



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

2
2-y.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

"MODIFICACION DE POLIMEROS OLEOFINICOS
CON CARGAS MINERALES NO METALICAS DE
PARTICULA ULTRAFINA. EL CASO DEL SISTEMA
TERNARIO POLIPROPILENO-TALCO-CARBONATO
DE CALCIO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
FERNANDO ANAYA VERA

UNAM
F E S
ZARAGOZA



LO HUMANO ES
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

1997.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"
DIRECCION DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA
OF/082/01097**

C. Fernando Anaya Vera
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: I.Q. Alejandro Rogel Ramírez

Vocal: M. en C. Marco Uresti Maldonado

Secretario: I.Q. Eduardo Vázquez Zamora

Suplente: I.Q. José Benjamín Rangel Granados

Suplente: I.Q. Andrés Aquino Canchola

ATENTAMENTE
"LO HUMANO EJE DE NUESTRA REFLEXION"
México, D.F., 25 de Abril de 1997

Ing. Magín Enrique Juárez Villar
Director de la Carrera

A mi Madre, por todo lo que representa para mí.

A Claudia mi esposa y compañera.

A la memoria de mi Padre.

A mis Hermanos con mucho cariño.

*Con todo mi reconocimiento para:
M. en C. Marco Uresti Maldonado.*

Resumen

El siguiente trabajo se desarrolló con la idea de hacer una pequeña herramienta de consulta sobre el tema de las cargas minerales y el polipropileno, sobre la información de los agentes de acoplamiento y la realización de una experiencia en laboratorio obteniendo algunos materiales cargados tal como se hace en la industria actualmente. La investigación bibliográfica fue orientada hacia lo más actualizado en libros y revistas especializadas.

Se incluyen brevemente clasificaciones y características de los materiales de uso general, y se mencionan las técnicas de acoplamiento a nivel industrial, datos de uso en el caso de que se prefiera otro producto.

Los materiales obtenidos fueron evaluados por cuatro técnicas disponibles y los resultados obtenidos representan una buena aproximación del comportamiento de estos en una aplicación industrial.

TEMARIO.

1. Justificación.
2. Objetivo
3. Generalidades
 - 3.1. Minerales no metálicos definición y clasificación.
 - 3.1.1. Clasificación de cargas
 - 3.1.2. Tratamiento y caracterización de cargas
 - 3.2. Polioleofinas
 - 3.2.1. Descripción general
 - 3.2.2. Algunos métodos de preparación y carga de los plásticos en la industria
 - 3.3. Acoplamiento y agentes de acoplado
 - 3.3.1. El concepto de agente de liga
 - 3.3.2. Tratamiento superficial y agentes de acoplamiento.
 - 3.3.2.1. Ácidos grasos
 - 3.3.2.2. Esteres
 - 3.3.2.3. Silanos
 - 3.3.2.4. Titanatos
 - 3.3.2.5. Otros agentes de acoplamiento.
 - 3.4. Métodos de caracterización y pruebas de propiedades físico - mecánicas.
 - 3.4.1. Impacto Izod
 - 3.4.2. Análisis Dinámico - Mecánico (D.M.A.)
 - 3.4.3. Determinación de la Temperatura de Transición Cristalina.
 - 3.4.4. Análisis Termