fusión: proporciona más tiempo a las cadenas para ordenarse y cristalizar, lo cual provoca una mayor cristalización y que en el proceso de fusión posterior, se observe un pico mayor, ya que hay que fundir más estructura cristalina.
- Enfriamiento rápido desde la fusión: proporciona menos tiempo a las cadenas para orientarse y cristalizar, lo que hará que se observe menos porcentaje de cristalización y el pico de fusión posterior sea menor.

Cuando los polímeros cristalizan, desprenden calor por tratarse de un proceso exótermico y este hecho provoca que el calefactor correspondiente a la cápsula de la muestra no tenga que aportar más calor para hacer que la temperatura aumente. Este aumento de calor puede verse como un pico hacia arriba en el termograma mostrado en la **Figura 4.6**.

Fusión:

Es un proceso por el cual una estructura cristalina se convierte en una estructura amorfa tipo líquido y se produce cuando alcanza la temperatura de fusión, donde las cadenas dejan de estar ordenadas para pasar a un estado desordenado y moverse libremente. Para llegar a ese punto, los cristales poliméricos deben absorber calor y para ello, el calefactor que está debajo de la muestra, debe aportar calor a la muestra para fundir los cristales y que la temperatura ascienda de la misma forma que lo hace la de referencia. El calor extra que se aporta durante la fusión se representa con un pico hacia abajo en el termograma que ha mostrado en la **Figura 4.6**.

La temperatura de fusión se da en el mínimo del pico y la entalpía de fusión se evalúa con el área del pico. Además, el área del pico está relacionada directamente con el grado de

cristalinidad del polímero, ya que conociendo el calor necesario para fundir el material si fuese 100% cristalino se puede obtener su grado de cristalinidad².

Durante el barrido de temperaturas, la fusión, la transición vítrea y la cristalización provocan cambios en las señales que puede mostrar el calorímetro y la consecuente modificación de la línea base para formar picos exotérmicos o endotérmicos. Las señales que se muestran son el tiempo, la temperatura y el flujo de calor.

La señal del flujo de calor es de especial interés analizarla, ya que, considerando que la pérdida de masa es cero y el trabajo nulo, se obtiene una señal para la muestra y otra para la referencia.

La señal del flujo de calor de la muestra es:

$$\frac{\delta q}{dt} = C_{\text{muestra}} \cdot \frac{dT}{dt} + \frac{dh}{dt} \quad (4)$$

El primer término corresponde al flujo de calor dependiente de la muestra y de la cápsula y el segundo término, si es mayor que 0 corresponde al flujo de calor producido por una transformación endotérmica y si es menor que 0 a una transformación exotérmica, pero en ambos casos se trata de una respuesta dependiente del tiempo.

La señal del flujo de calor de la referencia es:

$$\frac{\delta q}{dt} = C_{\text{referencia}} \cdot \frac{dT}{dt} + 0 \quad (5)$$

Al igual que en el caso anterior, el primer término corresponde al flujo de calor dependiente de R y de la cápsula pero no tenemos respuesta dependiente del tiempo, ya que no muestra transformación térmica en el intervalo de temperatura analizado.

Por tanto, la diferencia de energía térmica, que sirve para representar el termograma, se intercambia a través de la resistencia térmica R entre el horno y cada cápsula, queda finalmente de la siguiente forma:

$$\frac{\delta q}{dt} = \frac{(T_M - T_R)}{R} \quad (6)$$

donde T_M es la temperatura de la muestra y T_R de la referencia.

Calorimetría diferencial de barrido estándar (DSC) frente Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)

Tal y como se comentó al principio de este apartado, el calorímetro diferencial de barrido puede calentar o enfriar la muestra siguiendo una rampa lineal o modulada. Si se sigue el cambio de temperatura lineal, se trata de DSC mientras que si se sigue el cambio de temperatura modulado, se trata del MDSC.

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluís MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

Esta diferencia en la forma de la variación de la temperatura provoca que en el ensayo de DSC se sigan las expresiones:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (7)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Mientras que en cambio, en el ensayo de MDSC se utilizan las siguientes expresiones:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta + A \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (10)$$

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f = \frac{2 \cdot \pi}{P} \quad (11)$$

donde, el término β representa la velocidad de barrido promedio, el término A la amplitud de modulación y el término P el período de modulación. Los valores típicos tomados en los ensayos de MDSC son:

- Velocidad de calentamiento: 0-5°C/min.
- Amplitud de modulación: $\pm 1^\circ\text{C}$.
- Período de modulación: 60 segundos.

Otra diferencia entre ambos métodos reside en la forma de analizar el flujo de calor. Por DSC solo se puede medir el flujo de calor total mientras que en cambio, por MDSC, éste se puede desglosar en la componente dependiente de la capacidad calorífica y la componente dependiente del componente cinético

La siguiente expresión muestra los componentes del flujo de calor, donde el primer término del sumando es el dependiente de la capacidad calorífica y el segundo término el dependiente de los componentes cinéticos.

$$\frac{\delta q}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (12)$$

La parte que depende de la capacidad calorífica, también lo es de la velocidad de barrido, y es lo que se conoce señal reversible. Por otro lado, la parte que depende del componente cinético, ya que es dependiente del tiempo es lo que se conoce como señal no reversible.

El MDSC presenta una serie de ventajas respecto al DSC como:

- Aumento de sensibilidad: es apropiado para detectar temperaturas de transición vítreas que no están bien definidas y con el método DSC no se aprecian.
- Aumento de la resolución sin pérdida de la sensibilidad: y se puede hacer gracias a que el ensayo MDSC tiene dos velocidades de calentamiento, que son la media y la instantánea, mientras en el DSC solo tiene una.

- Posibilidad de separar eventos térmicos complejos y transiciones en su capacidad calorífica y sus componentes cinéticos.
- Posibilidad de medir cambios de capacidad calorífica durante reacciones y bajo condiciones isoterma.
- Aporta una mejor interpretación del proceso de cristalización y estructura cristalina en polímeros semicristalinos.

Pero aunque las ventajas son amplias e importantes, presenta un inconveniente que es que el registro de datos es más lento y, por tanto, los ensayos tardan más en realizarse. Por ello, los ensayos de MDSC se dejan para cuando no se pueden apreciar bien los resultados en DSC o cuando se quiere realizar una caracterización muy concreta del polímero.

Fuentes de error

Independientemente del método empleado, se pueden dar una serie de factores que pueden inducir a error en los resultados. Las principales fuentes de error son:

- Calibración: en todo momento los pocillos y el equipo de medida debe estar bien calibrado.
- Contaminación: tanto la muestra de referencia como la muestra a medir, deben estar completamente limpias porque pueden inducir a cálculos erróneos.
- Residuos de solventes o humedad: ya que modificarían los resultados o darían picos de fusión extraños.
- Preparación de la muestra: siempre deben tener aproximadamente la misma forma y masa, pero en este caso se entrará en más detalle posteriormente.
- Retraso térmico: que puede ser debido a la velocidad de calentamiento o a la masa. En el caso de la velocidad de calentamiento, su efecto en la temperatura de fusión es que va retrasándola y en la masa ocurre un caso similar, ya que cuando mayor es la masa, más se retrasa la temperatura de fusión.

4.3 Análisis dinamomecánico (DMA)

Se trata de una técnica que refleja el comportamiento mecánico del material en función de la temperatura y por tanto, se puede usar de forma complementaria a otras técnicas de análisis térmico, como puede ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC) ¹⁸.

¹⁸ I. Carrascal, J. A. Casado, J. A. Polanco y F. Gutiérrez-Solana, (2008), *APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DINAMO-MECÁNICO A LA DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES CRÍTICAS EN FATIGA DE MATERIALES POLIMÉRICOS*, Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol. 1, 398 – 399.

Esta técnica es muy útil ya que permite la evaluación de características mecánicas en polímeros. Así, se utiliza para medir las propiedades mecánicas y viscoelásticas de los materiales en función de la temperatura, el tiempo y la frecuencia cuando estos materiales están sometidos a un esfuerzo constante.

Este tipo de análisis presenta una gran variedad de aplicaciones como:

- Ciencia básica, para la caracterización de materiales o determinación de módulos.
- Ciencia aplicada, para la optimización de ciertos materiales.
- Desarrollo de nuevos productos con propiedades más específicas.
- Control y desarrollo de procesos.
- Control de calidad de los materiales.

Los polímeros, durante su ciclo de vida se pueden encontrar en dos estados:

- En estado líquido, por ejemplo durante su transformación mediante extrusión o inyección.
- En estado sólido, que es cuando ya está fabricado y puede haber quedado en estado amorfo o en estado semicristalino.

Independientemente del estado en que se encuentren, los polímeros están expuestos a todo tipo de esfuerzos mecánicos que implican cambios sobre su estructura, ya sea en estado líquido porque sufren esfuerzos de cizalla o en estado sólido porque pueden sufrir esfuerzos de torsión, flexión o compresión, entre otros esfuerzos. Por tanto, es necesario analizar cada estado y ver qué tipo de leyes cumple para poder determinar con exactitud el comportamiento mecánico del polímero.

En estado líquido, se debe cumplir la Ley de Newton, que relaciona la fuerza realizada sobre el líquido con la velocidad en la que se deforma. En estos casos, una vez cesa el esfuerzo, el líquido no recupera su estado original, ya que la energía mecánica suministrada se ha disipado en forma de calor, debido a los choques. Por tanto, estamos hablando de fluidos newtonianos. En este estado, los polímeros no presentan estabilidad dimensional, tienen viscosidad finita, son fácilmente deformables y no poseen orden molecular de largo alcance.

En estado sólido, cuando los polímeros están sometidos a un esfuerzo, cumplen la Ley de Hooke, que expone que la deformación es proporcional a la fuerza mediante la expresión:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L} = \frac{F}{A \cdot E} \quad (13)$$

En este caso, el sólido recupera su forma original una vez ha cesado el esfuerzo. Por tanto, se trata de sólido hookeanos, es decir, perfectamente elásticos. En este estado, los polímeros poseen una serie de propiedades, que son: estabilidad dimensional, gran resistencia a la deformación y su viscosidad tiende a infinito. Aunque estén en estado sólido, se pueden encontrar dos tipos de polímeros, que son los cristalinos, que poseen una estructura regular de largo alcance y los amorfos, que no poseen una estructura regular de

largo alcance y esto se debe al estado desordenado de la materia condensada y se puede observar en líquidos subenfriados. Por tanto, se puede llegar a la conclusión que el comportamiento viscoelástico se encuentra tanto en polímeros en estado sólido, en polímeros fundidos, disoluciones y dispersiones.

El módulo de un material viscoelástico E^* se puede descomponer en:

- Una componente elástica E' , denominada módulo de almacenamiento, que aporta una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable.
- Una componente E'' , componente viscosa, que es el módulo de pérdidas y se relaciona con la energía disipada por el material en forma de calor originado por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación y no puede recuperarse.

Aunque se pueden determinar ambos componentes del módulo complejo $E^* = E' + iE''$, en nuestros análisis únicamente nos hemos centrado en el módulo de almacenamiento (E'), relacionado directamente con la rigidez. Este análisis también es sensible a multitud de parámetros estructurales que caracterizan a los polímeros, como pueden ser el peso molecular, la cristalinidad o el porcentaje de entrecruzante.

El análisis dinamo-mecánico permite realizar estudios en un amplio rango de frecuencias. Esto resulta de interés ya que cuanto mayor es la frecuencia, mayor es el módulo elástico E' y la temperatura de transición vítrea se desplaza hacia temperaturas mayores. Además, durante la transición vítrea, la diferencia entre distintas frecuencias es mucho más acusada.

En nuestro TFG el equipo utilizado ha sido el DMA Q-800 de TA Instruments. En la **Figura 4.7** se muestra una imagen del equipo de medida y en la **Figura 4.8** un esquema de las diferentes partes fundamentales de que consta:

- Un motor magnético, que asegura en todo momento un control preciso de la fuerza aplicada.
- Un sistema de desplazamiento del vástago central, que está propulsado por aire. Así, de esa forma, se evita el contacto físico y genera un movimiento del vástago sin fricción, lo cual aporta una mayor sensibilidad al equipo de medida.
- Un sensor óptico para la medida de la deformación.
- Un horno con sensor de control de la temperatura.



Figura 4.7. Equipo de medida empleado en el análisis de DMA.

En la **Figura 4.8**, en color rojo, se puede observar el horno. En su interior se pueden ver las abrazaderas de la muestra, que son de bajo peso y alta rigidez. Debajo del horno, se pueden observar las entradas de aire para propulsar el vástago y en color negro aparece el sensor óptico. Finalmente, en la parte inferior de la imagen, se encuentra el motor de accionamiento.

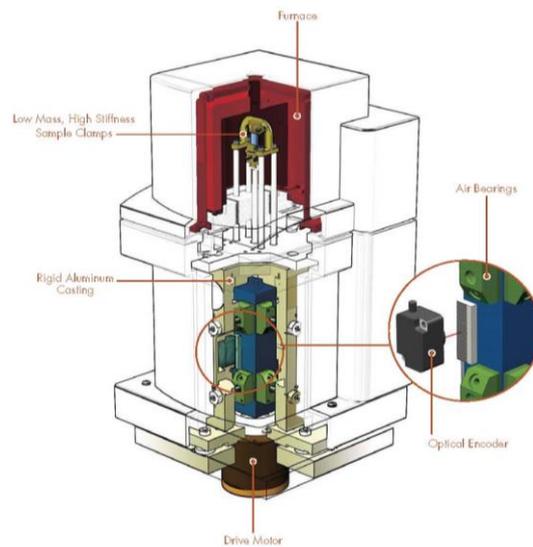


Figura 4.8. Esquema de las partes del equipo empleado en el análisis de DMA.

Mediante el equipo de medida, se pueden realizar gran variedad de ensayos tal y como se muestra en la **Figura 4.9**. Los diferentes tipos de ensayos que se pueden realizar vienen dados en función del tipo de muestra y de sus características. Estos ensayos son:

- Compresión: para muestras blandas
- Tensión: se utiliza en films o fibras y se requiere una pretensión de la muestra para asegurar el contacto continuo.

- Cizalla: es indicada para geles, adhesivos y materiales de alta viscosidad.
- Torsión.
- Flexión en voladizo.
- Flexión en viga biempotrada: para muestras rígidas de hasta 100 mm de longitud, pero recomendado para muestras que deforman fuertemente en flexión en 3 puntos, como los termoplásticos. Así se evitan efectos de bamboleo.
- Flexión en 3 puntos: para muestras rígidas de hasta 100 mm de longitud.

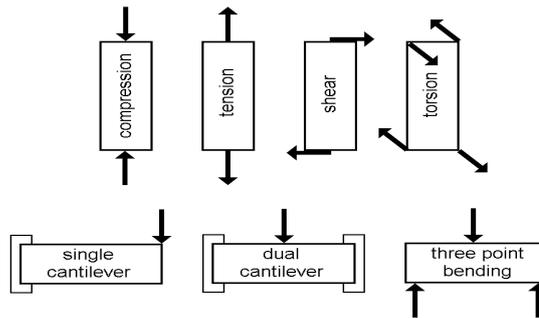


Figura 4.9. Diferentes ensayos que se pueden realizar mediante el equipo DMA Q-800.

Para realizar los diferentes tipos de ensayos se emplean diferentes tipos de mordazas. Algunas de ellas se muestran en la **Figura 4.10**.



Figura 4.10. Diferentes tipos de mordazas del equipo DMA Q-800.

Todos los equipos tienen una serie de propiedades que el fabricante debe especificar, como la fuerza máxima, la mínima, el rango de frecuencia. En la **Tabla 4.1** se muestran las propiedades que tiene el equipo de medida empleado en el TFG.

Tabla 4.1. Características del equipo de medida.

Fuerza máxima	18 N	Sensibilidad de tangente	0.0001
Fuerza mínima	0.0001 N	Resolución de tangente	0.00001
Resolución de fuerza	0.00001 N	Rango de temperatura	-150 °C a 600 °C
Resolución de deformación	1 nm	Rango de deformación dinámica	±0.5 a 10000 μm
Rango de módulo	$10^3 \cdot 10^{12}$ Pa.	Ritmo de calentamiento	0.1 a 20 °C/min
Precisión de módulo	± 1%	Ritmo de enfriamiento	0.1 a 20 °C/min
Rango de frecuencia	0.01 a 200 Hz	Estabilidad isotérmica	±0.1 °C

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Cuando se trabaja con materiales compuestos, como ya se comentó en la introducción, existen parámetros microestructurales que son determinantes de las propiedades físicas de los mismos. Por este motivo, en orden a analizar la distribución/dispersión de los aditivos de refuerzo (fibras de vidrio, talco y carbonato cálcico) en la matriz polimérica de PPI, se analizaron las muestras bajo un microscopio electrónico. Este microscopio permite obtener imágenes con alta resolución, permitiendo llevar a cabo un análisis visual de la distribución y dispersión de los aditivos de refuerzo en la matriz polimérica.

Se observaron bajo el microscopio diferentes fragmentos de cada una de los composites con objeto de verificar la homogeneidad de los mismos. En la **Figura 5.1** se muestran las micrografías de SEM obtenidas para las muestras con un 30% de fibras de vidrio y talco, y para la muestra con un 40% de carbonato cálcico.

La imagen de la **Figura 5.1a** corresponde a la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio. En esta imagen se observan zonas de contraste más claras asociadas a las fibras de vidrio. Estas fibras están orientadas preferencialmente en una dirección, probablemente la dirección del flujo en el procesado.

La imagen de la **Figura 5.1b** corresponde a la muestra de PPI con un 30% de talco. La imagen muestra una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo en la matriz. Tanto la forma como el tamaño de las partículas de refuerzo, es bastante irregular.

Por último la imagen de la **Figura 5.1c** corresponde a la muestra de PPI con un 40% de CaCO_3 . Se observa una buena dispersión y distribución de las partículas de refuerzo en la matriz. Es de resaltar que el tamaño de las partículas de CaCO_3 (valor medio 4 μm) es menor que el de las partículas de talco.

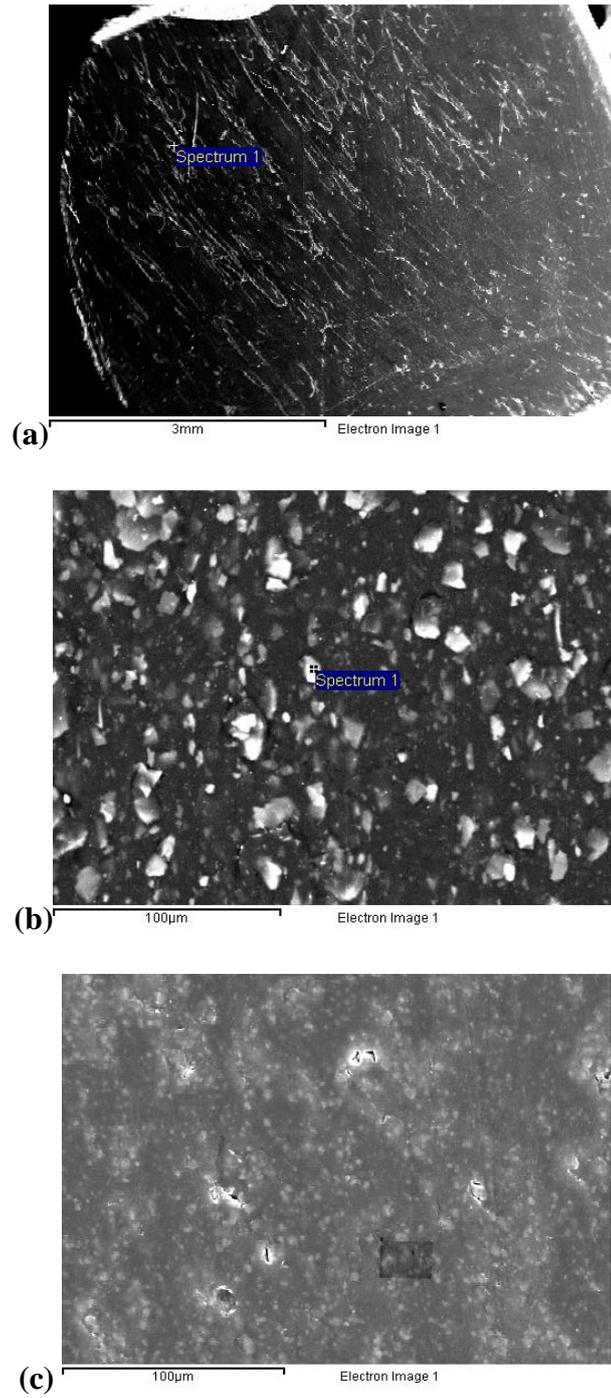


Figura 5.1. Micrografías de SEM correspondientes a la muestra de PPI con (a) un 30% de fibras de vidrio, (b) un 30% de talco y (c) un 40% de carbonato cálcico.

5.2 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)

Dentro de los posibles ensayos de calorimetría diferencial de barrido, para la caracterización térmica de las muestras bajo estudio se ha utilizado el método estándar. Este método, aunque es menos preciso que el método modulado, nos proporciona la información necesaria para la caracterización térmica de nuestras muestras siendo el tiempo de obtención de datos mucho menor.

5.2.1 Preparación de las muestras

Las muestras fueron suministradas por LyondellBasell en forma de placas (21×14×0.3 cm). De estas placas se cortaron trozos, de forma laminar para así dar más calidad y precisión a las medidas, ya que, cuando mayor sea la superficie de contacto entre la muestra y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. Se introdujo aproximadamente la misma cantidad de muestra, en peso, en el interior de cápsulas de aluminio de capacidad entre 10 – 50µL. En nuestro caso, tenemos un intervalo de masas entre 4 y 6.5 mg. Este intervalo no es muy grande, lo cual es importante para evitar efectos adicionales relacionados con el retraso térmico (a mayor masa, las temperaturas de fusión se van desplazando hacia la derecha), que podrían interferir en nuestro análisis comparativo.

Es importante que las muestras se corten, y no se trituren, y que cubran el fondo de la cápsula al máximo posible. En las imágenes de la **Figura 5.2** se observa el proceso de cómo se cargan las muestras en las cápsulas de aluminio.



Figura 5.2. Imágenes proceso de pesada de muestras en cápsulas de aluminio.

Las cápsulas, tal y como se muestra en las imágenes de la **Figura 5.3**, se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problema de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el instrumento de medida.



Figura 5.3. Imágenes proceso de sellado de las cápsulas de DSC.

Una vez sellada la cápsula que contiene la muestra a analizar se coloca la cápsula en el pocillo del DSC (**Figura 5.4**). En el pocillo de referencia se ha colocado una cápsula de igual forma y tipo que las que contienen las muestras a analizar pero vacía.



Figura 5.4. Imagen proceso de colocación en el calorímetro de la cápsula que contiene la muestra junto a la cápsula de referencia.

Este procedimiento de preparación de la muestra se repitió para las cinco muestras analizadas en este TFG. De la misma manera, el programa térmico al que se sometió a las muestras fue el mismo para todas. En la **Figura 5.5** se muestra un esquema de los dos ciclos programados para el análisis térmico de las muestras por DSC.

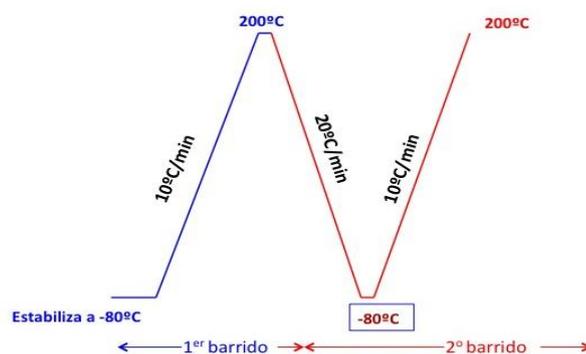


Figura 5.5. Esquema de los ciclos programados para el análisis térmico de las muestras por DSC.

Así, en todos los ensayos el procedimiento a seguir ha sido estabilizar la muestra a -80°C . Una vez se ha estabilizado, se ha empezado a calentar a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a los 200°C . Cuando se alcanza esta temperatura, se empieza a enfriar a una velocidad de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar otra vez a -80°C y finalmente se vuelve a calentar otra vez a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 200°C .

Se ha mantenido la velocidad de calentamiento en todos los ensayos a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para que todas las muestras tuviesen el mismo retraso térmico asociado a la velocidad de calentamiento.

En los termogramas obtenidos, en todos los ensayos, se han mostrado color azul el primer barrido (-80°C a 200°C) y en color rojo el segundo barrido (enfriamiento de 200°C a -80°C y calentamiento de -80°C a 200°C). Además para no crear confusión, se han representado también los valores obtenidos en cada uno de los barridos en diferentes colores.

Para llevar a cabo, el estudio del efecto de la naturaleza química del aditivo de refuerzo sobre las muestras de material compuesto de matriz polimérica de PPi, en primer lugar se analizó una muestra del PPi sin ningún refuerzo. A continuación se analizaron las muestras de PPi con refuerzo de diferente naturaleza: fibras de vidrio, talco y carbonato cálcico. En lo que sigue se describen los termogramas de cada una de las muestras analizadas, y al final se recoge un análisis comparativo del comportamiento térmico en función del refuerzo.

5.2.2 Análisis del polipropileno de alto impacto sin refuerzo

La masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio en este ensayo de DSC fue de 4.8 mg.

En la **Figura 5.6**, se muestra el termograma experimental obtenido en el ensayo de DSC del PPi sin ningún tipo de refuerzo. En el primer barrido, curva de color azul, se distingue un pico correspondiente a la fusión de la muestra de polipropileno. En el segundo barrido, curva de color rojo, se distinguen dos picos, que están relacionados con la cristalización (proceso exotérmico) y posterior fusión (proceso endotérmico) del PPi. En ambos barridos, en el rango de temperaturas de $[-40^{\circ}\text{C}, 120^{\circ}\text{C}]$ no se aprecia ningún proceso bien definido, lo cual significa que no se visualiza con claridad la transición vítrea que debería aparecer alrededor de -20°C ⁶.

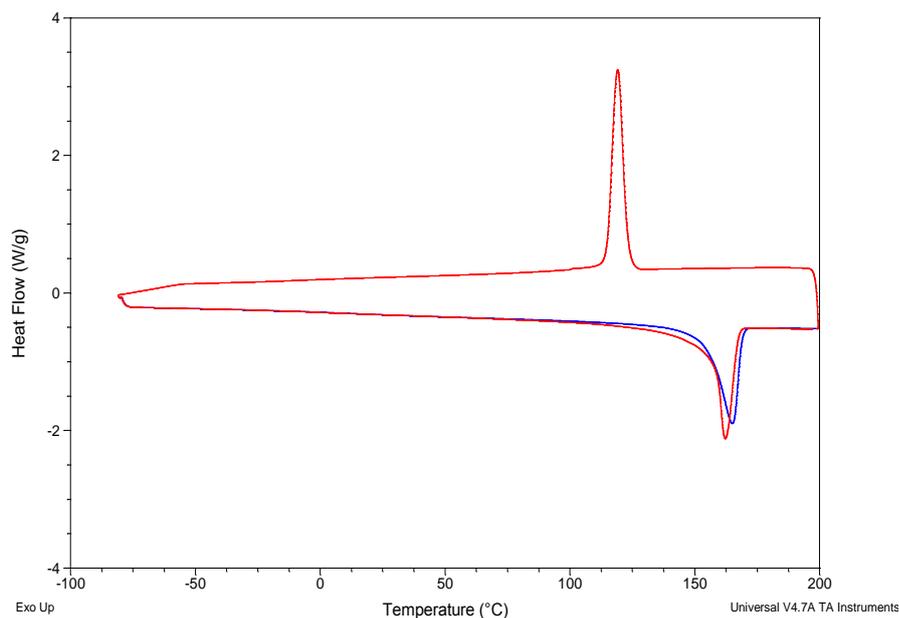


Figura 5.6. Termograma de la muestra de PPi sin refuerzo en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

En la **Figura 5.7** se recoge una imagen ampliada de la **Figura 5.6** en el intervalo de temperatura de 100°C y 200°C. En dicha figura se observa un proceso endotérmico relacionado con el proceso de fusión de la fase cristalina del PPI. Este proceso es similar en ambos barridos, pero se observa algún cambio en cuanto la forma y posición.

Del análisis del proceso de fusión del primer barrido se evaluó una temperatura de fusión de la parte cristalina del PPI de 164.9°C, siendo el flujo de calor aportado en dicho proceso de 86.6 J/g (**Tabla 5.1**). El proceso de fusión del segundo barrido tiene mayor área y de su análisis se deriva una temperatura de fusión de 162.1°C y un flujo de calor total aportado de 98.9 J/g (**Tabla 5.1**).

La temperatura de fusión determinada en ambos barridos es próxima a la que se reporta en la literatura para la fase α , aunque en el segundo barrido la mayor amplitud del proceso en la zona de bajas temperaturas parece indicar que se tiene probablemente una mezcla de las formas cristalinas α y γ . Como se comentó en la introducción, esta fase cristalina aparece con frecuencia embebida en la α ^{2,9}.

Una vez se ha alcanzado la temperatura de 200°C, empieza el segundo barrido, que consiste en un enfriamiento a -80°C, y un calentamiento de nuevo hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min. Como se observa en la **Figura 5.6**, durante este enfriamiento, tiene lugar un proceso exotérmico que corresponde al proceso de cristalización del PPI.

Tabla 5.1. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI sin refuerzo.

	Primer Barrido	Segundo Barrido
T_g (°C)	No se aprecia	No se aprecia
T_m (°C)	164.93	162.12
Calor fusión (J/g)	86.6	98.9
T_c (°C)	-	119.0
Calor cristalización (J/g)	-	93.4

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluís MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁹ J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.

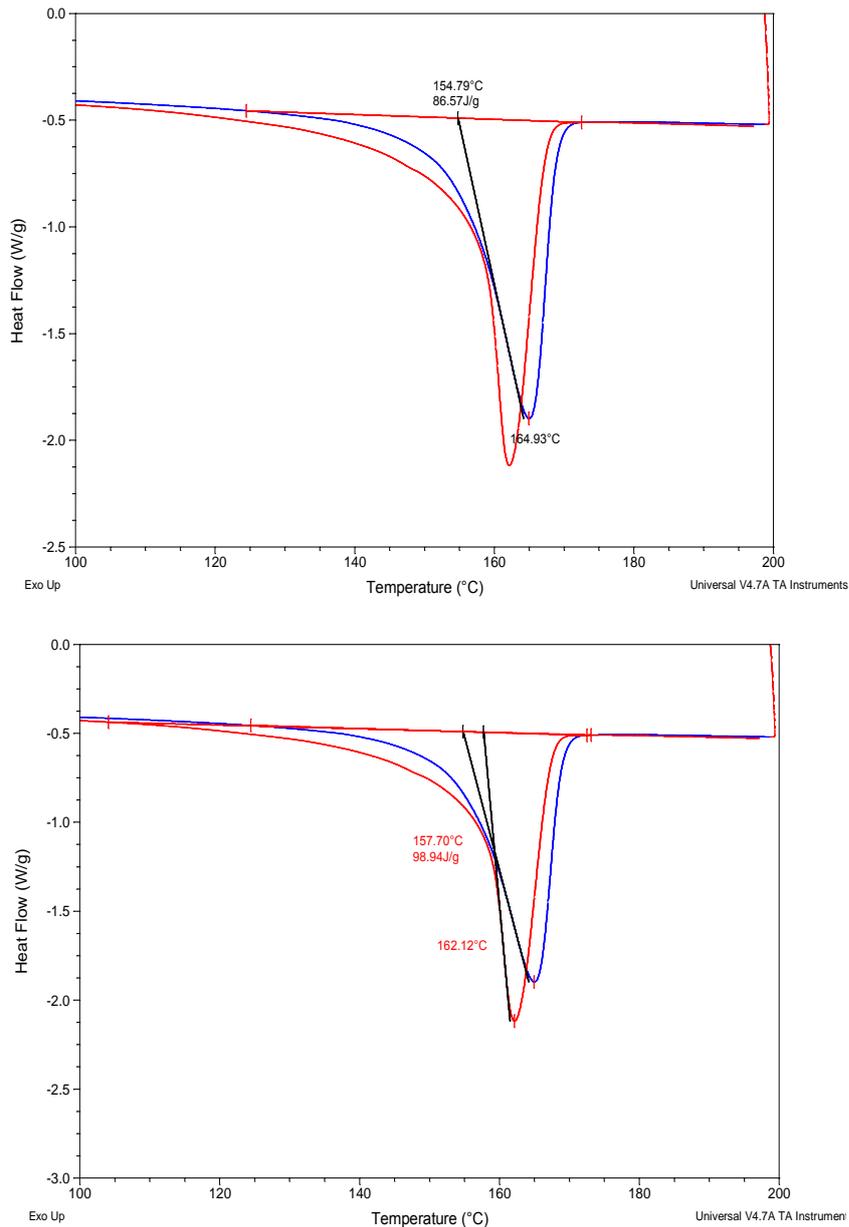


Figura 5.7. Termograma de la muestra de PPI sin refuerzo en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 200°C. En la parte superior se muestra el análisis del primer barrido y en la parte inferior el análisis del segundo barrido.

Para tener una mejor visualización del proceso de cristalización, se muestra en la **Figura 5.8** un zoom del termograma de la **Figura 5.6**, en el intervalo de 90°C a 150°C.

Del análisis del proceso de cristalización, se obtuvo una temperatura de cristalización de 119.0°C. El flujo de calor desprendido durante el proceso de cristalización evaluado mediante la integración del área, fue de 93.4 J/g (**Tabla 5.1**).

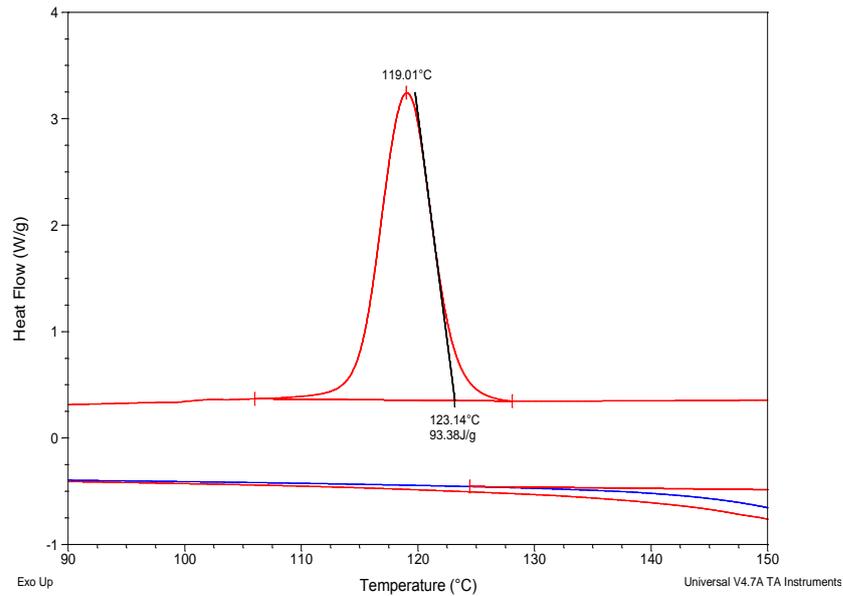


Figura 5.8. Termograma de la muestra de PPI sin refuerzo en el rango de temperaturas comprendido entre 90°C y 150°C. Análisis del proceso de cristalización del segundo barrido.

Finalmente, en la **Figura 5.9** se ha representado la derivada del flujo de calor con la temperatura. En ella se puede observar en color rojo a 119°C y 162°C los procesos correspondientes a la cristalización y fusión, respectivamente, descritos anteriormente. De la misma manera en la curva azul, asociada al primer barrido se observa un proceso alrededor de los 165°C asociado con el proceso de fusión de la fase cristalina de la matriz de PPI.

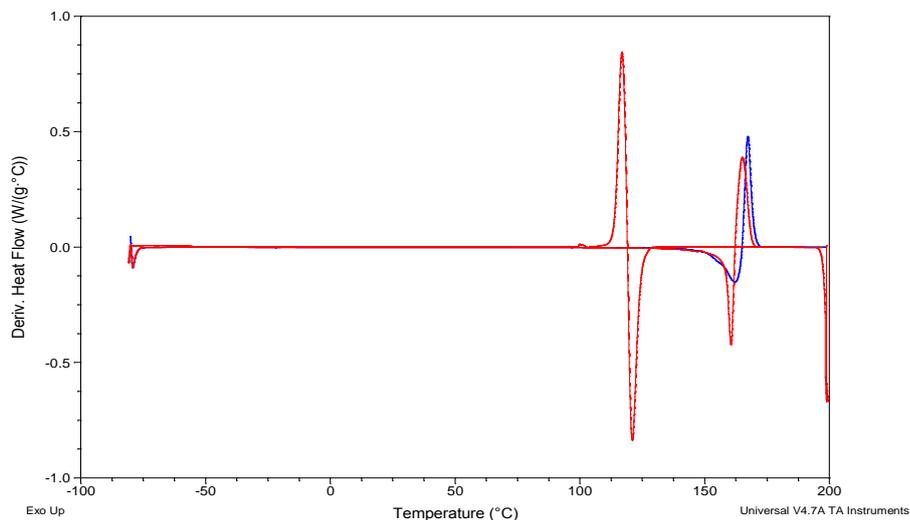


Figura 5.9. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C.

Resumen del análisis global de los resultados de DSC obtenidos para la muestra de PPI (Tabla 5.1):

- Ni en el primer barrido ni en el segundo se aprecia la **transición vítrea**, ya que no se aprecia ninguna caída de la línea base. En estas muestras de polipropileno la temperatura de transición vítrea debería darse a -20°C pero no se visualiza con claridad en los termogramas obtenidos.
- El **proceso de fusión** en el primer barrido se produce en un intervalo de temperaturas inferior al del segundo barrido. Esto indica un proceso de fusión en el segundo barrido más distribuido. La temperatura de fusión en el primer barrido es ligeramente más elevada que en el segundo barrido. El flujo de calor a aportar para que ocurra la fusión, por tratarse de un proceso endotérmico, es mayor en el segundo barrido. Esto indica que el porcentaje de fase ordenada es superior. Es decir, el ciclo térmico programado en el DSC favorece más el ordenamiento de las cadenas moleculares que el ciclo térmico empleado por la compañía LyondellBasell para la preparación de las muestras. Las cadenas están más ordenadas y es necesario aportar una mayor cantidad de flujo para poder romperlas. En este ensayo, se observa que se ha tenido que aportar un 12.5% más de flujo de calor en el segundo barrido respecto al primero.
- El **proceso de cristalización** es visible únicamente en el segundo barrido, en el proceso de enfriamiento de 200°C a -80°C . Este proceso de cristalización, es un proceso exotérmico, y el flujo de calor que desprende el polímero es ligeramente inferior al flujo de calor aportado en la fusión del segundo barrido.

Los flujos de calor, están representados ambos en valor absoluto, pero hay que tener en cuenta que la fusión es un proceso endotérmico y la cristalización es un proceso exotérmico.

5.2.3 Análisis del PPI con un refuerzo de 30% de fibra de vidrio

La masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio en este ensayo de DSC fue de 5.90 mg. De esta masa, un 30% corresponde al refuerzo de fibras de vidrio (1.77 mg) y el 70% corresponde a la matriz polimérica junto con el resto de aditivos (4.13 mg). Esta información se tuvo en cuenta a la hora de realizar el análisis del termograma experimental obtenido.

En la **Figura 5.10** se muestra el termograma experimental obtenido en el ensayo de DSC del PPI con un 30% de fibras de vidrio. En el primer barrido, curva de color azul, de dicho termograma se distingue un pico alrededor de 160°C , correspondientes a la fusión (proceso endotérmico) de la fase cristalina de nuestra matriz de polipropileno, y un proceso en el intervalo de $[-40^{\circ}\text{C}, 120^{\circ}\text{C}]$, cuyo origen se describirá más tarde. En el segundo barrido, curva de color rojo, se distinguen dos picos, asociados a los procesos de cristalización (proceso exotérmico) y posterior fusión (proceso endotérmico) de nuestra matriz de polipropileno. En este segundo barrido, no es visible el proceso que aparecía en el primer barrido alrededor de 50°C . Por otra parte, en ninguno de los dos barridos se

visualiza con claridad la transición vítrea de la matriz de polipropileno que debería aparecer alrededor de -20°C ⁶.

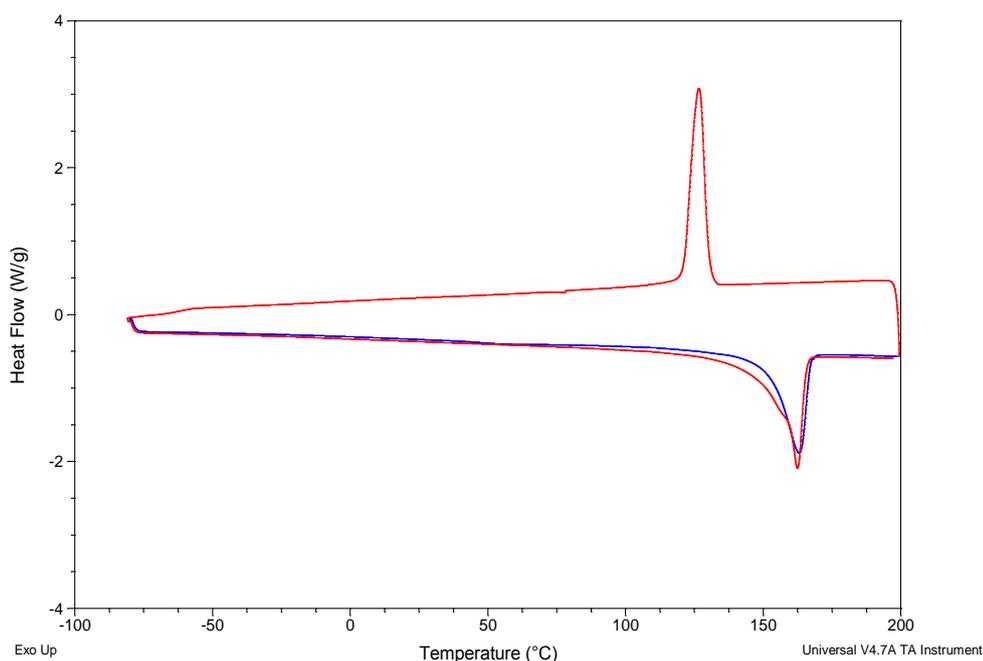


Figura 5.10. Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

En la **Figura 5.11** se recoge un zoom del termograma de la **Figura 5.10** en el intervalo de temperatura comprendido entre -40°C y 120°C .

En esta figura se observa que aproximadamente a 50°C aparece una endoterma, cuyo origen inicialmente no se conoce. Con objeto de discernir el origen de este proceso se realizó un DSC modulado y 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 químicamente y han sido atribuidos a la fusión de los cristales formados durante su permanencia a temperatura ambiente después de la preparación de la muestra¹⁹.

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 reordenar las cadenas moleculares. En nuestro caso, la fusión de estos cristales se produce a la temperatura de 54.7°C .

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

¹⁹ Susana Cavada Cepas, 2012, *Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas*, Tesis Doctoral Dirigida por: M^a Rosario Benavente Castro y Rafael Van Grieken Salvador, 112 - 113.

En la **Figura 5.12** se recoge un zoom de la **Figura 5.10** en el intervalo de temperatura de 100°C y 200°C. En dicha figura se observa un proceso endotérmico relacionado con el proceso de fusión de la fase cristalina de nuestra matriz de polipropileno. Este proceso es más estrecho en el primer barrido (curva azul) y más complejo en el segundo barrido (curva roja).

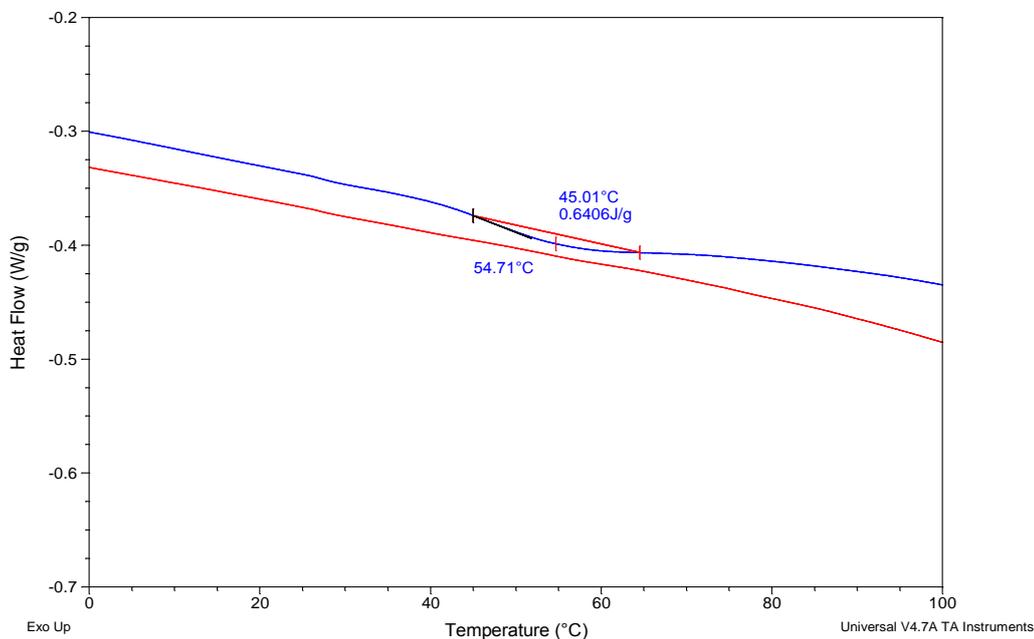


Figura 5.11. Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre 0°C y 100°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Del análisis del proceso de fusión del primer barrido se deriva una temperatura de fusión de la parte cristalina de la matriz polimérica de nuestro composite de 162.9°C y flujo de calor aportado en dicho proceso de 90.8 J/g (**Tabla 5.2**). El proceso de fusión del segundo barrido es más amplio, más complejo, y el análisis del mismo nos indicó una temperatura de fusión de 162.3°C y un flujo de calor total aportado de 104.1 J/g (**Tabla 5.2**). En ambos barridos, los valores obtenidos en nuestro análisis del proceso de fusión indican que la fase cristalina del polipropileno predominante es la α . Sin embargo, el hombro que aparece en la zona de bajas temperaturas del proceso de fusión, mejor definido en el segundo barrido, de acuerdo con la literatura, está asociado a la fusión de la fase cristalina γ del polipropileno ^{2,9}.

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluïsa MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁹ J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.

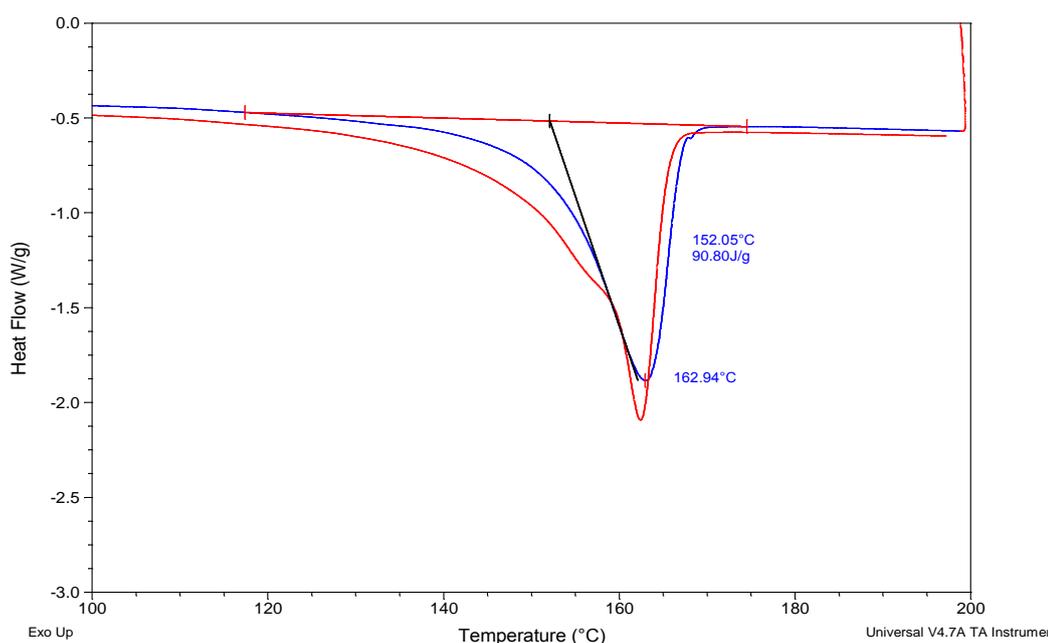
Tabla 5.2. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio.

	Primer Barrido	Segundo Barrido
T_g (°C)	No se aprecia	No se aprecia
T_m (°C)	54.7	No se aprecia
T_m (°C)	162.9	162.3
Calor fusión (J/g)	90.8	104.3
T_c (°C)	-	126.6
Calor cristalización (J/g)	-	93.8

Una vez se ha alcanzado la temperatura de 200°C, empieza el segundo barrido, que consiste en un enfriamiento a -80°C, y un calentamiento de nuevo hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min.

En la **Figura 5.13** se muestra los resultados obtenidos en el proceso de enfriamiento de 200°C a -80°C. Como se observa se produce un proceso exotérmico (se desprende energía en forma de calor) asociado con el proceso de cristalización de la matriz polimérica de nuestro composite. En el análisis se obtuvo una temperatura de cristalización de 126.6°C, siendo el flujo de calor desprendido durante el proceso de cristalización, evaluado mediante la integración del área, de 93.8 J/g (**Tabla 5.2**).

Una vez producida la cristalización se sigue enfriando sin observar ningún cambio significativo hasta llegar a -80°C. Una vez llegado a este punto, vuelve a empezar el calentamiento hasta 200°C. El análisis de este segundo proceso de calentamiento, ya ha sido analizado previamente.



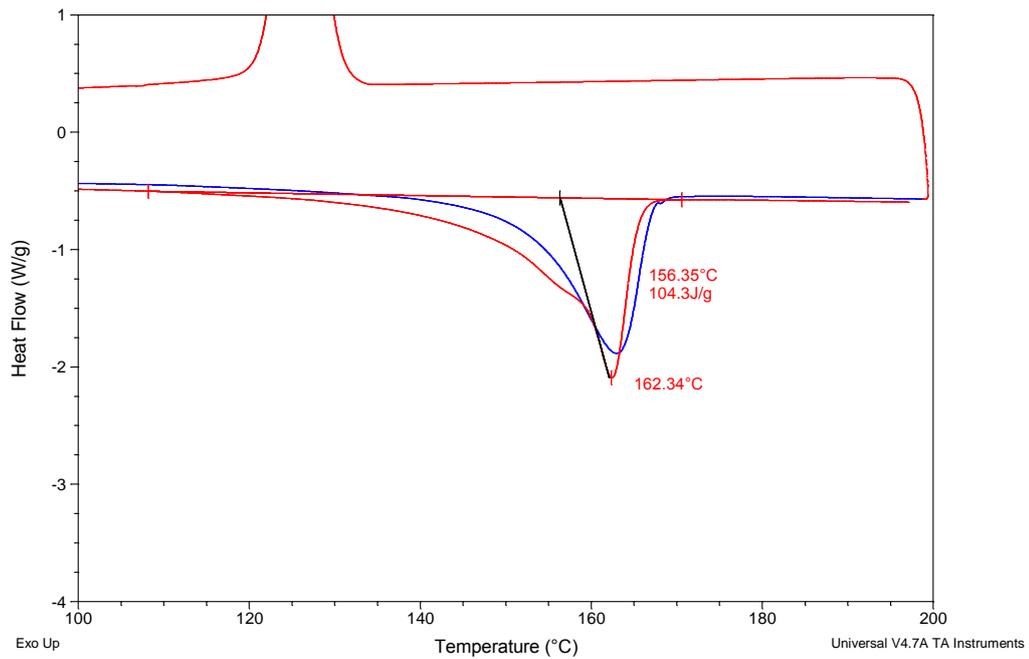


Figura 5.12 Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 200°C. En la parte superior, análisis del primer barrido y en la parte inferior análisis del segundo barrido.

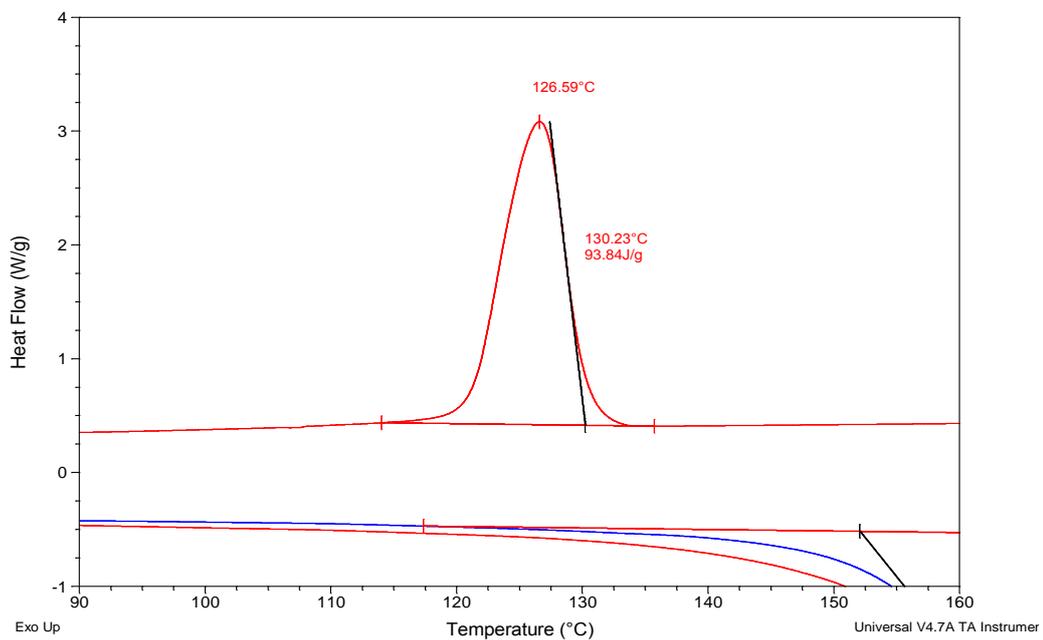


Figura 5.13. Termograma de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre 90°C y 160°C. Curva roja segundo ciclo.

En la **Figura 5.14** se muestra la representación la derivada del flujo de calor en función de la temperatura en el intervalo [-100°C, 200°C] para una mejor visualización de las temperaturas de cristalización y de fusión en ambos barridos. Tal y como se puede

observar, se observa en el primer barrido (curva azul) un proceso correspondiente a la temperatura de fusión en el barrido 1 alrededor de 160°C. En el segundo barrido (curva roja) se observa un proceso alrededor de los 130°C correspondiente a la temperatura de cristalización, y dos procesos de fusión. Uno, muy definido, similar al obtenido en el primer barrido, alrededor de los 160°C y otro de menor intensidad cerca de los 155°C, asociado con la fusión de los cristales de la forma cristalina γ de la matriz de polipropileno^{2,9}.

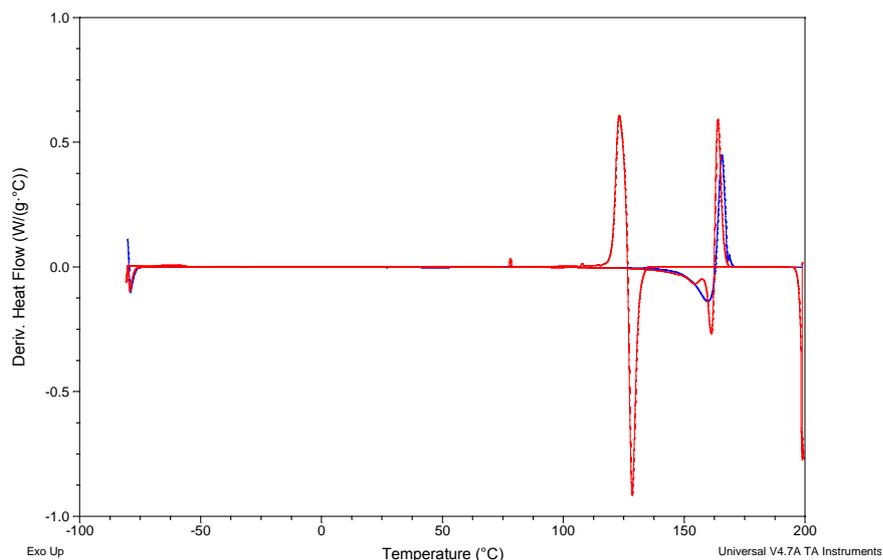


Figura 5.14. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+30% FV en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C.

De acuerdo con los resultados del análisis del DSC de la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio (**Tabla 5.2**):

- No se observa la **transición vítrea** de la matriz polimérica de polipropileno que de acuerdo con la literatura debería aparecer a alrededor de -20°C.
- En el primer barrido, se observa una caída de la línea base correspondiente a la **fusión** de los cristales formados a temperatura ambiente. En el segundo barrido, no es visible este proceso. Después de la cristalización inmediatamente la muestra se calienta sin permanecer a temperatura ambiente durante algún tiempo, con lo que no se han formado esos cristales que luego funden a aproximadamente 50°C.

La temperatura de fusión en ambos barridos es similar, pero el pico de fusión del segundo barrido es más amplio, probablemente porque están fundiendo la fase

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluís MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁹ J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.

cristalina del polipropileno α (fase mayoritaria), junto con la fase cristalina γ (a temperaturas ligeramente por debajo de la fase α).

El flujo de calor a aportar para que ocurra la fusión, por tratarse de un proceso endotérmico es mayor en el segundo barrido indicando este resultado un aumento de la proporción de polipropileno cristalizado. En este ensayo, se observa que se ha tenido que aportar un 12.8% más de flujo de calor en el segundo barrido respecto al primero.

- En el primer barrido, no hay temperatura de **cristalización** ya que el barrido únicamente va desde -80°C hasta 200°C . En el segundo barrido, se observa un proceso exotérmico asociado con la cristalización, siendo el flujo de calor que desprende el polímero ligeramente inferior al flujo de calor aportado en la fusión.

5.2.4 Análisis del PPI con un refuerzo de 30% de talco

La masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio en este ensayo de DSC fue de 4.60 mg. De esta masa, un 30% corresponde al refuerzo de talco (1.38 mg) y el 70% corresponde a la matriz polimérica junto con el resto de aditivos (3.22 mg). Esta información se tuvo en cuenta a la hora de realizar el análisis del termograma experimental obtenido.

El termograma experimental obtenido en el ensayo de DSC del PPI con un 30% de refuerzo de talco es muestra en la **Figura 5.15**. En el primer barrido, que es el representado por la curva azul, se puede distinguir un pico alrededor de los 160°C , correspondiente a la fusión de la matriz de polipropileno y un proceso en el intervalo [-40°C , 120°C], cuyo origen es la fusión de los cristales formados a temperatura ambiente después del procesado del composite. En el segundo barrido, que está representado por la curva de color rojo, se distinguen dos picos, correspondientes al proceso de cristalización y fusión de la muestra de polipropileno. En este caso, no se aprecia el proceso de la fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente. Por otra parte, en ninguno de los dos barridos se puede ver con claridad la transición vítrea de la matriz de polipropileno, que debería darse alrededor de -20°C ⁶.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

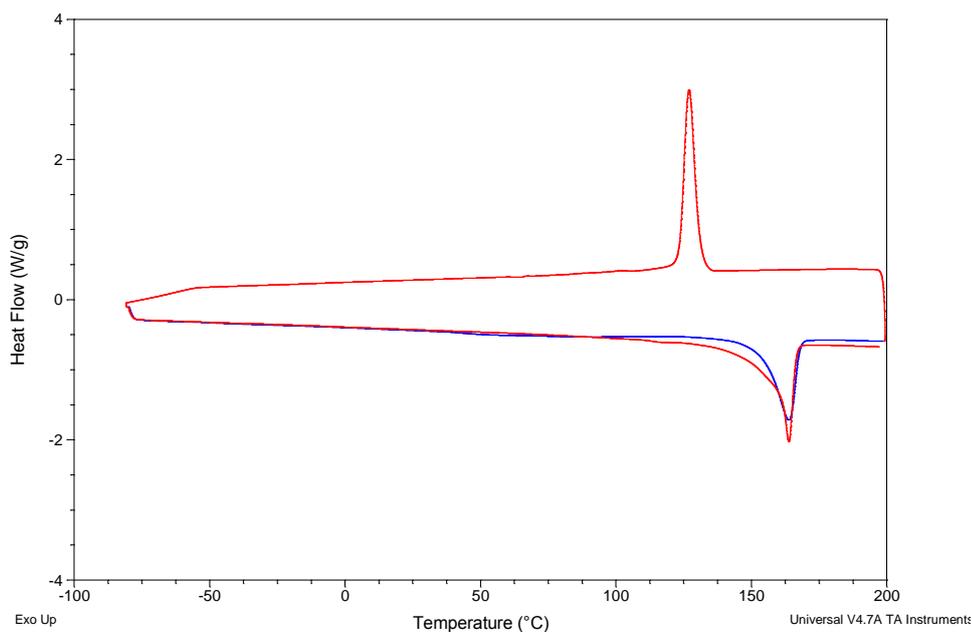


Figura 5.15. Termograma de la muestra de PPI+30% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

En la **Figura 5.16** se muestra una imagen ampliada del termograma de la **Figura 5.15**, en el intervalo de temperatura comprendido entre 0°C y 100°C . En este intervalo se puede apreciar una caída de la línea base alrededor de los 50°C y que al igual que en el caso anterior, no se trata de una transición vítrea sino de un proceso de fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente. De acuerdo con nuestro análisis, la temperatura a la que ocurre este proceso de fusión es de 51.71°C . Como en el caso de la muestra de PPI+30% vidrio, en el segundo barrido no se aprecia este proceso.

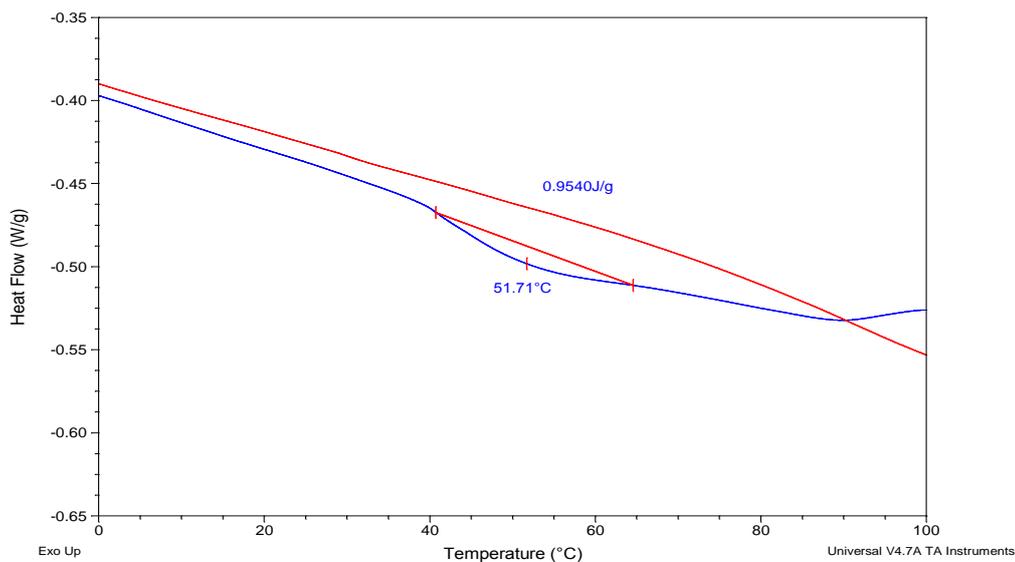


Figura 5.16. Termograma de la muestra de PPI+30% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 0°C y 100°C . Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

En la **Figura 5.17** se recoge un zoom de la **Figura 5.16** en el intervalo de temperatura de 100°C y 200°C, así como el análisis del proceso de fusión de la fracción cristalina de la matriz de polipropileno que ocurre en dicho intervalo de temperaturas. En el primer barrido (curva azul), el proceso endotérmico asociado a la fusión es más estrecho que en el segundo barrido (curva roja). El análisis del proceso de fusión del primer barrido muestra que la temperatura de fusión de la parte cristalina de la matriz polimérica de nuestro composite fue 163.8°C y el flujo de calor aportado durante dicho proceso fue de 64.0 J/g (**Tabla 5.3**). Esta temperatura de fusión coincide con la reportada en la literatura para la fase cristalina de la fase α del polipropileno ^{2,9}.

El proceso de fusión del segundo barrido es más amplio y complejo. Aparece un hombro en la zona de baja temperatura que está asociado a la fusión de la fase cristalina γ del polipropileno. El análisis del proceso nos indicó una temperatura de fusión de 163.8°C y un flujo de calor total aportado de 76.20 J/g (**Tabla 5.3**).

Tabla 5.3. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 30% de talco.

	Primer Barrido	Segundo Barrido
T_g (°C)	No se aprecia	No se aprecia
T_m (°C)	51.7	No se aprecia
T_m (°C)	163.8	163.8
Calor fusión (J/g)	64.0	76.2
T_c (°C)	-	126.9
Calor cristalización (J/g)	-	74.9

Después de alcanzar los 200°C se inicia el segundo barrido, que consiste en enfriar hasta -80°C, para después calentar de nuevo hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min. En la **Figura 5.18** se muestran los resultados obtenidos en el proceso de enfriamiento de 200°C a -80°C. Como se observa se produce un proceso exotérmico asociado con el proceso de cristalización de la matriz polimérica del composite.

Analizando el proceso de cristalización, se obtuvo una temperatura de cristalización de 126.9°C. El flujo de calor desprendido durante el proceso de cristalización evaluado mediante la integración del área, fue de 74.9 J/g (**Tabla 5.3**).

Una vez producida la cristalización se sigue enfriando sin observar ningún cambio significativo hasta llegar a -80°C. Una vez llegado a este punto, vuelve a empezar el

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluïsa MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁹ J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.

calentamiento, que nos llevará al proceso de fusión del segundo barrido, comentado anteriormente.

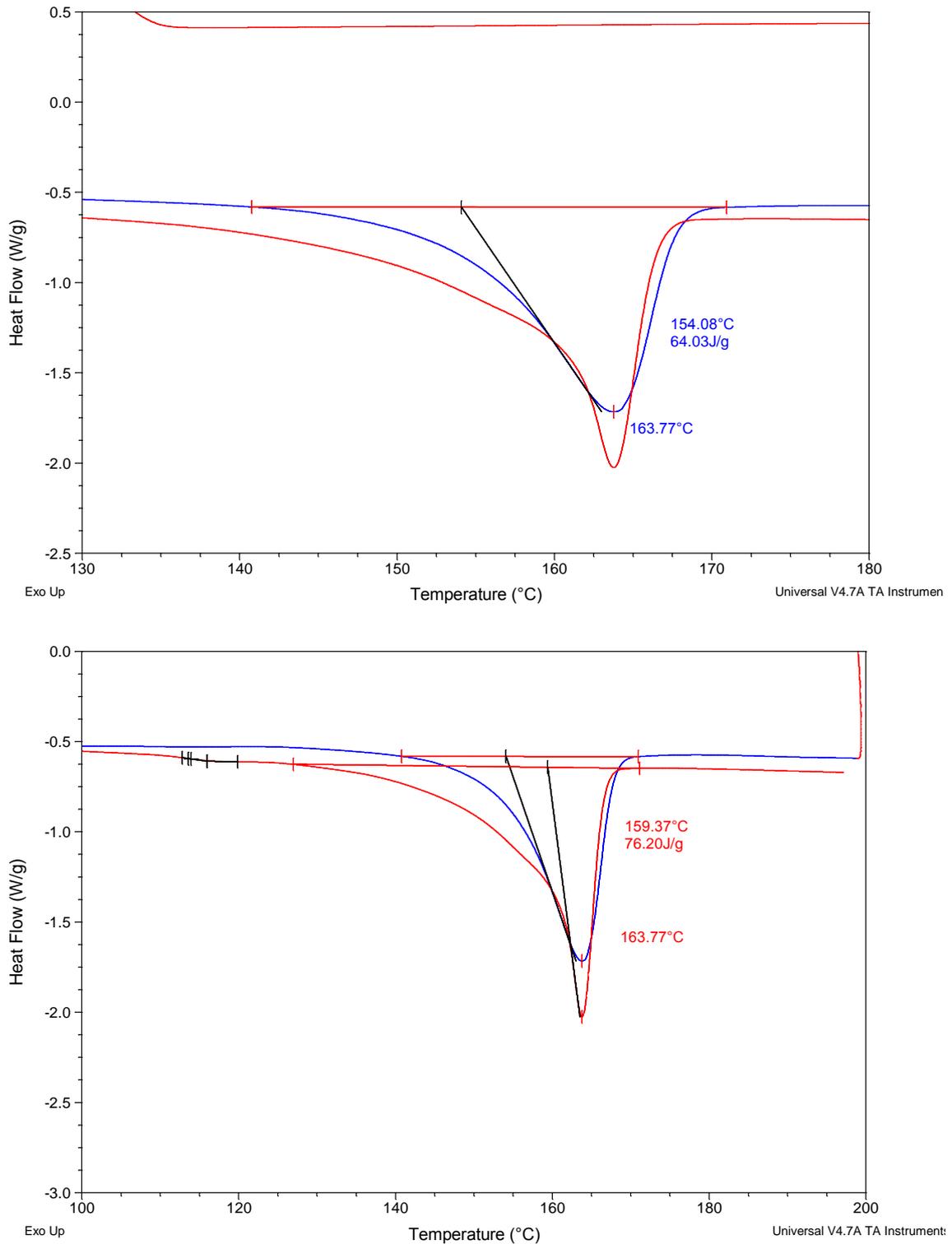


Figura 5.17 Termograma de la muestra de PPI+30% talco en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 200°C. En la parte superior, análisis del primer barrido y en la parte inferior análisis del segundo barrido.

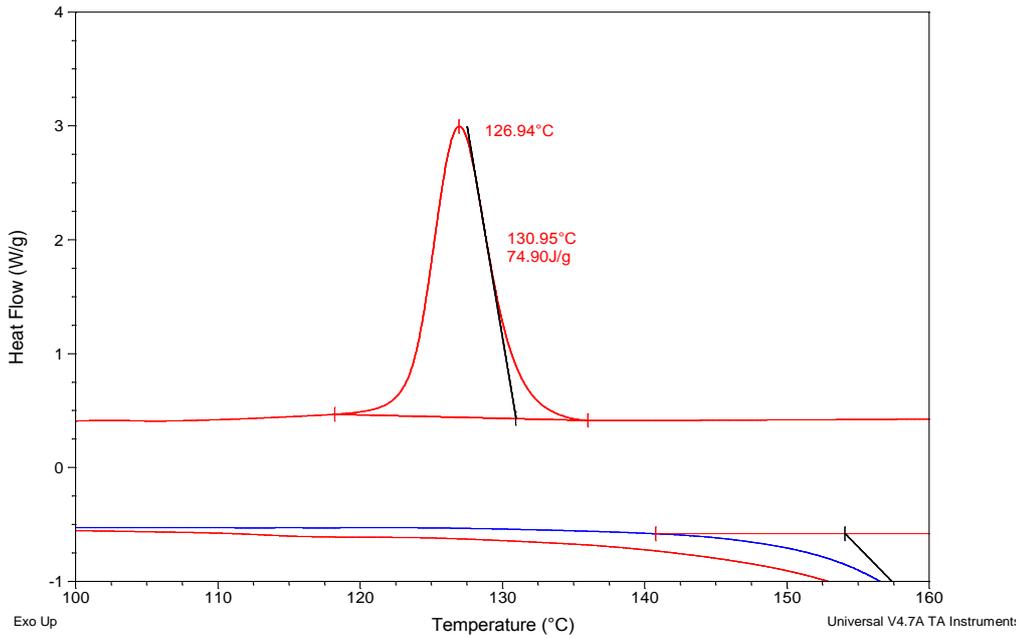


Figura 5.18. Termograma de la muestra de PPI+30% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 100°C y 160°C. Curva roja segundo ciclo.

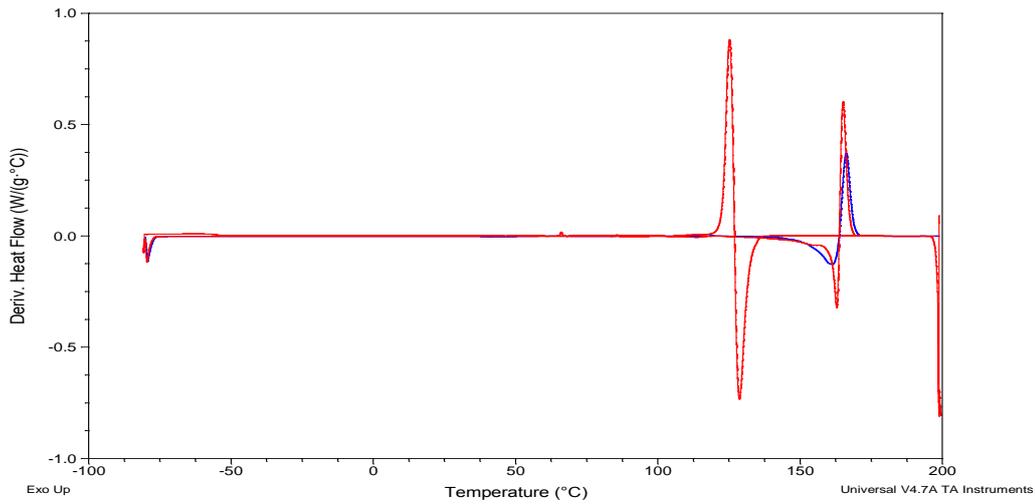


Figura 5.19. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+30% talco en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C.

Finalmente, para concluir el análisis del material compuesto de PPI y un 30% de talco, en la **Figura 5.19** se recoge la dependencia de la derivada del flujo de calor con la temperatura. Se observan dos procesos, uno de ellos asociado a la cristalización del PPI y otro asociado a la fusión de la fracción cristalina de PPI. Este proceso es único en el primer barrido, y doble en el segundo barrido.

De acuerdo con los resultados del análisis del DSC de la muestra de polipropileno con un 30% de talco (**Tabla 5.3**):

- No se observa la **transición vítrea** de la matriz polimérica de polipropileno que de acuerdo con la literatura debería aparecer alrededor de -20°C .
- Al realizar el primer barrido, para eliminar la historia térmica del material, se ha podido observar una pequeña caída de la línea base, debida a la **fusión** de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente.
- La temperatura de **fusión** de la fase cristalina del PPI en ambos barridos es idéntica y también se puede comprobar en la imagen que representa el flujo de calor con la derivada de la temperatura ya que ambos picos cortan el eje de abscisas en el mismo punto. La temperatura de fusión obtenida indica que la fase cristalina mayoritaria del PPI es la fase monoclinica α . El flujo de calor a aportar para que ocurra la fusión, es mayor en el segundo barrido indicando un mayor grado de cristalinidad. En ambos barridos se obtiene la misma temperatura de fusión sin embargo, en el segundo barrido se ha tenido que aportar aproximadamente un 16% más de flujo de calor que en el primero para fundir la fase cristalina.
- En el primer barrido, no hay temperatura de **cristalización** ya que este barrido consiste únicamente en calentar hasta llegar a los 200°C y no tiene parte de enfriamiento. El proceso de cristalización que es un proceso exotérmico, ocurre alrededor de 127°C y el flujo de calor que desprende el polímero es muy similar al que se aporta en el proceso endotérmico de calor, ya que en la cristalización se desprenden 74.90 J/g y en el segundo barrido en la fusión se aportan 76.20 J/g .

5.2.5 Análisis del PPI con un refuerzo de 40% de talco

La masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio en este ensayo de DSC fue de 6.50 mg. De esta masa, un 40% corresponde al refuerzo de talco (2.60 mg) y el 60% corresponde a la matriz polimérica junto con el resto de aditivos (3.90 mg). Esta información se tuvo en cuenta a la hora de realizar el análisis del termograma experimental obtenido.

En la **Figura 5.20** se recoge el termograma experimental obtenido en el ensayo de DSC de PPI con un 40% de refuerzo de talco. En el primer barrido, que se muestra en la curva de color azul, se distingue un pico que corresponde a la fusión de la matriz de polipropileno y un proceso en el intervalo de $[-40^{\circ}\text{C}, 120^{\circ}\text{C}]$, que al igual que en las otras muestras, se debe a la fusión de los cristales formados a temperatura ambiente después del procesado de los composites. En el segundo barrido, que se ha representado mediante la curva de color rojo, se distinguen dos picos, asociados a la cristalización y a la fusión de la matriz de polipropileno. En este barrido no es visible el proceso que sí que aparecía en el primer barrido alrededor de 50°C y en ninguno de los dos barridos se puede apreciar con claridad la transición vítrea de la matriz de polipropileno.

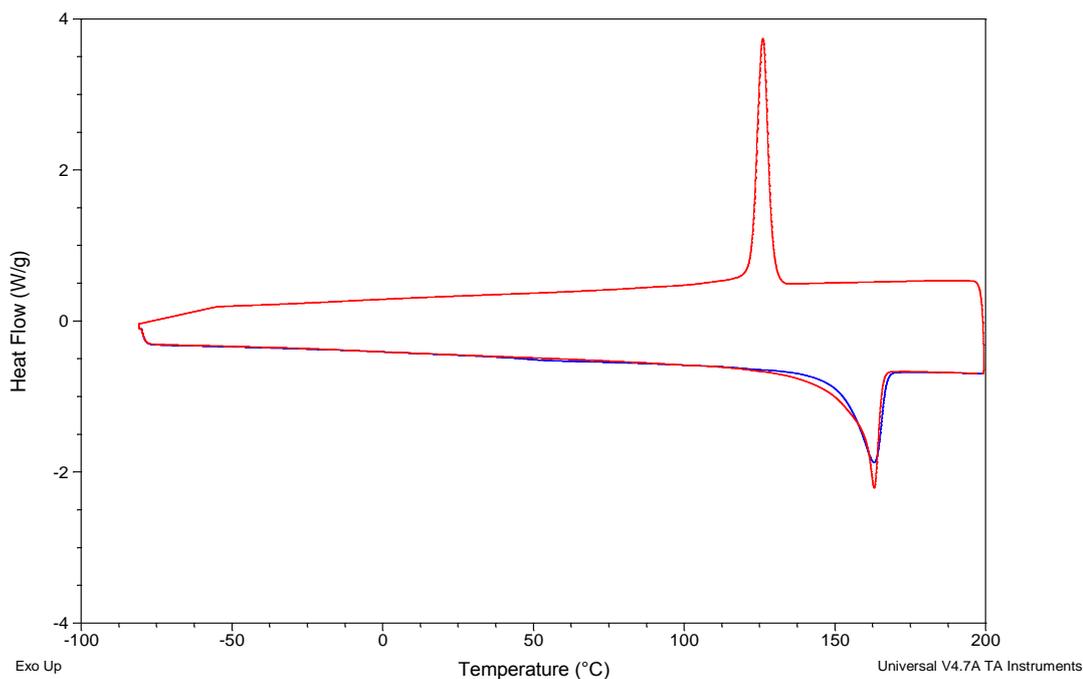


Figura 5.20. Termograma de la muestra de PPI + 40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

En la **Figura 5.21**, se muestra un zoom del termograma de la **Figura 5.20** en el intervalo de temperatura comprendido entre 20°C y 100°C. En esta figura, se aprecia con claridad que alrededor de 50°C aparece una endoterma, que al igual que en las otras muestras, es debida al proceso fusión de los cristales formados durante la estancia de la muestra a temperatura ambiente. Este proceso no es visible en el segundo barrido, ya que al enfriar rápido, los cristales que funden en torno a 50°C no han tenido tiempo de formarse. En este caso, la caída de la línea base es muy poco significativa y se puede deber a que se habían formados muy pocos cristales a temperatura ambiente. La temperatura a la que ocurre este proceso de fusión es 53.43°C (**Tabla 5.4**).

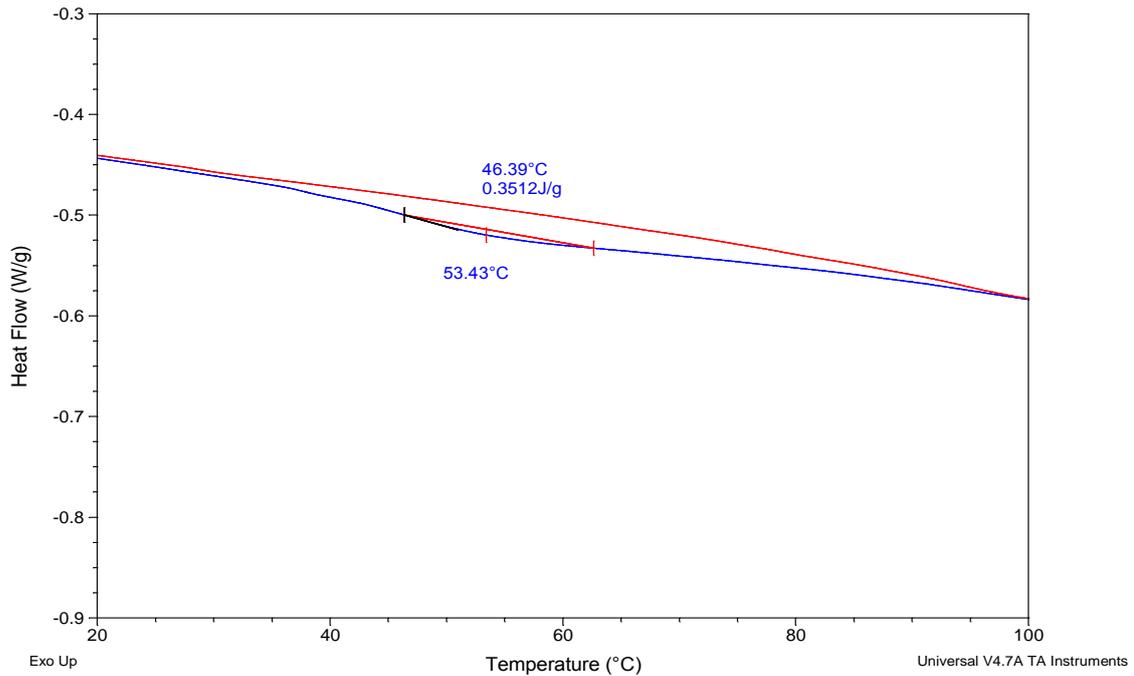


Figura 5.21. Termograma de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 20°C y 100°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

En la **Figura 5.22** se recoge un zoom de la **Figura 5.20** en el intervalo de temperatura de 120°C y 190°C. En dichas figuras se observa un proceso endotérmico relacionado con el proceso de fusión de la fase cristalina de nuestra matriz de polipropileno. El análisis del proceso de fusión del primer barrido nos indicó que la temperatura de fusión de la parte cristalina de la matriz polimérica de nuestro composite fue 163.0°C y el flujo de calor aportado en dicho proceso de fusión fue de 77.0 J/g (**Tabla 5.4**). El análisis del proceso de fusión del segundo barrido muestra la misma temperatura de fusión, pero se observa un aumento del flujo de calor total aportado de 87.3 J/g (**Tabla 5.4**).

En la **Figura 5.23** se muestra un zoom del termograma obtenido en el proceso de enfriamiento de 200°C a -80°C. Como se refleja en esta figura durante este enfriamiento ocurre un proceso exotérmico (se desprende energía en forma de calor) como consecuencia del proceso de cristalización de la matriz polimérica de nuestro composite. En el análisis del proceso de cristalización, se obtuvo una temperatura de cristalización de 126.0°C siendo el flujo de calor desprendido durante dicho proceso 88.7 J/g (**Tabla 5.4**).

Finalmente para concluir con el análisis de esta muestra, en la **Figura 5.24** se muestra la derivada del flujo de calor respecto a la temperatura, para así constatar que los picos corresponden a las inflexiones de la línea base.

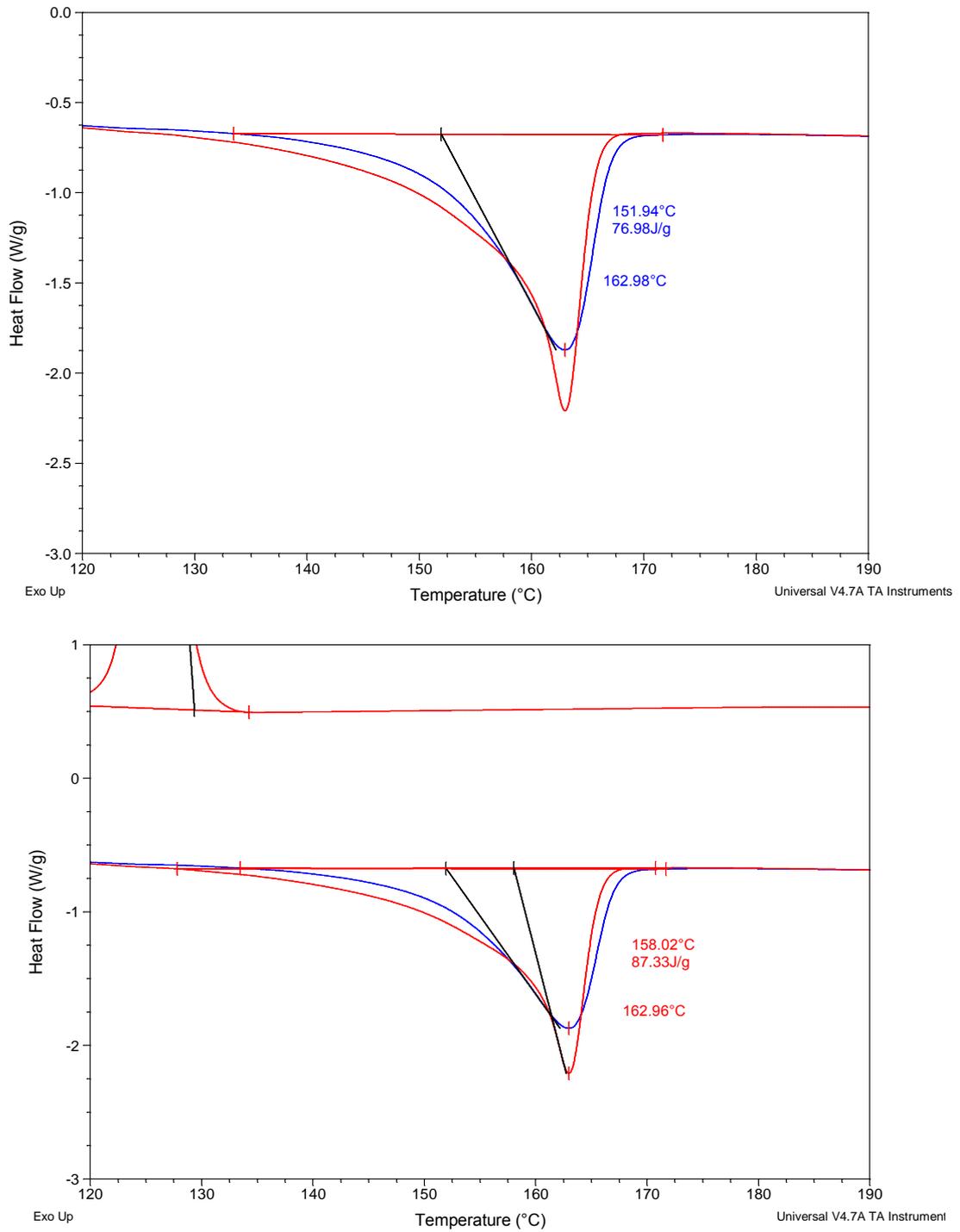


Figura 5.22. Termograma de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 120°C y 190°C. En la parte superior análisis del proceso de fusión del primer barrido y en la parte inferior el análisis del proceso de fusión del segundo barrido.

Tabla 5.4. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 40% de talco.

	Primer Barrido	Segundo Barrido
T_g (°C)	No se aprecia	No se aprecia
T_m (°C)	53.4	No se aprecia
T_m (°C)	163.0	163.0
Calor fusión (J/g)	77.0	87.3
T_c (°C)	-	126.0
Calor cristalización (J/g)	-	88.7

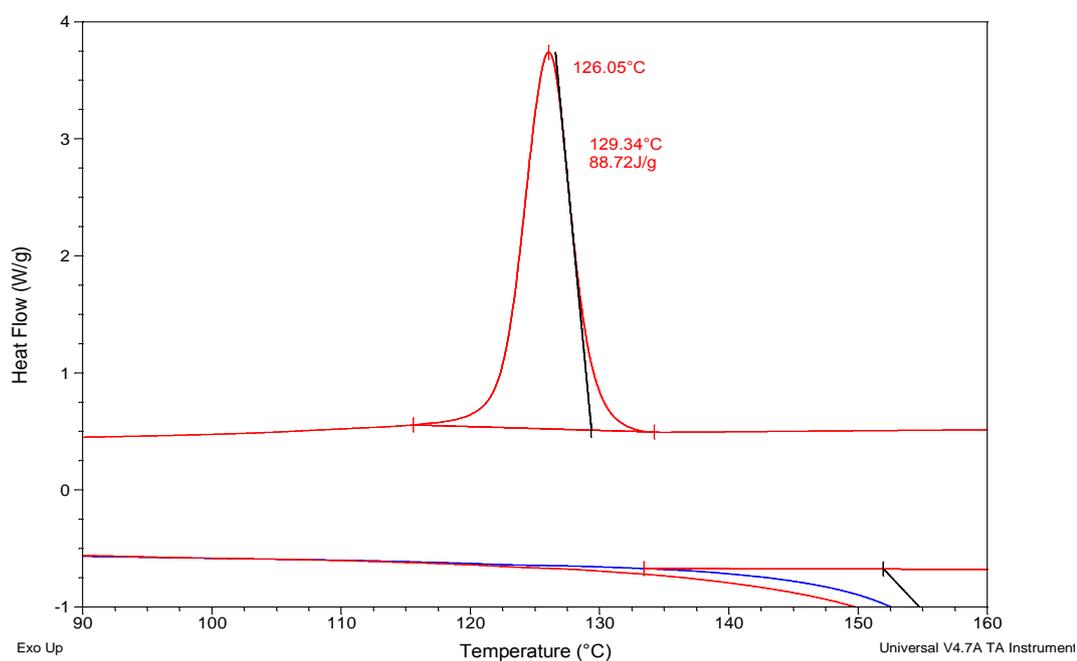


Figura 5.23. Termograma de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre 90°C y 160°C. Curva roja segundo ciclo.

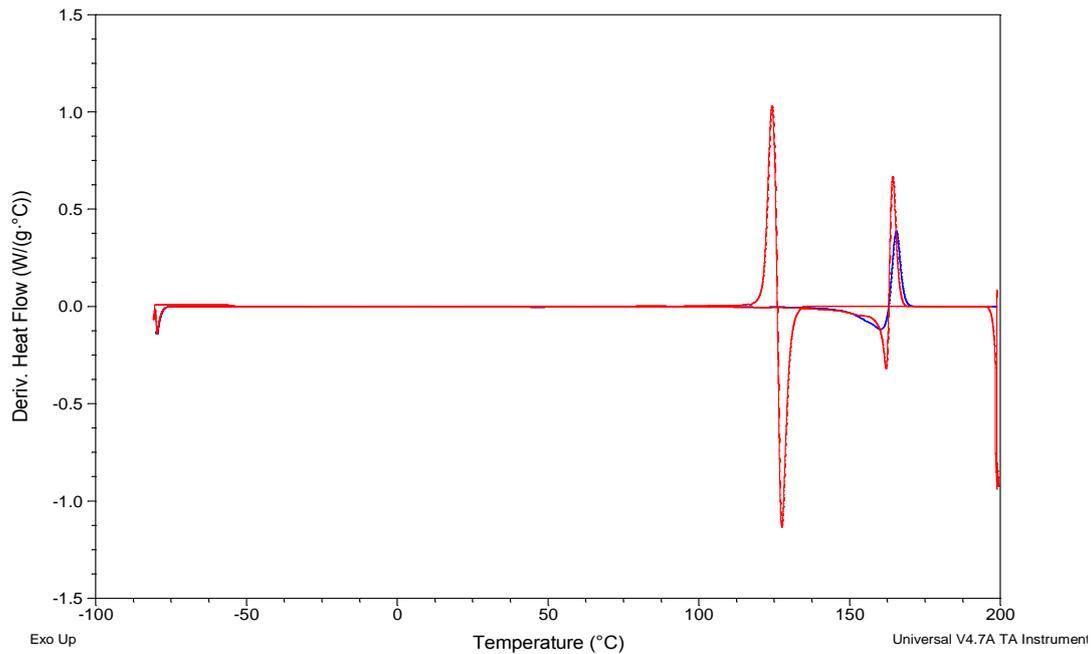


Figura 5.24. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+40% Talco en el rango de temperaturas comprendido entre -100°C y 200°C.

De nuevo esta figura refleja la mayor complejidad del proceso de fusión en el segundo barrido. Así se observa, alrededor de 125°C un proceso adicional, asociado con la fusión de la fracción de fase cristalina que cristalizó en la forma alotrópica γ ^{2,9}.

De acuerdo con los resultados del análisis del DSC de la muestra de polipropileno con un 40% de talco (**Tabla 5.4**):

- En ninguno de ambos barridos se ha podido observar la **transición vítrea** que debería darse alrededor de -20°C.
- Al realizar el primer barrido, para eliminar la historia térmica del material, se ha podido observar una pequeña caída de la línea base, debida a la **fusión** de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente. La temperatura a la que se da la fusión de los cristales es de 49.1°C. Este proceso no es visible en el segundo barrido.
- La temperatura de **fusión** de la fase cristalina mayoritaria es la misma en ambos barridos, sin embargo, el flujo de calor a aportar para que ocurra es mayor en el segundo barrido, las cadenas están más ordenadas y es necesario aportar una mayor

² Gámez Pérez, José, 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluïsa MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

⁹ J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.

cantidad de flujo para romper dicho orden. Así, en el segundo barrido se ha tenido que aportar aproximadamente un 12% más de flujo de calor.

- En el proceso de **crystalización**, el flujo de calor que desprende el polímero es muy similar al que se aporta en el proceso endotérmico de fusión, ya que en la cristalización se desprenden 88.7 J/g y en el segundo barrido en la fusión se aportan 87.3 J/g.

5.2.6 Análisis del PPI con un refuerzo de 40% de carbonato cálcico

La masa de muestra introducida en la cápsula de aluminio en este ensayo de DSC fue de 4.00 mg. De esta masa, un 40% corresponde al refuerzo de CaCO_3 (1.60 mg) y el 60% corresponde a la matriz polimérica junto con el resto de aditivos (2.40 mg). Esta información se tuvo en cuenta a la hora de realizar el análisis del termograma experimental obtenido.

En la **Figura 5.25** se muestra el termograma experimental obtenido en el ensayo de DSC de PPI un 40% de refuerzo de CaCO_3 . En el primer barrido (curva azul), se distingue un pico correspondiente a la fusión de la matriz de polipropileno y un proceso en el intervalo de $[-40^\circ\text{C}, 120^\circ\text{C}]$, asociado con la fusión de los cristales formados en la muestra durante su permanencia a temperatura ambiente. En el segundo barrido (curva roja) se aprecian dos picos, asociados con la cristalización y posterior fusión de la matriz de polipropileno. En este barrido no es visible el proceso que sí que aparecía en el primer barrido alrededor de 50°C . Además, en ninguno de los dos barridos se aprecia con suficiente claridad la transición vítrea que debería darse en la matriz de polipropileno.

En la **Figura 5.26** se representa una imagen ampliada del termograma de la **Figura 5.25**, en el intervalo de temperatura comprendido entre 0°C y 120°C . En esta figura se observa una endoterma a 54.8°C asociada con la fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente.

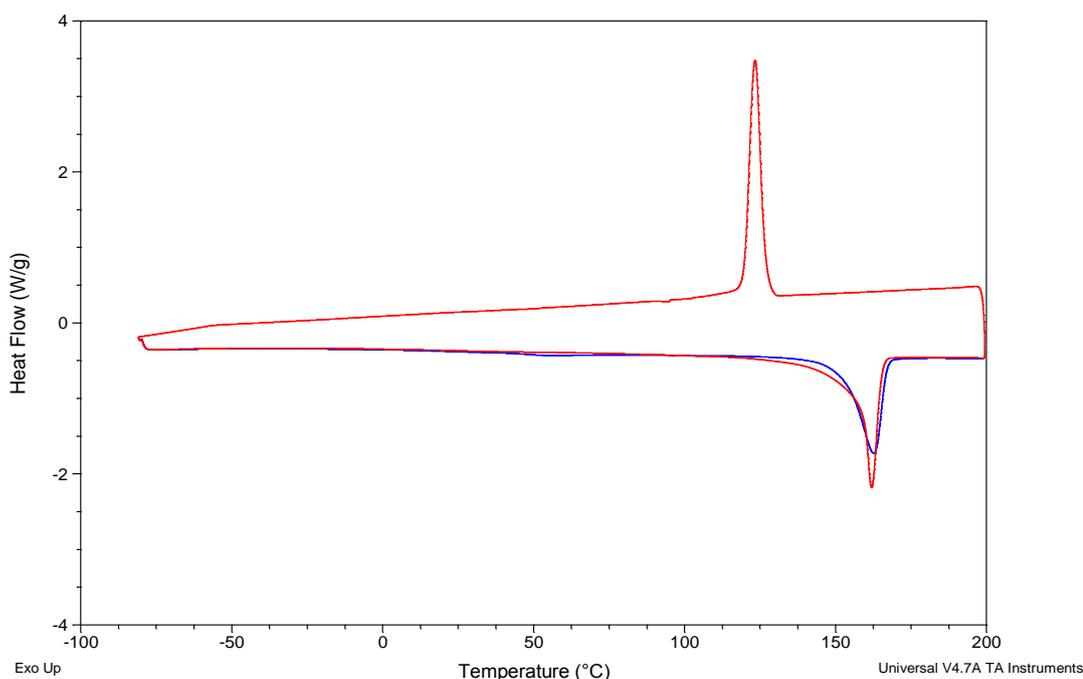


Figura 5.25. Termograma de la muestra de PPI + 40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

Tabla 5.5. Análisis global del termograma correspondiente a la muestra de PPI con un 40% de carbonato cálcico.

	Primer Barrido	Segundo Barrido
T_g (°C)	No se aprecia	No se aprecia
T_m (°C)	54.8	No se aprecia
T_m (°C)	162.6	161.9
Calor fusión (J/g)	45.7	53.3
T_c (°C)	-	123.3
Calor cristalización (J/g)	-	50.0

En la **Figura 5.27** se recoge un zoom de la **Figura 5.25** en el intervalo de temperatura (120°C-190°C) en el cual ocurre el proceso de fusión de la mayor fracción de fase cristalina de la matriz de polipropileno. El análisis del proceso de fusión del primer barrido nos mostró que la temperatura de fusión de la parte cristalina de la matriz polimérica de nuestro composite fue 162.6°C y el flujo de calor aportado fue de 76.80 J/g (**Tabla 5.5**). El análisis del proceso de fusión del segundo barrido nos indicó una temperatura de fusión de 161.9°C y un flujo de calor total aportado de 80.6 J/g (**Tabla 5.5**).

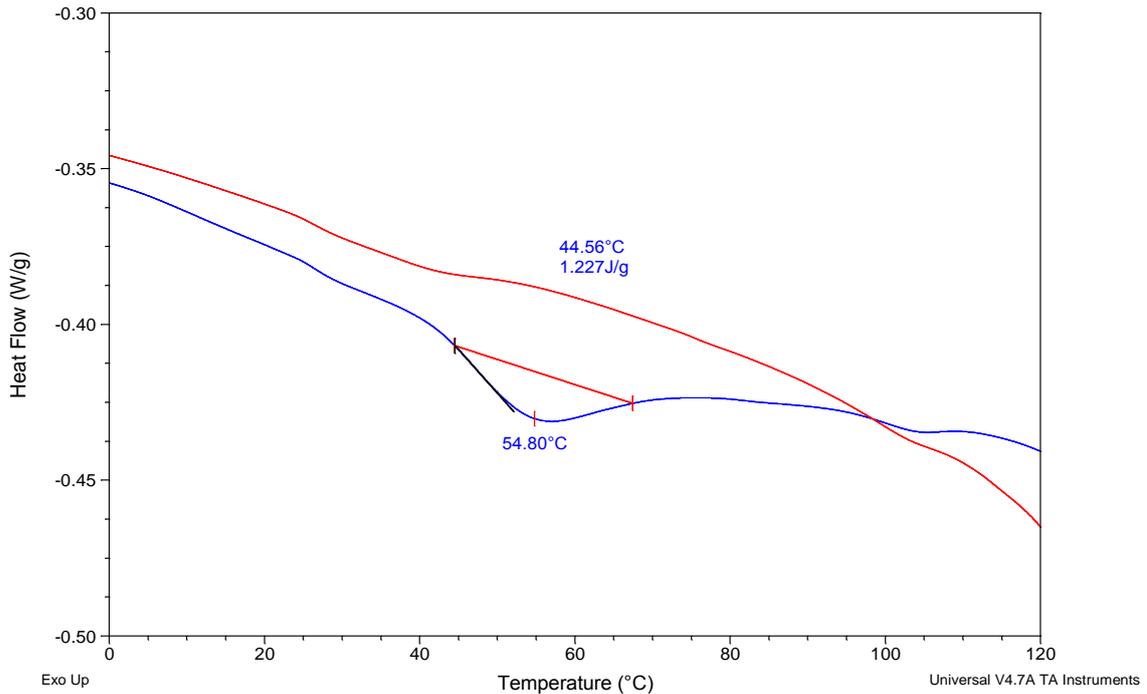


Figura 5.26. Termograma de la muestra de PPI+40% Carbonato Cálculo en el rango de temperaturas comprendido entre 0°C y 120°C. Primer ciclo de color azul y segundo ciclo de color rojo.

En la **Figura 5.28** se muestra un detalle de los resultados obtenidos en el proceso de enfriamiento de 200°C a -80°C. En el enfriamiento tiene lugar un proceso exotérmico a 123.4°C, asociado con el proceso de cristalización de la matriz polimérica del composite. El flujo de calor desprendido durante dicho proceso evaluado mediante la integración del área, fue de 85.1 J/g (**Tabla 5.5**).

Finalmente en la **Figura 5.29** se muestra la representación de la dependencia con la temperatura de la derivada del flujo de calor con la derivada de la temperatura. De nuevo en esta figura queda patente la mayor complejidad del proceso de fusión en el segundo barrido, como consecuencia de la fusión de la fase cristalina de dos formas alotrópicas del polipropileno (γ y α).

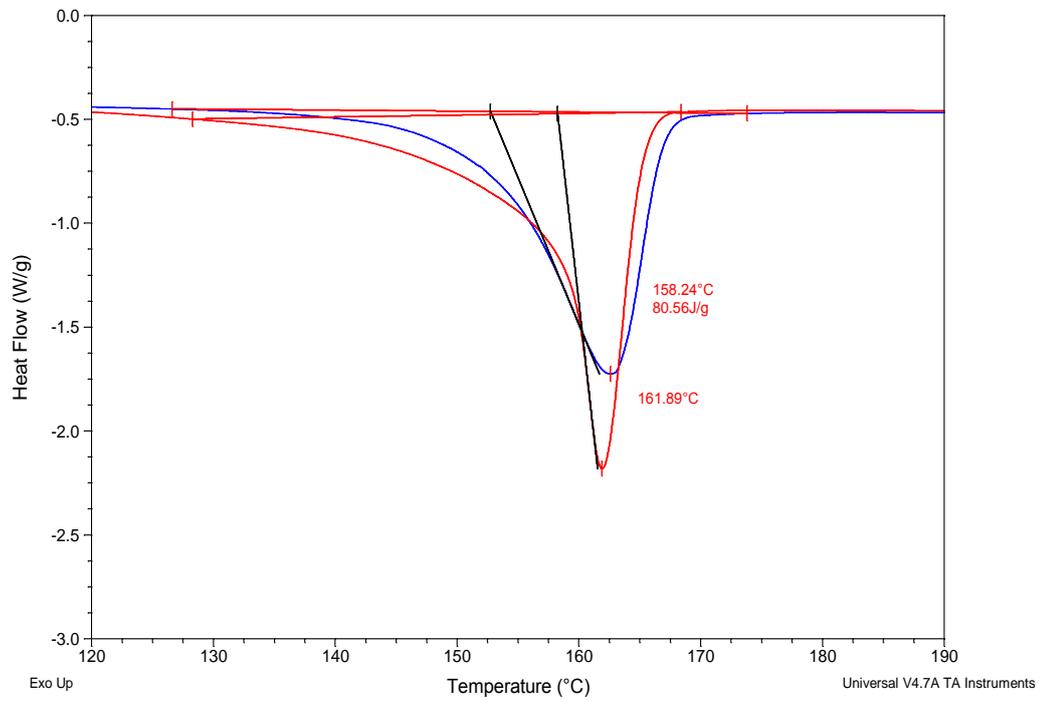
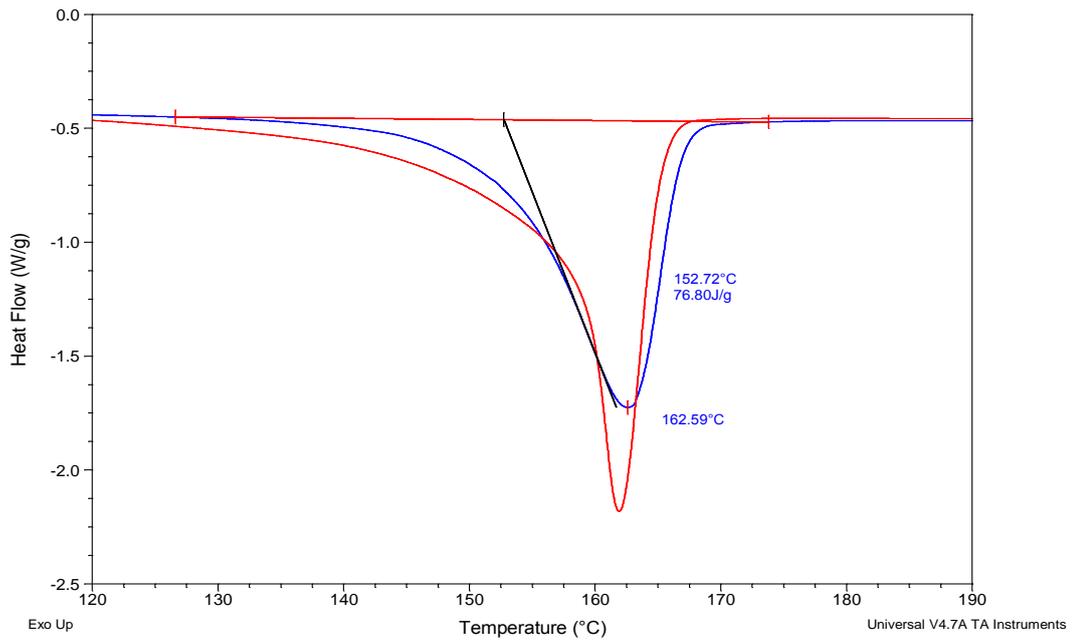


Figura 5.27. Termograma de la muestra de PPI+40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre 120°C y 190°C. En la parte superior análisis del primer barrido y en la parte inferior análisis del segundo barrido.

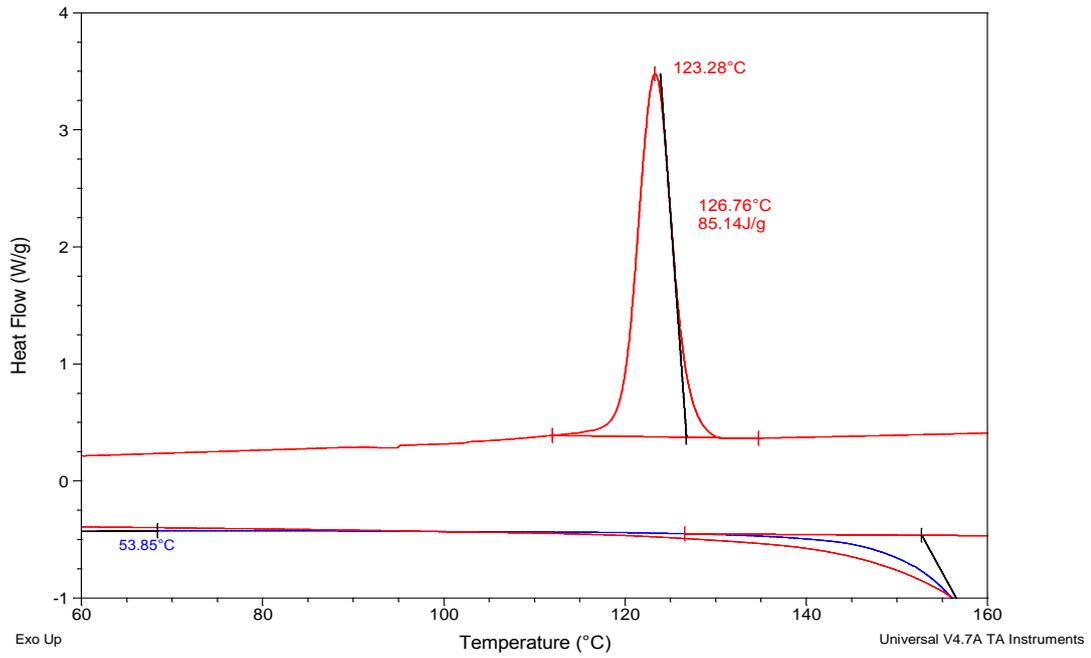


Figura 5.28. Termograma de la muestra de PPI+40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre 60°C y 160°C. Curva roja segundo ciclo.

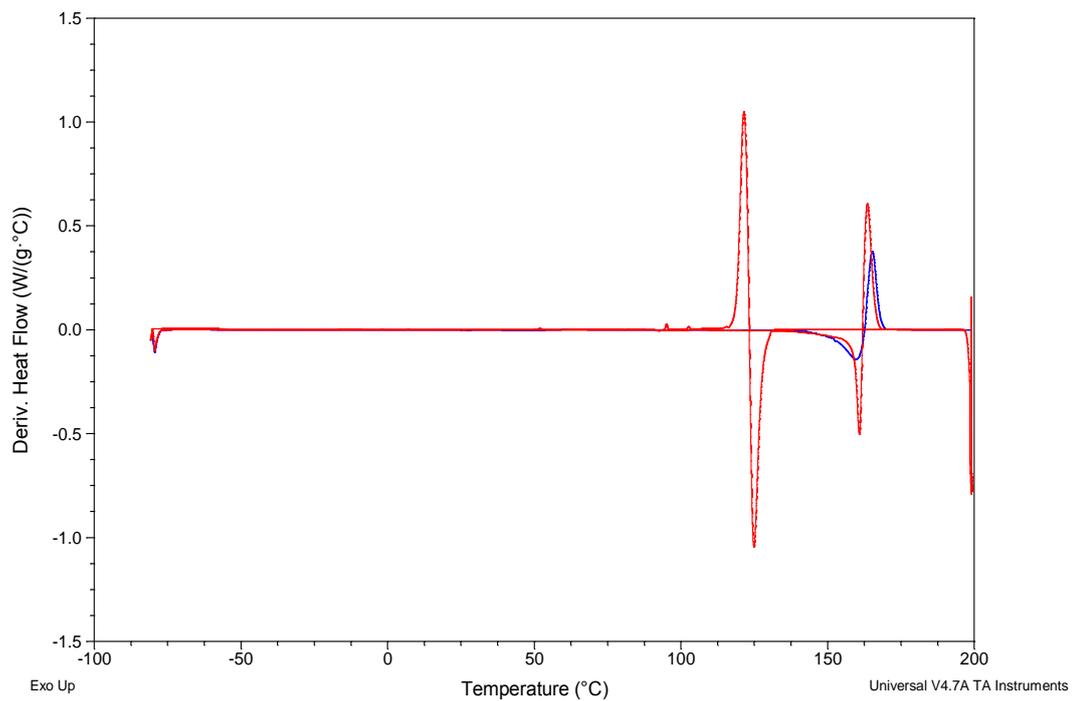


Figura 5.29. Derivada del flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de PPI+40% CaCO₃ en el rango de temperaturas comprendido entre -80°C y 200°C.

De acuerdo con los resultados del análisis de DSC de la muestra de PPI con un 40% de carbonato cálcico:

- La **transición vítrea**, que se debería dar alrededor de -20°C , no se ha podido apreciar en ninguno de los dos barridos.
- Al realizar el primer barrido, para eliminar la historia térmica del material, se ha podido observar una apreciable caída de la línea base que se debe a la **fusión** de los cristales formados a temperatura ambiente. Este proceso no es visible en el segundo barrido.
- Las temperaturas de **fusión** en ambos barridos son muy similares, pero el flujo de calor es un 5% inferior en el primer barrido. Es decir, las condiciones del ensayo de DSC llevado a cabo son más favorables para la cristalización del PPI que las condiciones de procesamiento de las muestras empleadas por la compañía suministradora.
- El flujo de calor que desprende el polímero en el proceso de **cristalización**, 85.1 J/g , es muy similar al que se aporta en el proceso endotérmico de fusión, 80.56 J/g .

Los flujos de calor, están representados ambos en valor absoluto, pero hay que tener en cuenta que la fusión es un proceso endotérmico y la cristalización es un proceso exotérmico, por tanto cada uno llevaría su signo correspondiente.

5.2.7 Análisis comparativo de los resultados de DSC de las muestras de PPI sin/con los diferentes refuerzos

En este apartado se procederá a realizar un análisis comparativo de los parámetros más significativos de las cinco muestras ensayadas. Así, se llevara a cabo un análisis del efecto de la naturaleza de refuerzo en los procesos de fusión y cristalización.

(a) Análisis del proceso de fusión detectado alrededor de 50°C

El polipropileno tiene su temperatura de transición vítrea alrededor de los -20°C y en el primer barrido todas las caídas de las líneas base superan los 40°C . Así en los termogramas el primer proceso visible aparece alrededor de los 50°C . Este proceso, como ya se comentó anteriormente, está asociado con la fusión de los cristales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente después de su procesamiento. La temperatura ambiente es superior a la temperatura de transición vítrea, la movilidad de las cadenas moleculares a temperatura ambiente es suficiente para que se pueda producir un cierto reordenamiento de las cadenas moleculares formándose esos nuevos cristales que funden alrededor de 50°C .

Este proceso de fusión está poco definido, por lo que la temperatura de fusión resultado del análisis presenta bastante incertidumbre. Por esta razón, no se va a indicar ninguna correlación entre la temperatura de fusión obtenida y la naturaleza del refuerzo empleado (**Tabla 5.6**).

La muestra de polipropileno no muestra esta temperatura de fusión, lo cual nos indica que la presencia de refuerzo, sea cual sea su naturaleza, parece favorecer la formación de

crisales durante la permanencia de las muestras a temperatura ambiente. A pesar de ser un proceso poco definido, si se observa en nuestros termogramas que la definición de este proceso es mayor en el caso del PPI reforzado con carbonato de calcio. Este hecho probablemente puede estar relacionado con el pequeño tamaño de partícula de este refuerzo observado por SEM.

En el segundo barrido, de todos los composites analizados no aparece este proceso de fusión. Este resultado indica que la dinámica del ciclo térmico del segundo barrido imposibilita la formación de estos crisales. Probablemente se requiera más tiempo para su formación.

Tabla 5.6. Análisis del proceso de fusión de los crisales formados durante la permanencia de la muestra a temperatura ambiente después de su procesado.

	PPI	PPI+30%FV	PPI+30%talco	PPI+40%talco	Pi+40%CaCO ₃
$T_m, ^\circ\text{C}$	—	54.7	51.7	53.4	54.8

(b) Análisis del proceso de fusión detectado alrededor de la temperatura de 165°C

El proceso endotérmico que aparece en los termogramas de todas las muestras analizadas alrededor de 165°C está asociado a la fusión de la fase cristalina del PP, mayoritariamente de la fase alotrópica α .

En la **Tabla 5.7**, se muestra el valor de la temperatura de fusión y el flujo de calor aportado en ambos barridos. Puesto que el flujo de calor, evaluado como el área del pico de fusión, está directamente relacionado con el porcentaje de fase cristalina (x_c), en la penúltima fila se recoge el resultado del cálculo de dicho porcentaje.

Para el cálculo de dicho porcentaje se empleó la siguiente relación:

$$\% \text{cristalinidad} = \frac{\text{Área normalizada}}{\text{Valor teórico}(100\% \text{ cristalino})} \cdot 100 \quad (14)$$

donde el numerador se evaluó a partir del análisis de los picos de fusión de nuestros termogramas de DSC, y el denominador, que representa el calor necesario para fundir el material si fuese 100% cristalino se tomó como 170J/g, valor que corresponde a la fusión de la forma alotrópica α del PP⁶.

⁶ Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.

Tabla 5.7. Análisis del proceso de fusión para ambos barridos de todas las muestras analizadas.

	PPi	PPi+30%FV	PPi+30%talco	PPi+40%talco	Pi+40%CaCO ₃
<i>T_m</i> , °C	164.9/162.1	162.9/162.3	163.8/163.8	163.0/163	162.6/161.9
<i>Flujo calor</i> , J/g	86.6/98.9	90.8/104.1	64.0/76.2	77.0/87.3	76.8/80.6
<i>x_c</i> %	50.9/58.2	53.4/61.2	37.6/44.8	45.3/49.6	45.2/47.4
<i>Δx_c</i> %		4.8/5.2	-26.1/-23.1	-11.0/-14.8	-11.2/-18.6

Primer barrido/segundo barrido

Δx_c : variación del % cristalinidad de los barridos, tomando como referencia la muestra sin refuerzo. El signo negativo representa un descenso. La fórmula empleada para el cálculo ha sido: $\Delta x_c \% = \frac{x_c(\text{muestra reforzada}) - x_c(\text{muestra sin refuerzo})}{x_c(\text{muestra sin refuerzo})} \cdot 100$

Del análisis comparativo de los resultados de DSC obtenidos para las muestras con refuerzos de diferente naturaleza se concluye que:

- La adición de refuerzo no influye significativamente en la temperatura de fusión. Solo hay una diferencia de dos grados como máximo. Además el tipo de refuerzo no tiene un efecto considerable en la temperatura de fusión, ya que la temperatura de fusión son similares para todos los aditivos de refuerzo analizados.
- Comparando el segundo barrido con el primer barrido, la temperatura de fusión han sufrido un pequeño descenso, excepto la de la muestra de refuerzo de talco que se han mantenido con el mismo valor.
- En ambos barridos, el orden de mayor a menor flujo de calor aportado a las muestras es: Flujo calor de PPi refuerzo de 30% de FV > Flujo calor de PPi sin refuerzo > Flujo de calor de PPi refuerzo de 40% de talco > Flujo calor de PPi refuerzo de 40% de carbonato cálcico > Flujo de calor de PPi refuerzo de 30% de talco. Es decir, la presencia de refuerzo reduce el % de cristalinidad de la matriz de PPi excepto en el caso de las fibras de vidrio, en cuyo caso se observa un aumento del grado de cristalinidad de aproximadamente un 5 % en ambos barridos. Es decir, las fibras de vidrio favorecen el ordenamiento de las cadenas moleculares del PPi mientras que las partículas de refuerzo de talco y CaCO₃ dificultan de alguna manera el ordenamiento de la matriz polimérica, reduciéndose el % de cristalinidad respecto el PPi sin refuerzo.
- En el segundo barrido aumenta en todos los casos el % de cristalinidad, probablemente porque el ciclo térmico del segundo barrido es más favorable para la formación de cristales que el ciclo térmico empleado en el procesado de las muestras. La diferencia en el % de cristalinidad de ambos ciclos, para las muestras con refuerzo varía en el siguiente sentido: PPi/30FV > PPi/30 talco > PPi/40 talco > PPi/40 carbonato cálcico.
- Todas las muestras analizadas muestran la presencia de una fracción significativa de fase cristalina. Esta alta fracción de fase cristalina puede ser la responsable de

que no sea visible la temperatura de transición vítrea del PP que debería aparecer alrededor de -20°C .

(c) Análisis del proceso de cristalización

Los resultados del análisis del proceso de cristalización de todas las muestras se recogen en la **Tabla 5.8**.

Tabla 5.8. Análisis del proceso de cristalización de todas las muestras analizadas.

	PPi	PPi+30%FV	PPi+30%talco	PPi+40%talco	Pi+40%CaCO ₃
<i>T_c</i> , °C	119.0	126.6	126.9	126.1	123.3
<i>Flujo calor</i> , J/g	93.4	93.8	74.9	88.7	85.1

Se pueden obtener una serie de conclusiones, que son:

- La adición de refuerzo favorece el inicio del proceso de cristalización, especialmente para refuerzo de fibras de vidrio y talco, ya que durante el enfriamiento empiezan a cristalizar a temperaturas más elevadas. Esto debe de estar relacionado con la morfología de este tipo de refuerzos (fibras y placas).
- En térmicos del flujo de calor, la muestra con 30% de refuerzo de fibra de vidrio es la que más flujo de calor desprende al cristalizar. Entre el talco y CaCO₃ la muestra reforzada con las partículas de CaCO₃ es la que menos. Por tanto, de acuerdo con nuestros resultados, la fibra de vidrio es la que más favorece el crecimiento de la fase cristalina, seguida por las partículas de talco. La mayor efectividad de crecimiento de cristales con el aditivo de placas de talco, en comparación con las partículas de CaCO₃, probablemente está directamente relacionada con la morfología de las placas de talco.
- Para un mismo refuerzo, si se aumenta el porcentaje de refuerzo, el flujo de calor que desprende la muestra aumenta, por tanto, el porcentaje de refuerzo es influyente en el flujo de calor. En el sentido de que a mayor cantidad de refuerzo, mayor calor desprendido en el proceso de cristalización.

(d) Análisis de la temperatura de degradación

En nuestro ensayo, tanto el primer barrido como el segundo, solo llegan a una temperatura de 200°C y por tanto no se puede apreciar en ninguna de las muestras la temperatura de degradación, ya que según bibliografía, la temperatura de degradación del polipropileno está alrededor de los 285°C .

Como en ningún momento se alcanza la temperatura de degradación, todos los procesos térmicos que le ocurren a las muestras, en nuestros ensayos de DSC, son reversibles.

5.3 Análisis Dinamomecánico (DMA)

Dentro de la variedad de ensayos mencionados en el capítulo anterior, se ha elegido el de viga biempotrada, ya que es el óptimo para muestras rígidas de hasta 100 mm de longitud y el recomendado para muestras que deforman fuertemente en flexión en 3 puntos, como los termoplásticos.

Las muestras suministradas por la compañía LyondellBasell, consistían en planchas de 21×14×0.3cm, tamaño no adecuado para las medidas de DMA (**Figura 5.30a**). Por esta razón, lo primero que se hizo fue preparar las probetas de geometría adecuada utilizando para ello una sierra circular de disco. (**Figura 5.30b, c**).

El siguiente paso fue montar las probetas en el DMA. En la **Figura 5.31** se muestra la configuración de la mordaza empleada. Se utilizó una llave dinamométrica digital indicadora del torque (**Figura 5.31b**) para conseguir un correcto ajuste de la tuerca y una disposición perpendicular al eje del tornillo. Se empleó para todas las probetas ensayadas el mismo torque (9 libras por pulgada).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.30. (a) Imagen de las muestras suministradas por LyondellBasell y (b) y (c) probetas empleadas en el ensayo de DMA.

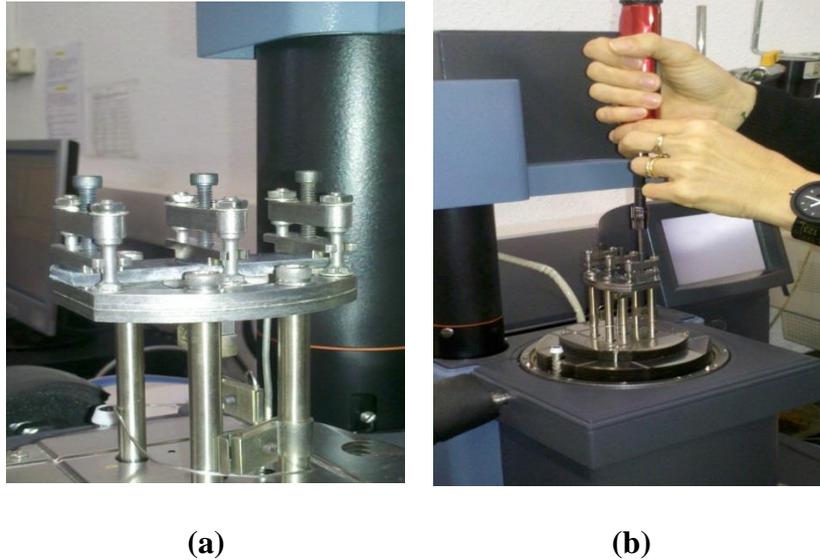


Figura 5.31. (a) Imagen de las mordazas del equipo de medida y (b) imagen montaje de las muestra con un torque constante.

Una vez amordazada la muestra se programó la experiencia, empleando el software del DMA Q – 800 de TA Instruments, con los siguientes parámetros:

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

Se llevaron a cabo ensayos sobre las muestras analizadas previamente por SEM y DSC, con objeto de analizar el efecto de la naturaleza química del refuerzo en las propiedades mecánicas de las muestras de PPI.

Las propiedades mecánicas dependen de la naturaleza química de los constituyentes del material compuesto, pero están fuertemente influenciadas por la naturaleza química del medio en el que se van a usar. Por esta razón se realizaran también los mismos ensayos dinamo-mecánicos pero con los materiales compuestos en medios y tiempos de acondicionamiento diferentes. Así, se realizaron los siguientes Test de resistencia:

- Hot Water Test Resistance: que consiste en sumergir las muestras en agua a 95°C durante 20 y 40 días.
- Suds Test Resistance: que consiste en sumergir las muestras en una disolución al 0.5% de peso de un detergente sin fosfatos a 95°C durante 20 y 40 días.

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.

Para ello se introdujeron probetas de todas las muestras bajo estudio en el interior de viales llenos de agua o de una solución jabonosa al 0.5% en peso. Dichos viales se introdujeron en el interior de una estufa a 95°C. Este tipo de ensayo, que está estandarizado, requiere de la medida de las propiedades mecánicas después de 20 y 40 días de acondicionamiento.



(a)



(b)

Figura 5.32. Acondicionamiento de las probetas para ensayos de DMA. En (a) se muestra la solución jabonosa y en (b) se muestran los viales introducidos en la estufa utilizada para mantener la temperatura a 95°C.

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

Con este análisis se pretende extraer conclusiones de:

- (a) El efecto de la naturaleza química 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. Esto para cada uno de los refuerzos.
- (c) El efecto en el módulo de almacenamiento del tiempo de acondicionamiento para la muestra de PPI sin/con refuerzo. Esto para cada uno de los refuerzos.

El análisis de los resultados se ha realizado en el mismo orden que en los ensayos de DSC, es decir, primero las muestras sin material de refuerzo seguido de las muestras reforzadas con fibra de vidrio, después las muestras reforzadas con talco y finalmente se realizará el estudio de las muestras de polipropileno con refuerzo de carbonato cálcico.

5.3.1 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras sin refuerzo

En primer lugar, en orden a analizar el efecto del medio de acondicionamiento, se ha representado en la **Figura 5.33** el módulo de almacenamiento obtenido en los ensayos dinamo-mecánicos de las probetas de PPI sin y con acondicionamiento previo. En la **Figura 5.33a** se han representado los resultados obtenidos para las probetas acondicionadas en una disolución de agua destilada y en una disolución jabonosa, durante 20 días. Y en la **Figura 5.33b** lo mismo pero para muestras acondicionadas durante 40 días. En ambas figuras se han representado también los resultados de la muestra sin acondicionar.

Por otra parte, en orden a analizar el efecto del tiempo de acondicionamiento, en la **Figura 5.34** se ha representado el módulo de almacenamiento para un mismo con diferentes tiempos de acondicionamiento.

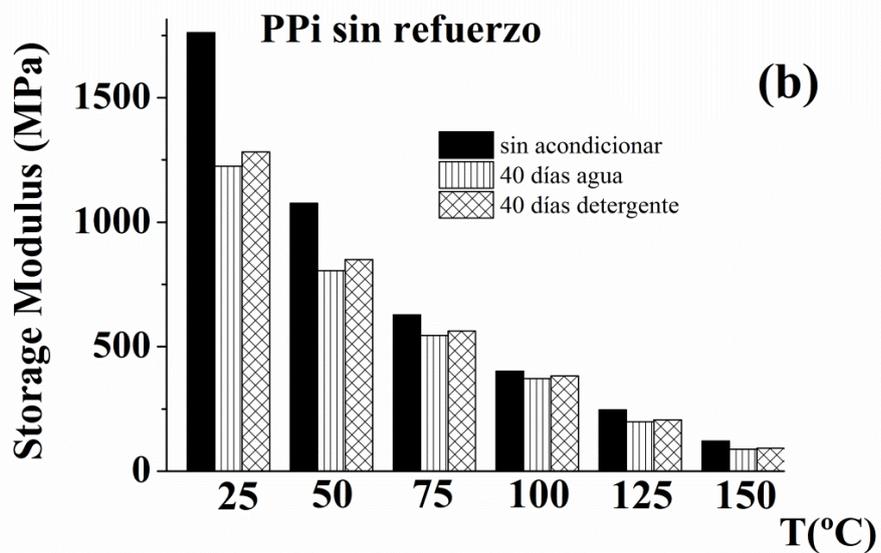
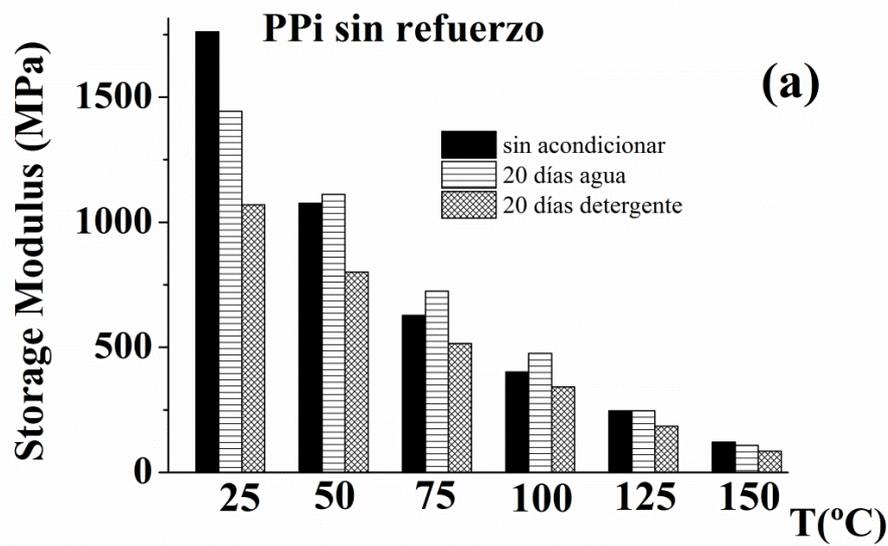


Figura 5.33. Dependencia con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI sin refuerzo. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

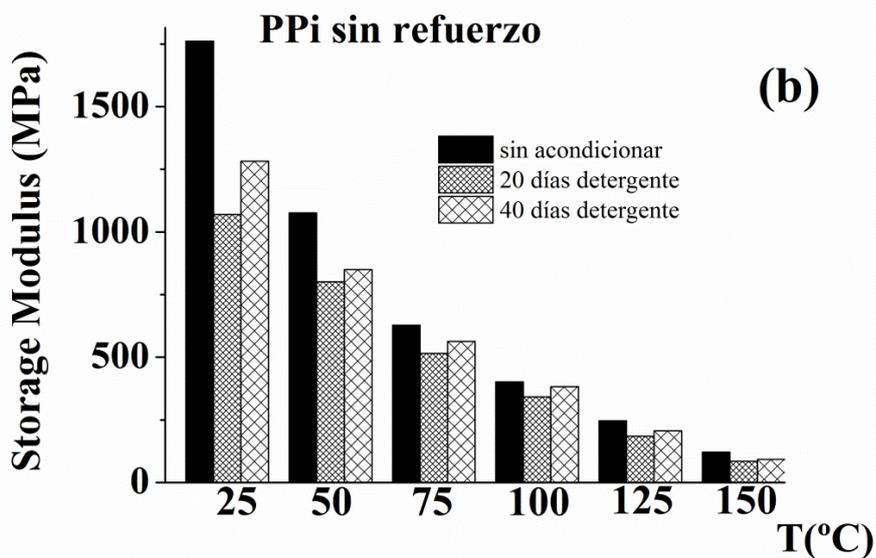
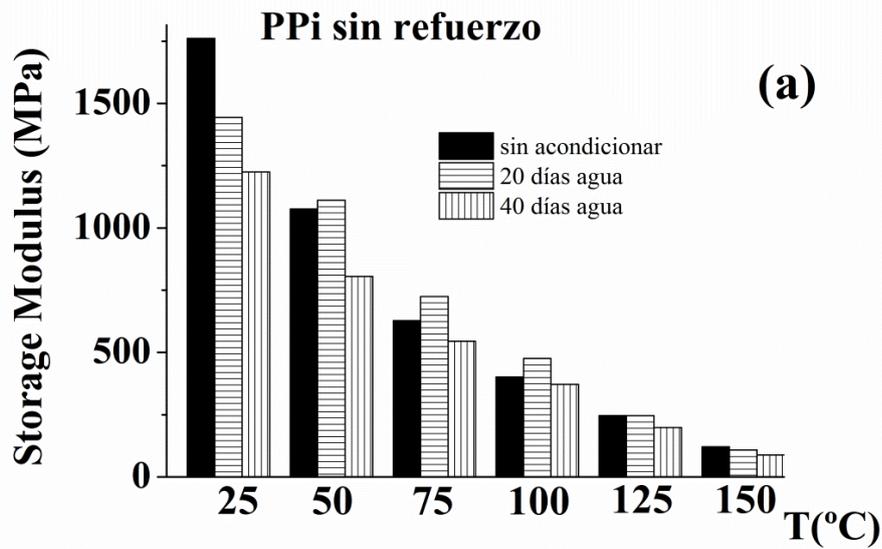


Figura 5.34. Dependencia con la temperatura y con el tiempo de acondicionamiento del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI sin refuerzo. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

De acuerdo con los resultados:

- El valor del módulo, para todas las probetas analizadas, decrece al aumentar la temperatura. Bajo una tensión aplicada al aumentar la temperatura las cadenas moleculares tienen gran movilidad pudiéndose producir un deslizamiento entre ellas.
- Cualquiera que sea el tiempo transcurrido para las muestras acondicionadas con una solución jabonosa, se observa una reducción del módulo respecto al de la

muestra sin acondicionar. Cuando aumenta la temperatura esta reducción es menos significativa. Pero además después de:

- (i) 20 días esta reducción es mayor que en las muestras acondicionadas con agua.
 - (ii) 40 días esta reducción es similar para ambos tipos de acondicionamientos.
- Cuando el medio de acondicionamiento es agua la reducción del módulo, respecto a la muestra sin acondicionar, aumenta con el tiempo de acondicionamiento, ya que a los 20 días, a ciertas temperaturas la muestra acondicionada con agua presenta un valor de módulo mayor, para $T > 25^{\circ}\text{C}$, que la muestra sin acondicionar pero a los 40 días este hecho no ocurre.
 - 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.

5.3.2 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 30% fibras de vidrio

En las **Figuras 5.35** y **5.36** se pueden observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con un refuerzo del 30% de fibra de vidrio para las muestras acondicionadas en agua y detergente durante 20 y 40 días.

En concreto, se ha graficado en la **Figura 5.35** la dependencia con la temperatura del módulo a varias para temperaturas características para tiempos de acondicionamientos de 20 días (**Figure 5.35a**) y de 40 días (**Figure 5.35b**).

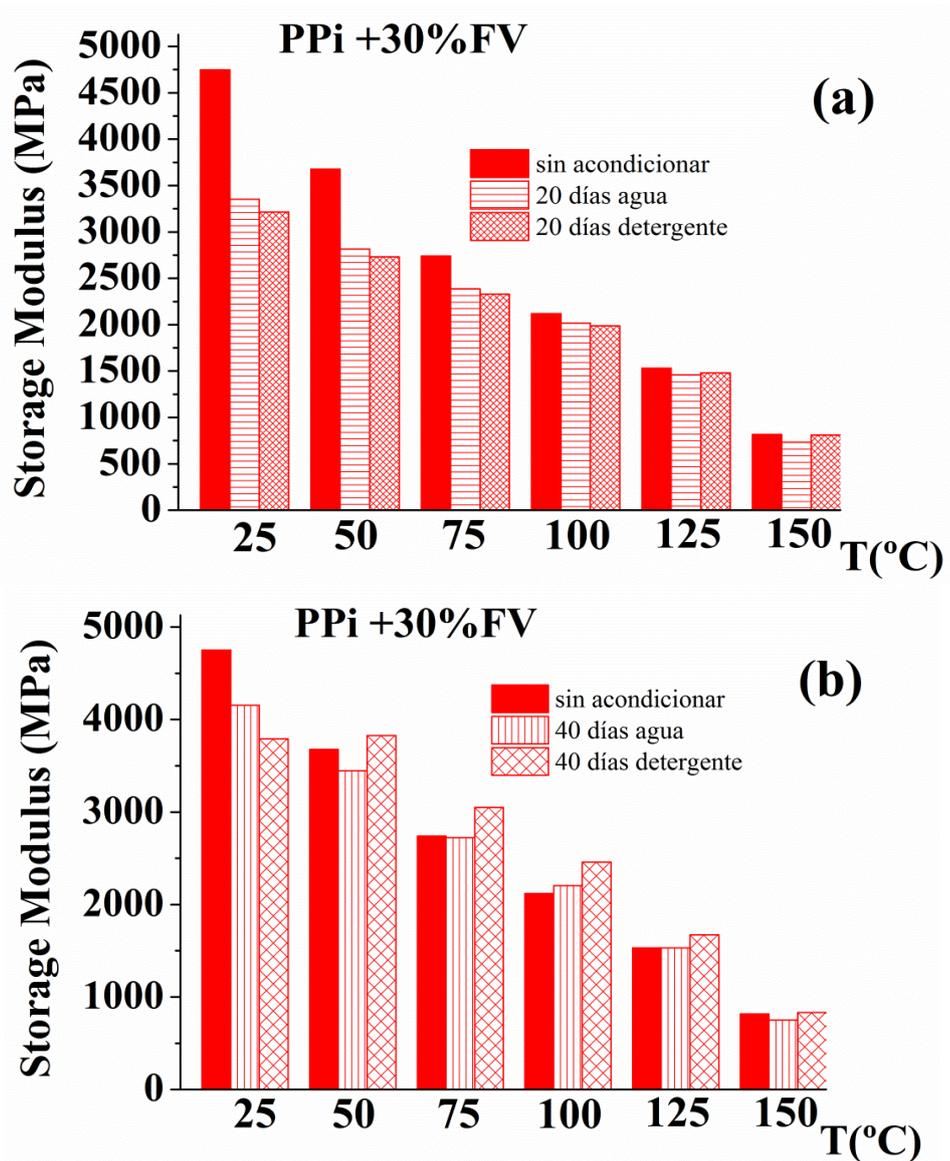


Figura 5.35. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

Por otra parte, en la **Figura 5.36** se ha representado para las mismas temperaturas el valor del módulo para cada uno de los medios de acondicionamiento (a: agua y b: solución jabonosa) en función del tiempo de acondicionamiento.

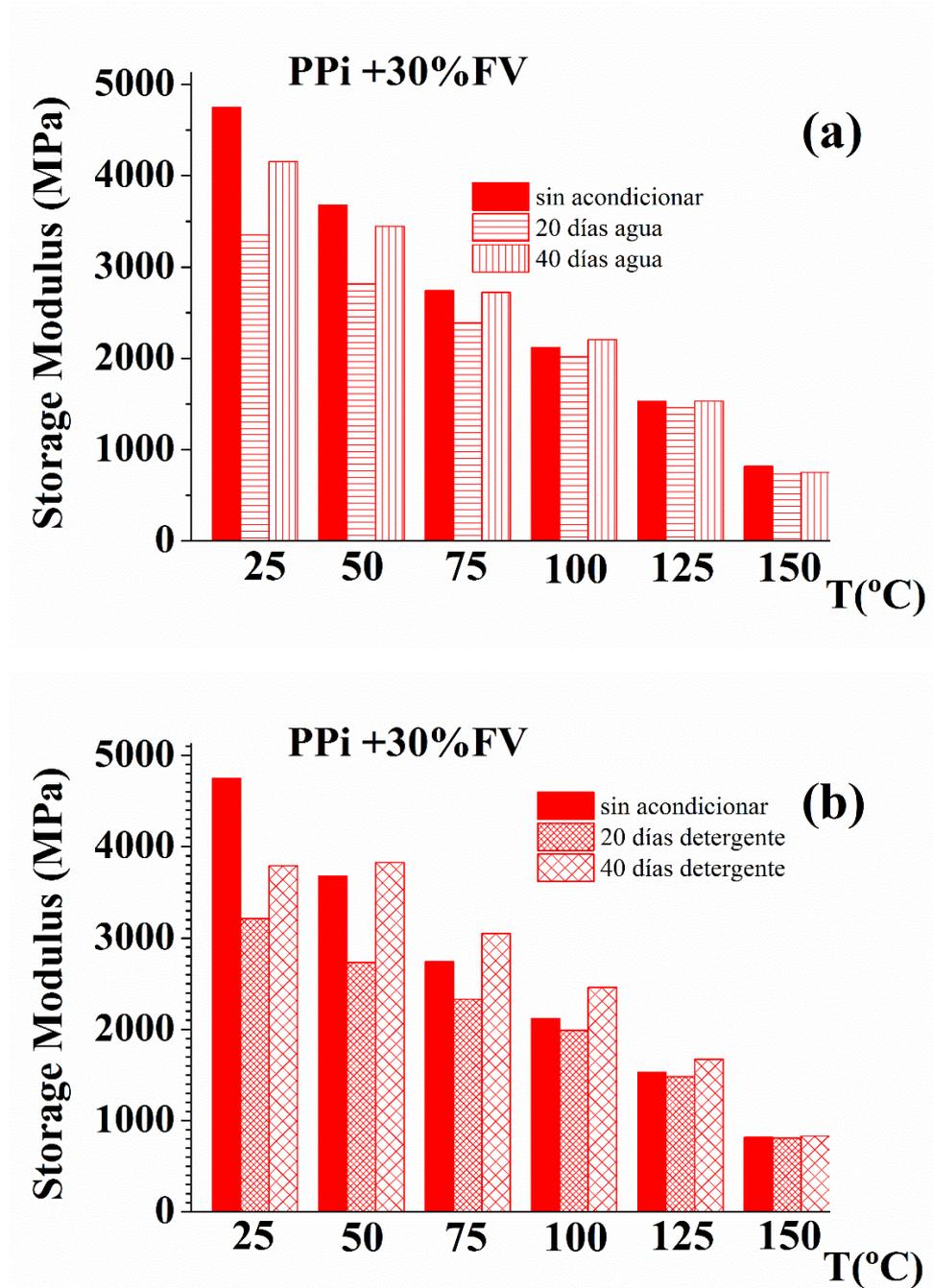


Figura 5.36. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de fibra de vidrio con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

De acuerdo con los resultados:

- El valor del módulo, para todas las probetas analizadas, decrece al aumentar la temperatura. Bajo una tensión aplicada al aumentar la temperatura las cadenas moleculares tienen gran movilidad pudiéndose producir un deslizamiento entre ellas.

- El tiempo de acondicionamiento es un factor determinante. Tanto en los ensayos de Hot Water Test Resistance como en los de Suds Test Resistance, los valores del módulo de almacenamiento son mayores a los 40 días que a los 20 días. A temperatura ambiente se puede observar en ambos tipos de acondicionamiento una diferencia aproximada de 600 MPa. Si se reduce el modulo al acondicionar es porque la unión matriz fibra en presencia de agua o disolución jabonosa se debilita. Sin embargo, esta unión en presencia de ambos medios se refuerza con el tiempo de exposición. Es como si se produjera un mecanismo similar al propuesto por Plueddemann de rotura reversible de la unión²⁰. Es probable que en el procesado la compañía que nos ha suministrado las muestras ha añadido un agente de acoplamiento* que actúa en la interfase matriz-fibra proporcionando un enlace estable incluso bajo condiciones adversas. Para la combinación polipropileno-fibra de vidrio es frecuente el uso de una combinación de un amino silano/anhídrido maleico como agente de acoplamiento²¹.
- En todo el intervalo de temperaturas la muestra sin acondicionar presenta valores de módulo de almacenamiento mayores que las muestras acondicionadas durante 20 días, pero en cambio esto no ocurre si las muestras han sido acondicionadas durante 40 días, ya que a partir de 50°C la muestra acondicionada con detergente pasa a ser la que mayor módulo presenta, por tanto, es importante saber la temperatura a la que estará sometida el material durante su uso para determinar si es necesario acondicionarlo o no para obtener mejores propiedades mecánicas.

5.3.3 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 30% de talco

En las **Figuras 5.37 y 5.38** se pueden observar los resultados obtenidos, a la frecuencia de 1 Hz, en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con un 30% de talco como refuerzo. Se han representado los resultados con y sin acondicionamiento.

²⁰ Plueddemann EP 1974, *Interfaces in polymer matrix composites*, vol6 Composite Materials Academic, New York.

*Un agente de acoplamiento puede definirse como un material que actúa en la interfaz de materiales diferentes en un material compuesto para proporcionar un enlace estable que resulta en propiedades mejoradas de material compuesto y la retención de estas propiedades en condiciones corrosivas

²¹ Paul J.T. (1969): Glass Fiber Reinforced Crystalline Polypropylene Composition and Laminate. U.S. Patent No. 3,437,550.

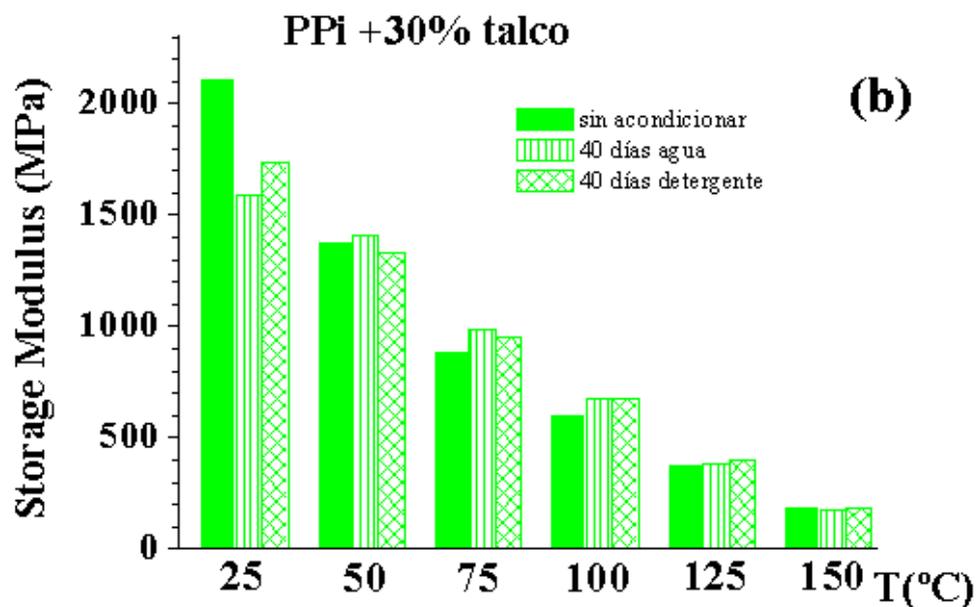
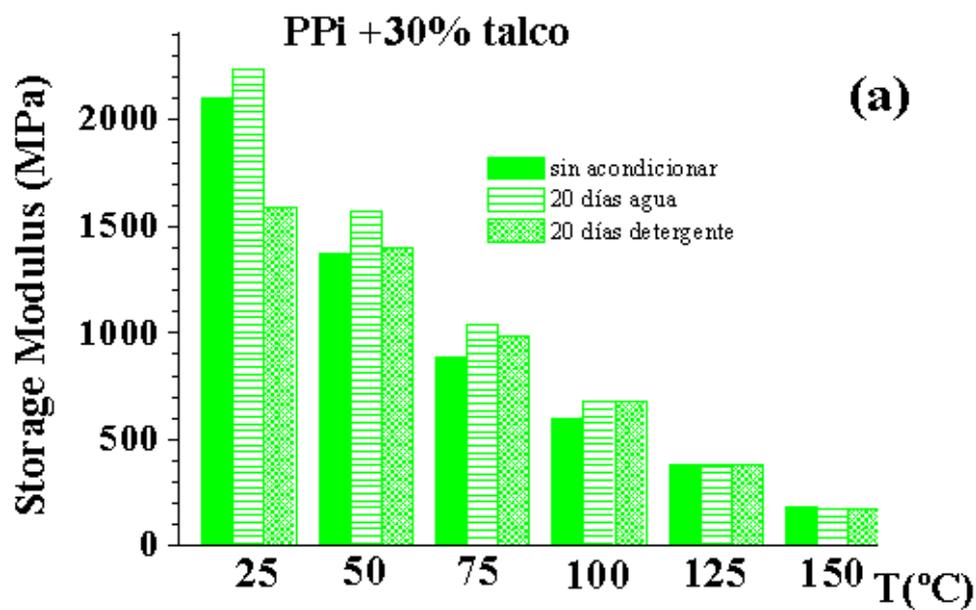


Figura 5.37. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de talco con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

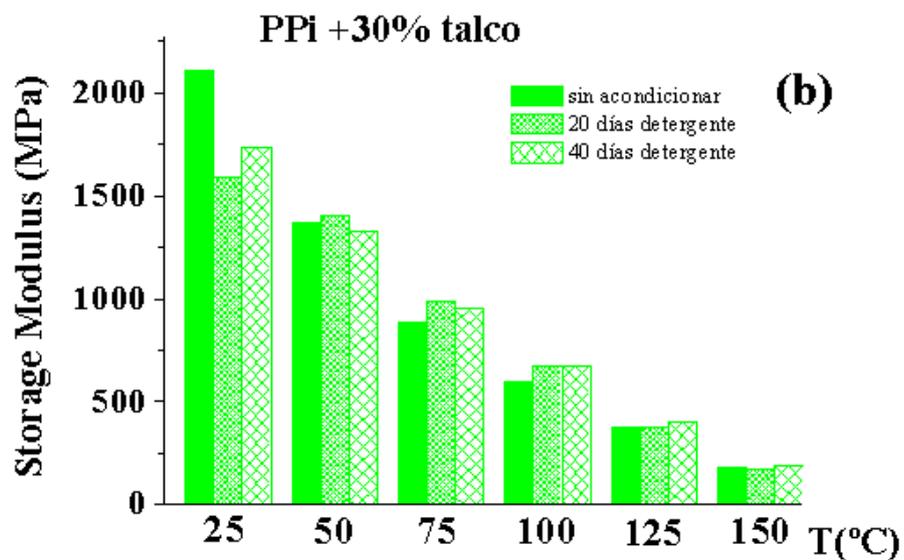
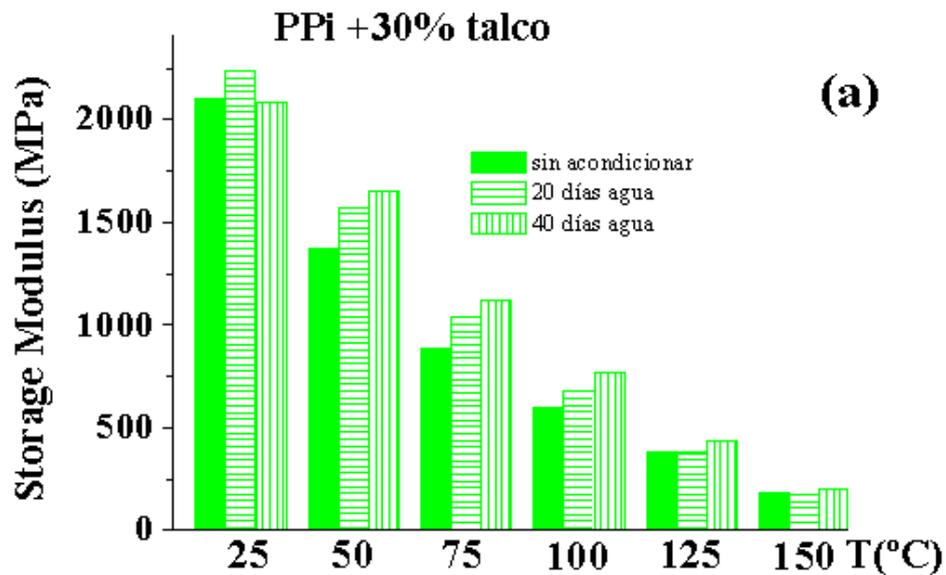


Figura 5.38. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 30% de talco con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con solución jabonosa a 95°C.

De acuerdo con los resultados:

- El valor del módulo, para todas las probetas analizadas, decrece al aumentar la temperatura. Bajo una tensión aplicada al aumentar la temperatura las cadenas moleculares tienen gran movilidad pudiéndose producir un deslizamiento entre ellas.

- En las muestras acondicionadas en agua se observa un ligero incremento del módulo respecto a la muestra sin acondicionar y dicho incremento aumenta con el tiempo de acondicionamiento.
- En las muestras acondicionadas en detergente se observa un aumento del módulo para $T > 25^\circ\text{C}$ respecto a la muestra sin acondicionar. No se observan cambios significativos con el tiempo de acondicionamiento.

5.3.4 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 40% de talco

En las Figuras 5.39 y 5.40 se pueden observar los resultados obtenidos en los ensayos de DMA, a 1 Hz, de las muestras de PPI con un refuerzo del 40% de talco para las muestras acondicionadas en agua y detergente durante 20 y 40 días.

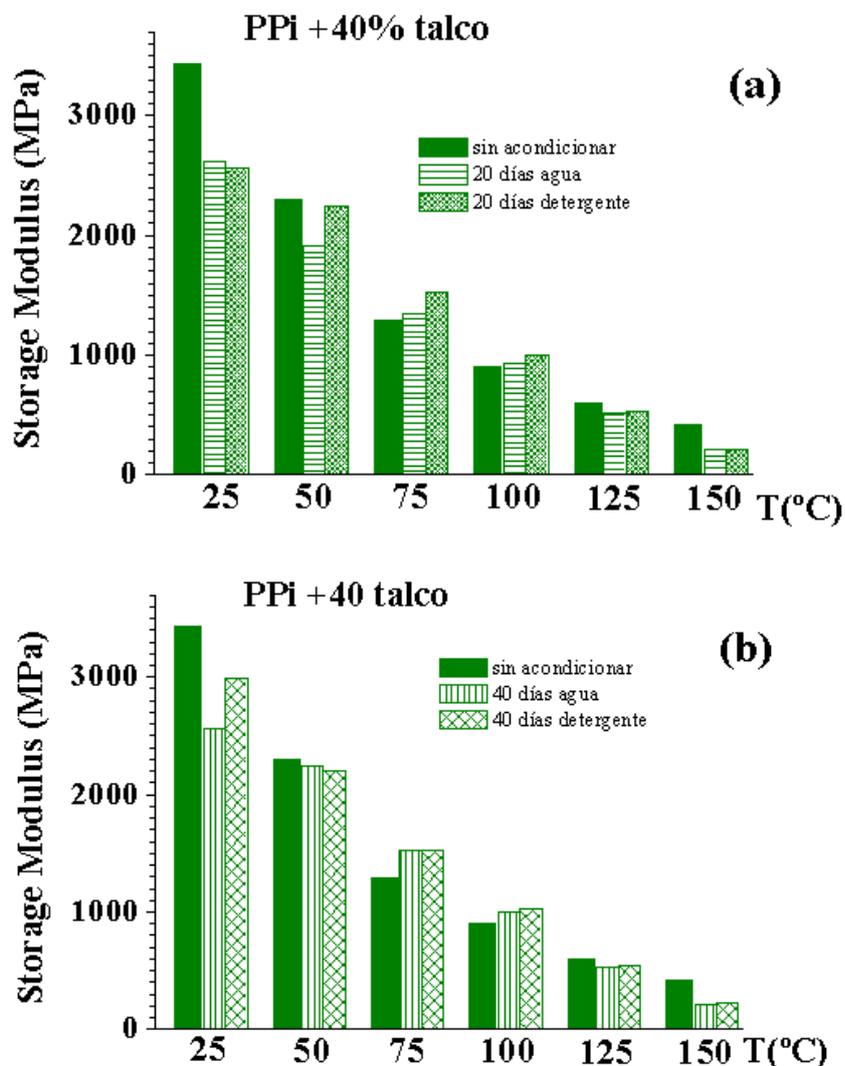


Figura 5.39. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de talco con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

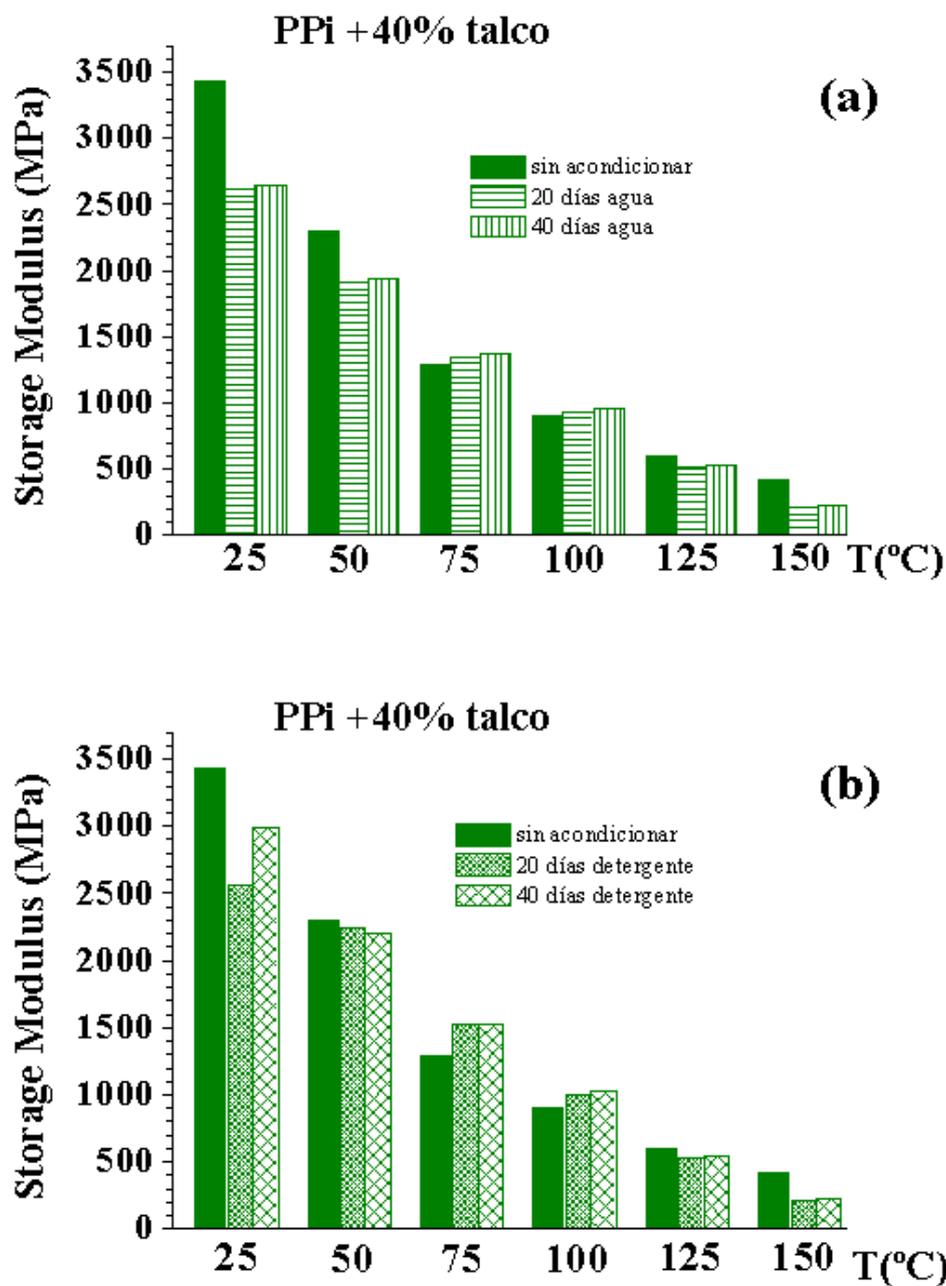


Figura 5.40. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de talco con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

De acuerdo con los resultados para la muestra con un 40% de talco se obtienen resultados similares a los obtenidos para la muestra con un 30% de talco.

5.3.5 Efecto del tiempo y tipo de acondicionamiento en las muestras con un 40% de carbonato cálcico

En las Figuras 5.41 y 5.42 se pueden observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con un refuerzo del 40% de carbonato de calcio para las muestras acondicionadas en agua y detergente durante 20 y 40 días.

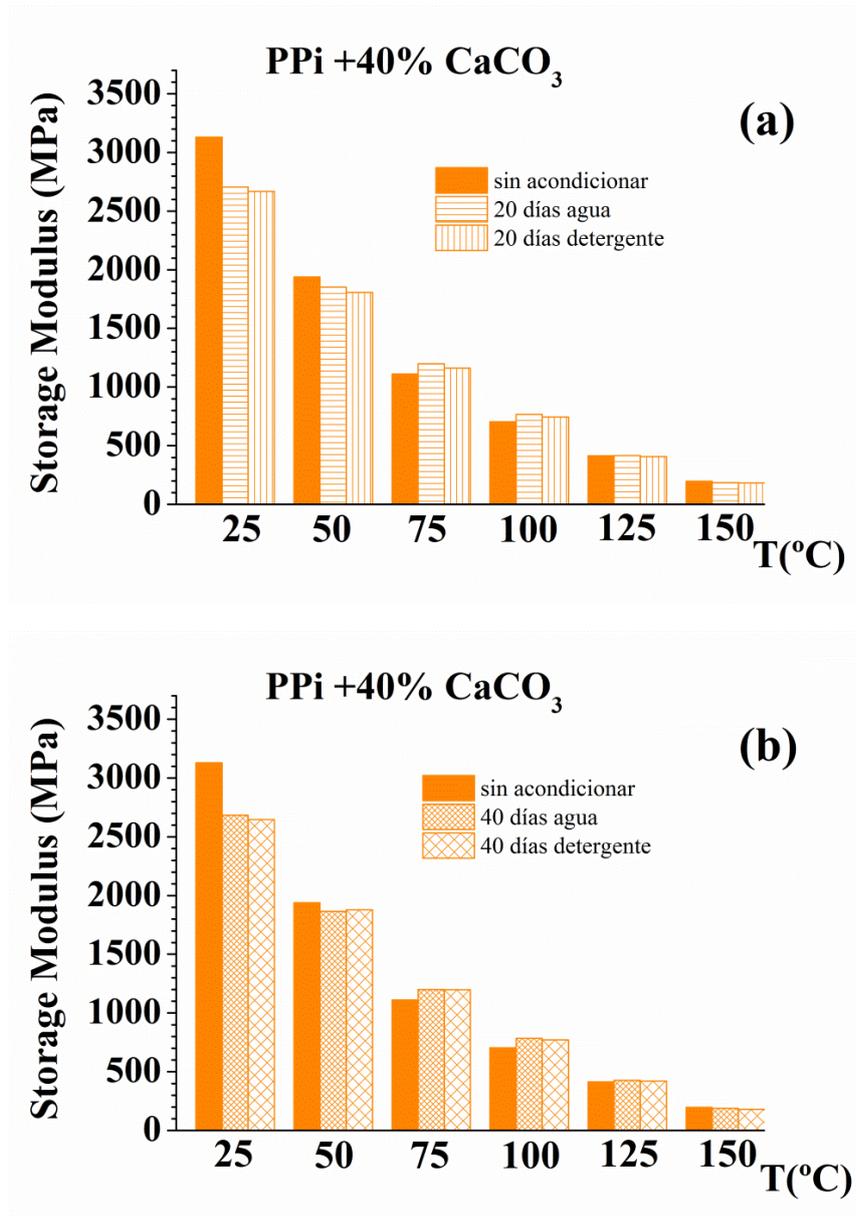


Figura 5.41. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de carbonato de calcio con la temperatura y la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Tiempo de acondicionamiento de 20 días y (b) tiempo de acondicionamiento de 40 días.

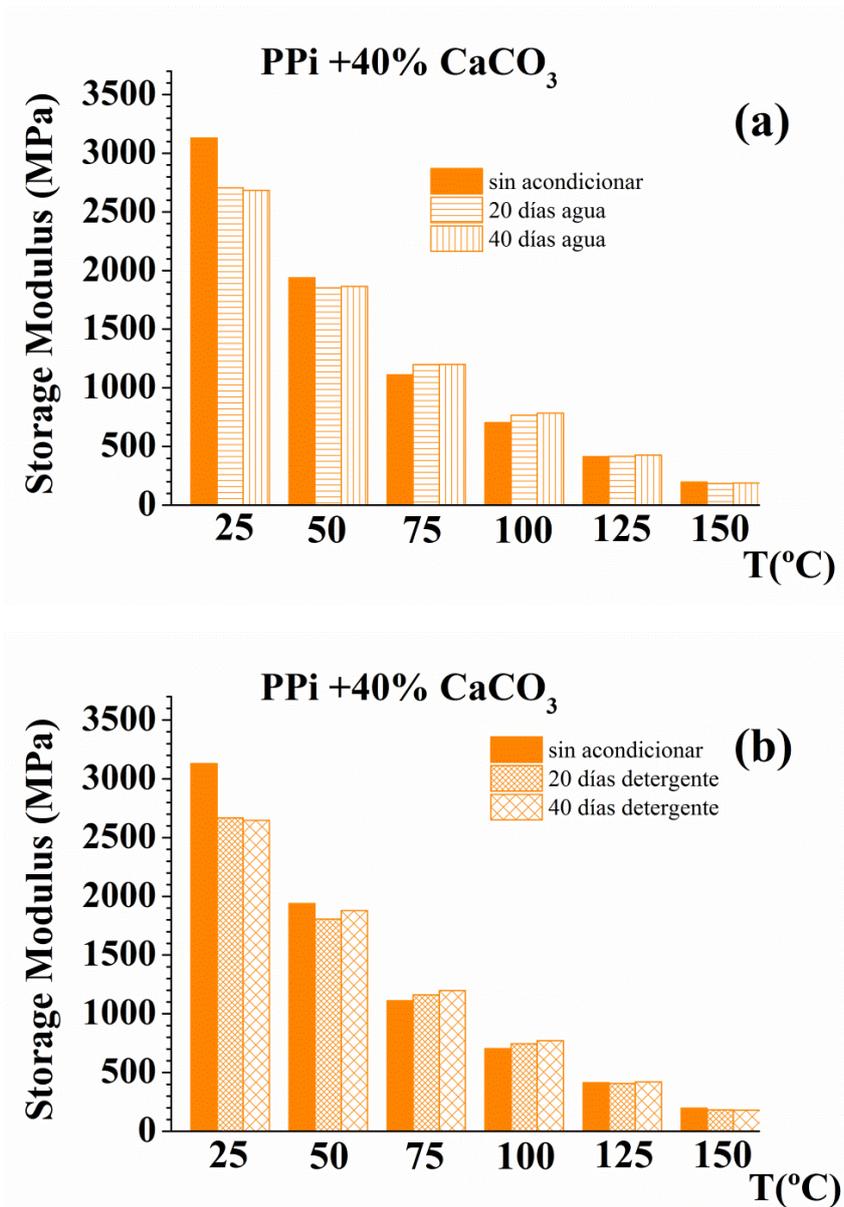


Figura 5.42. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con un 40% de carbonato de calcio con la temperatura y con la naturaleza del medio de acondicionamiento. (a) Acondicionamiento con agua a 95°C y (b) acondicionamiento con detergente a 95°C.

De acuerdo con los resultados:

- El valor del módulo, para todas las probetas analizadas, decrece al aumentar la temperatura. Bajo una tensión aplicada al aumentar la temperatura las cadenas moleculares tienen gran movilidad pudiéndose producir un deslizamiento entre ellas.
- Tanto para 20 días como para 40 días, a temperaturas superiores de 75°C la muestra sin acondicionar presenta valores del módulo inferiores a los de las muestras acondicionadas con agua y detergente.

- El tiempo de acondicionamiento no afecta significativamente al módulo, porque se observan valores similares a los 20 días y a los 40 días de acondicionamiento.
- El módulo no experimenta cambios significativos con el medio de acondicionamiento porque se observan valores similares para las muestras acondicionadas con agua y con detergente.

5.3.6 Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI

En la **Figura 5.43** se pueden observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con diferentes tipos de refuerzos para las muestras sin acondicionar.

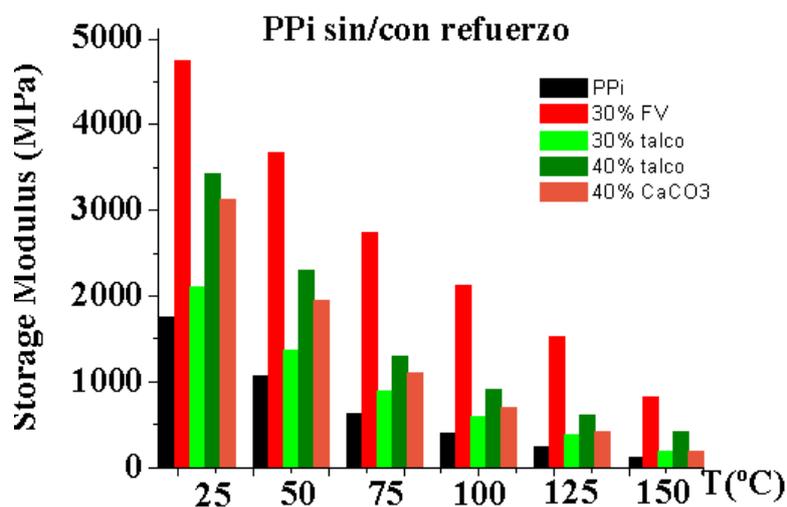


Figura 5.43. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras sin acondicionar.

De acuerdo con los resultados:

- En todas las muestras sin acondicionar se observa una disminución del valor del módulo con el incremento de la temperatura. Por tanto, es importante conocer en que intervalo de temperatura trabajará el material durante su ciclo de vida para saber cuál es su menor módulo de almacenamiento que tendrá, para saber si el material cumplirá las especificaciones mecánicas requeridas.
- Las muestras sin refuerzo son las que menor módulo de almacenamiento presentan. Por tanto, introducir aditivos de refuerzo incrementa en módulo de almacenamiento en las muestras sin acondicionar.
- Para todo el rango de temperaturas las muestras con refuerzo de 30% de fibras de vidrio son las que mayor valor de módulo de almacenamiento presentan. Además la

diferencia del valor del módulo respecto a las otras muestras es considerable. Por tanto, si se busca incrementar el módulo de almacenamiento el tipo de refuerzo apropiado es la fibra de vidrio.

- Las muestras reforzadas con 40% de talco poseen mayores valores del módulo que las muestras reforzadas con 40% de carbonato cálcico, pero sin tener una diferencia de valores tan excesiva como la de las muestras reforzadas con 30% de fibra de vidrio, ya que entre ambas muestras la diferencia de valor de módulo es en los casos más desfavorables de 300MPa.
- Incrementar el porcentaje de refuerzo tiene un efecto considerable en el módulo de almacenamiento. A temperatura ambiente hay una diferencia en el valor del módulo de 1300MPa entre la muestra reforzada con 40% de talco y la muestra reforzada con 30% de talco.

5.3.7 Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 20 días con agua a 95°C

En la **Figura 5.44** se pueden observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas en agua durante 20 días.

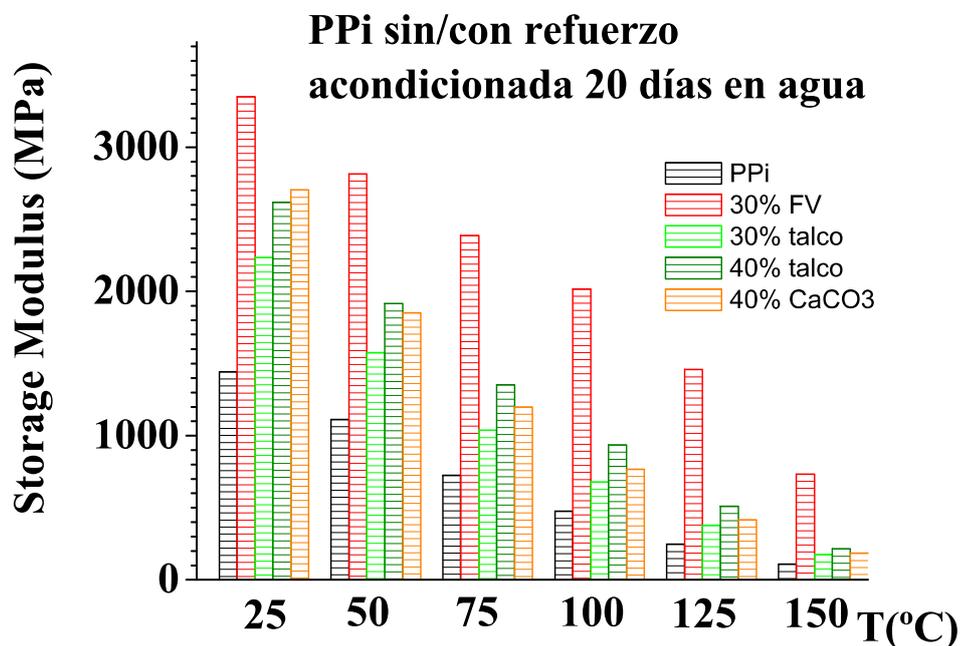


Figura 5.44. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 20 días en agua a 95°C.

De acuerdo con los resultados representados en la **Figura 5.44**:

- Se ha tenido una gran disminución en las muestras de fibra de vidrio de los valores máximos que alcanzaba el módulo de almacenamiento, ya que por ejemplo, en las muestras sin acondicionar teníamos valores de 4800MPa mientras que ahora el máximo valor es de 3400MPa. Por tanto, acondicionar con agua durante 20 días produce una disminución de los valores máximos del módulo de almacenamiento, cuando el refuerzo empleado es el de fibras de vidrio.
- En este caso, a temperaturas inferiores a 50°C las muestras con refuerzo de 40% de carbonato cálcico presentan valores de módulo ligeramente superior que las muestras con refuerzo de talco, pero a temperaturas superiores a 50°C, son las muestras con refuerzo de 40% de talco las que poseen valores de módulo ligeramente superiores. Por tanto, es importante determinar en qué rango de temperaturas trabajará el material durante su ciclo de vida para determinar sus propiedades mecánicas más desfavorables, aunque en este caso la diferencia entre reforzar las muestras con 40% de talco o 40% de carbonato cálcico no es excesiva, ya que en los casos más desfavorables es de 150MPa.
- A medida que se incrementa la temperatura, la diferencia de valor del módulo entre reforzar la muestra con 30% o 40% de talco se va atenuando, pero aun así, si se busca mejorar el módulo de almacenamiento es recomendable incrementar el porcentaje de refuerzo si económicamente es viable o elegir un tipo de refuerzo que aporte mayores propiedades mecánicas.
- Los mayores valores de módulo siempre se dan con el refuerzo de la fibra de vidrio, por tanto, en términos del valor del módulo de almacenamiento es el refuerzo óptimo en este tipo de acondicionamiento.

5.3.8 Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 20 días con detergente a 95°C

En la **Figura 5.45** se han podido observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas en detergente a 95°C durante 20 días.

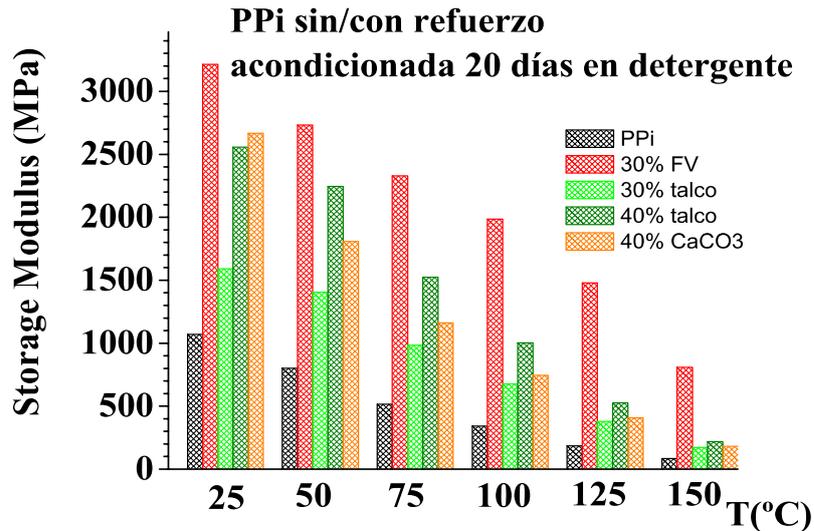


Figura 5.45. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 20 días en detergente a 95°C.

De acuerdo con los resultados:

- Los valores máximos del módulo también se presentan en las muestras reforzadas con 30% de fibra de vidrio, siendo el valor máximo de 3200MPa a la temperatura de 25°C, que es ligeramente inferior al valor obtenido en las muestras acondicionadas con agua, por tanto, acondicionar con detergente durante 20 días provoca una reducción del valor máximo del módulo de almacenamiento.
- Las muestras sin contenido de refuerzo son las que menor módulo de almacenamiento presenta y la diferencia es elevada ya que por ejemplo, a 150°C su valor es ocho veces más pequeño que el de la muestra reforzada con 30% de fibra de vidrio.
- En este caso, la diferencia entre reforzar con 40% de talco o 40% de carbonato cálcico sí que es importante, ya que excepto a temperatura ambiente, las muestras reforzadas con 40% de talco presentan valores del módulo mayores además la diferencia entre los valores obtenidos entre ambas muestras puede llegar a ser hasta de 500MPa. Por tanto, si se acondiciona con detergente, para un mismo porcentaje de refuerzo de talco o carbonato cálcico es aconsejable elegir el talco como refuerzo.
- El porcentaje de contenido de refuerzo es importante conocerlo, porque a medida que este aumenta, también lo hace el valor del módulo de almacenamiento. A temperatura ambiente se llega a tener una diferencia en el valor del módulo de almacenamiento de 1000MPa entre las muestras reforzadas con 40% y las muestras reforzadas con 30% de talco. Esta diferencia entre ambas muestras se atenúa a medida que aumenta la temperatura de trabajo del material.

- A medida que aumenta la temperatura, la diferencia de valor de módulo de almacenamiento entre la muestra reforzada con fibra de vidrio y las otras muestras se hace más elevada, por tanto, el material óptimo como refuerzo para conseguir buenas propiedades mecánicas si se acondiciona con detergente a 95°C durante 20 días es la fibra de vidrio.

5.3.9 Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPi acondicionadas 40 días con agua a 95°C

En la **Figura 5.46** se pueden observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPi con diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas en agua durante 40 días.

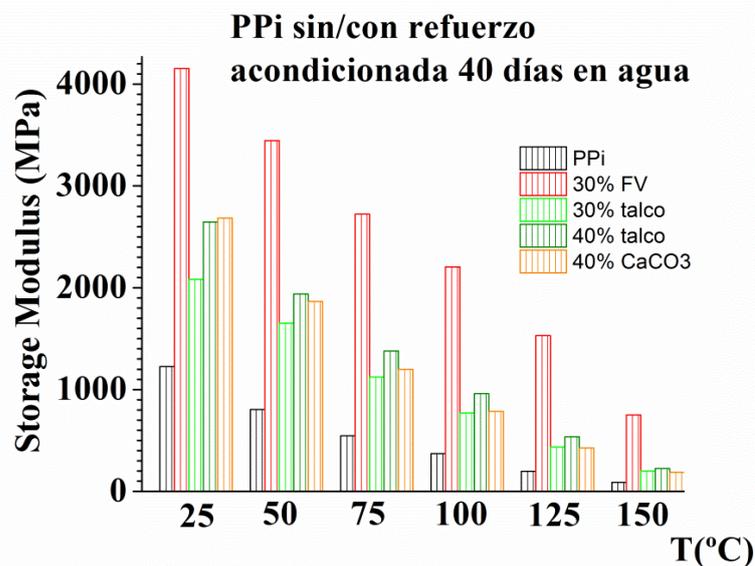


Figura 5.46. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPi con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 40 días en agua a 95°C.

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Figura 5.46**:

- Las muestras reforzadas con fibra de vidrio son las que mayor módulo de almacenamiento presentan en todo el intervalo de temperaturas. Además, el valor del módulo es superior al de las muestras acondicionadas durante 20 días con agua y detergente. Si se debe elegir un tipo de refuerzo con alto módulo para este tipo de acondicionamiento debe ser la fibra de vidrio.
- La diferencia del valor del módulo entre la muestra reforzada con fibra de vidrio y las demás se incrementan a medida que aumenta la temperatura, por tanto es importante conocer la temperatura de trabajo para determinar cuáles serán las propiedades mecánicas del material en el caso más desfavorable.
- El tipo de refuerzo no es un factor determinante si se refuerza en el mismo porcentaje con talco o carbonato cálcico ya que en todo el intervalo de temperaturas

los valores del módulo de almacenamiento son similares en ambos casos. Hasta 25°C la muestra reforzada con 40% de carbonato cálcico es la que presenta valores ligeramente superiores pero pasada esta temperatura es la muestra reforzada con 40% de talco es la que los posee. La diferencia de valor del módulo entre ambas no supera los 200MPa. Aun dándose estas diferencias, son muy leves para ser determinantes de la elección de un tipo u otro de refuerzo.

- El porcentaje de refuerzo en este tipo de acondicionamiento no es un factor tan determinante como en otro tipo de acondicionamientos, ya que la diferencia entre reforzar con 30% o 40% de talco es de 400MPa a temperatura ambiente y decrece a medida que aumenta la temperatura.
- En este tipo de acondicionamiento, se puede apreciar todavía más el efecto del refuerzo de fibra de vidrio ya que a temperatura ambiente, la muestra sin refuerzo posee un valor del módulo de almacenamiento cuatro veces inferior al que presenta la muestra reforzada con fibra de vidrio.

5.3.10 Efecto del tipo de refuerzo en el comportamiento mecánico de las muestras de PPI acondicionadas 40 días con detergente a 95°C

En la **Figura 5.47** se pueden observar los resultados obtenidos a 1 Hz en los ensayos de DMA de las muestras de PPI con diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas en detergente durante 40 días.

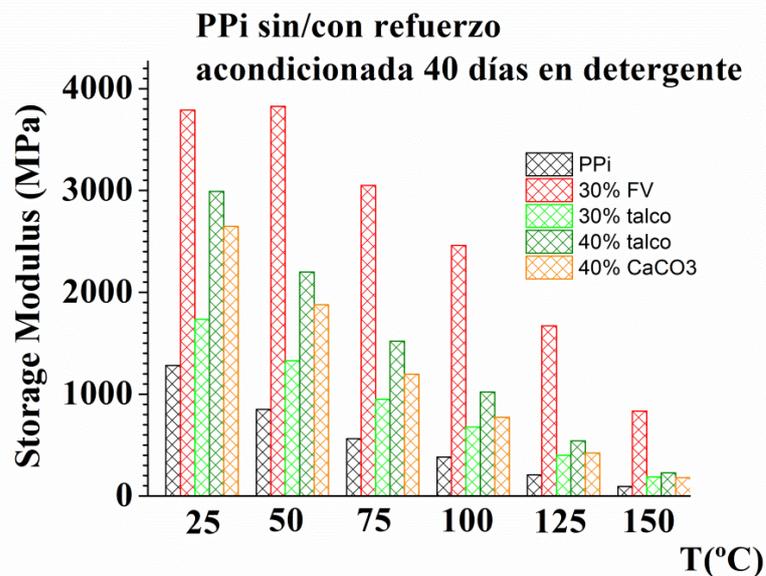


Figura 5.47. Dependencia del módulo de almacenamiento a 1 Hz de la muestra de PPI con los diferentes refuerzos para las muestras acondicionadas 40 días en detergente a 95°C.

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Figura 5.47**:

- En este tipo de acondicionamiento las muestras reforzadas con fibra de vidrio son las que presentan mayores valores del módulo en todo el intervalo de temperaturas. Además, con este tipo de acondicionamiento se consiguen valores del módulo más elevado que acondicionando 40 días pero con agua.
- En este caso, para las muestras con 40% de refuerzo, el talco posee mayor valor de módulo de almacenamiento en todo el intervalo de temperaturas que el carbonato cálcico. No es despreciable, como en otros casos, la diferencia de valor del módulo de almacenamiento que aparece entre un tipo y otro de refuerzo, ya que a temperatura ambiente hay una diferencia del valor del módulo de aproximadamente 900MPa entre la muestra con 40% de talco y la muestra con 40% de carbonato de calcio.
- La muestra sin refuerzo presenta valores de módulo más cercanos a la reforzada con 30% de talco que en otros acondicionamientos, ya que ella ha sufrido un ligero incremento de sus valores y la reforzada con 30% de talco ha sufrido un gran descenso de su módulo de almacenamiento. Este tipo de acondicionamiento reduce las propiedades si el refuerzo empleado es 30% de talco y en cambio las aumenta si la muestra no posee refuerzo.
- Las propiedades mecánicas en este tipo de acondicionamiento vienen dadas por el porcentaje de refuerzo, porque como en el caso del talco, a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo, aumenta el valor del módulo de almacenamiento.
- En todos los ensayos, a medida que aumenta la temperatura de servicio, disminuye el valor del módulo de almacenamiento, por ello, la temperatura de trabajo es un parámetro que es necesario conocer para poder determinar las propiedades mecánicas del material.

6. Conclusiones

- El análisis de la morfología nos indica una buena distribución y dispersión de los aditivos de refuerzo en la matriz de polipropileno de alto impacto. Esto nos indica la existencia de homogeneidad en las propiedades en distintas zonas de las planchas suministradas, de cada uno de los materiales, por la compañía LyondellBasell.
- Todas las muestras analizadas muestran la presencia de una fracción significativa de fase cristalina. Esta alta fracción de fase cristalina puede ser la responsable de que no sea visible la temperatura de transición vítrea del PPI que debería aparecer alrededor de -20°C .
- La adición de componentes de refuerzo, ya sean fibras, placas o partículas, favorece la formación de cierto orden cristalino durante la permanencia de la muestra a

temperatura a ambiente. Estos cristales funden a una temperatura cercana a los 50°C.

- No existe un efecto significativo en la temperatura de fusión con la adición de refuerzos, cualquiera que sea su naturaleza. Únicamente se produce una reducción de dos grados, por tanto, todas las muestras son aptas en el mismo intervalo de temperaturas de trabajo.
- La adición de refuerzo favorece el inicio del proceso de cristalización, especialmente para refuerzo de fibras de vidrio y talco, ya que durante el enfriamiento empiezan a cristalizar a temperaturas más elevadas. Esto debe de estar relacionado con la morfología de este tipo de refuerzos (fibras y placas).
- La adición de fibras de vidrio incrementa el grado de cristalinidad del material y esto provoca que este tipo de material presente una mayor rigidez. En cambio, la adición de partículas de talco y carbonato cálcico dificulta la ordenación de las cadenas, reduciéndose el grado de cristalinidad.
- El valor del módulo, para todas las probetas analizadas, decrece al aumentar la temperatura. Bajo una tensión aplicada al aumentar la temperatura las cadenas moleculares tienen gran movilidad pudiéndose producir un deslizamiento entre ellas.
- Es importante conocer la temperatura y frecuencia de trabajo del material durante su ciclo de vida para determinar correctamente sus propiedades mecánicas.
- En todos los acondicionamientos posibles, la muestra reforzada con fibra de vidrio es la que mayor módulo presenta, por tanto, este tipo de material es el idóneo para piezas estructurales, con mayores requerimientos mecánicos.
- El incremento del porcentaje de refuerzo provoca un incremento del módulo de la muestra, por tanto, es importante determinar si es más económico aumentar el porcentaje o utilizar otro tipo de refuerzo que genere más refuerzo con mejor porcentaje.
- Las muestras de composites de PPI con partículas de talco y carbonato cálcico presentan propiedades mecánicas similares. Sin embargo, debido a la baja abrasividad esperada para las muestras reforzadas con carbonato de calcio elegiríamos este composite para piezas de recubrimiento del motor porque se mejora el tiempo de vida.
- El composite reforzado con talco sería el más adecuado para interiores. No presenta tan buenas propiedades mecánicas como el composite reforzado con fibras de vidrio, que sería el favorito cuando las piezas van a estar sometido a impactos, pero permite una reducción de contracción del molde, que es útil para tener mayor control sobre las tolerancias dimensionales y geométricas y así tener buenos acabados interiores.

7. Bibliografía

- [1] García, S. Enero 2009, *Referencias Históricas y evolución de los plásticos*, Revista iberoamericana de polímeros, Volumen 10, 77.
- [2] Gámez Pérez, J. 2006, *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*, Dirigida por M^a Lluísa MasPOCH Rulduà. Tesis doctoral inédita. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.
- [3] Harutun G. Karian, Inc 2003, *Handbook of Polypropylene And polypropylene Composites*, Ed. Marcel Dekker.
- [4] McCrum N.G., CBuckley.P., Bucknall C.B., 1999, *Principle of Polymer Engineering*, Ed. Oxford Science Publications.
- [5] Ferrer Giménez, C., Amigó Borrás V., Salvador Moya M.D., *Fundamentos de ciencia de los materiales*, Tomo I, Ed. UPV.
- [6] Rafael Balart Gimeno, Juan Lopez Martínez, Davis García Sanoguera, Francisco Parres García, 2003, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, Ed. UPV.
- [7] J. Karger-Kocsis y J. Varga, J. Appl. Polym. Sci., 62, 291 (1996); M. Fujiyama, Inter. Polym. Process., 10, 172 (1995); 10, 251 (1995); 11, 271 (1996); P. Tordjeman, C. Robert, G. Marin y P. Gerard, Eur. Phys. J.E., 4, 459 (2001); J. Karger-Kocsis, D.E. Mouzakis, G.W. Ehrenstein y J. Varga, J. Appl. Polym. Sci., 73, 1205 (1999); J. Karger-Kocsis, D.E. Mouzakis, G.W. Ehrenstein y J. Varga, J. Appl. Polym. Sci., 73, 1205 (1999); J. Karger-Kocsis, E. Moos, I. Mudra y J. Varga, J. Macromol. Sci. Phys. B., 38, 645 (1999).
- [8] Addink, E. J. and Beintema, J. (1961). Polymorphism of crystalline polypropylene. *Polymer*, 2, 185–193; Alamo, R. G., Kim, M. H., Galante, M. J., Isasi, J. R., and Mandelkern, L. (1999b). Structural and kinetic factors governing the formation of the polymorph of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 32, 4050–4064; Brückner, S., Meille, S.V., Petraccone, V. and Pirozzi, B. (1991). Polymorphism in isotactic polypropylene. *Prog. Polym. Sci.*, 16, 361–404; Burgt van der, F. P. T. J. v. d., Rastogi, S., Chadwick, J. C., and Rieger, B. (2002). Influence of thermal treatment on the polymorphism of stereoirregular isotactic polypropylene: Effect of stereo-defect distribution. *J. Macromol. Sci. Part B: Physics*, B41, 1091–1104; DeRosa, C., Auriemma, F., Circelli, T., and Waymouth, R. M. (2002). Crystallization of the and forms of isotactic polypropylene as a tool to test the degree of segregation of the defects in the polymer chain. *Macromolecules*, 35, 3622–3629.
- [9] Li J.X., Cheung W.L., Jia D., 1999, *Polymer* 40(5) 1219-1222.
- [10] Derek Hull, 1987, *Materiales Compuestos*, Ed. Reverté.
- [11] Moritomi S., Watanabe T., Kanzaki S., *Polypropylen Compounds for Automotive Applications*, Sumitomo Kagaku, Vol. 2010-I, 1,5.

- [12] Olivares Santiago M., Galán Marín C., Roa Fernández J., *Los composites: características y Aplicaciones en la edificación*, Informes de la construcción 605-1, 51, 52.
- [13] <http://www.tech.plym.ac.uk/sme/mats324/mats324c1%20fibres.htm>
- [14] <http://www.uned.es/cristamine/fichas/talco/talco.htm>
- [15] Velasco J.I., de Saja J.A., Martínez A.B., 1993, *Comportamiento a la fractura de mezclas de pp y talco*, ANALES DE MECANICA DE LA FRACTURA, Vol. 10, 174 - 180.
- [16] Goerg Hannes Michler 2008, *Electron Microscopy of Polymers*, Libros electrónicos springer UPV.
- [17] Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda T., Serraosa, J.M., 1993, “*Introducción a la ciencia de materiales*”, Ed. C.S.I.C.
- [18] Carrascal I., Casado J. A., Polanco J. A. , Gutiérrez-Solana F., (2008), *Aplicación del análisis dinamo-mecánico a la determinación de las condiciones críticas en fatiga de materiales poliméricos*, Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol. 1, 398 – 399.
- [19] Caveda Cepas S., 2012, *Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas*, Tesis Doctoral Dirigida por: M^a Rosario Benavente Castro y Rafael Van Grieken Salvador, 112 - 113.
- [20] Plueddmann EP 1974, *Interfaces in polymer matrix composites*, vol. 6 Composite Materials Academic, New York.
- [21] Paul J.T. 1969: *Glass Fiber Reinforced Crystalline Polypropylene Composition and Laminate*. U.S. Patent No. 3, 437,550.

8. 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	10	3.000,00
B. ENSAYOS DMA			
Preparación muestra, test, cálculos, análisis, tareas de supervisión	600	25	14.000,00
C. ENSAYOS SEM			
Preparación muestra (recubrimiento grafito y oro)	75	3	225,00
Test, cálculos, análisis, tareas de supervisión	700	3	2.100,00
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	10	10,75
c. N ₂ seco	10€/h	50h	500,00
d. Frasco lavador polietileno	4,00	2	8,00
e. Placas Petri (60X15 mm)	1,52	10	15,16
f. Viales vidrio	1,00	10	10,00
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 = period amortizacion (equip. cientif.-10 años; PCs y software- 6años); C = coste equipo : (A*C/B)]			
MDSC TA Instruments Q-20	120.000,00	1 mes	1.000,00
DMA TA Instruments Q-800	180.000,00	1 mes	1.500,00
PC's	600	5 meses	41,66
Software Thermal Advantage	5.000,00	4 meses	278,00
Estufa vacío	4.000,00	2 meses	66,70
Balanza de precisión	4.000,00	1 mes	33,30

Prensa	3.880,00	1 mes	32,33
Kit Llave dinamométrica	4.020,00	1 mes	33,50
4. TOTAL COSTES DIRECTOS			23.051,29
5. COSTES INDIRECTOS (25% de los costes directos)			5.762,82
6. IVA			6.050,96
7. TOTAL			34.865,08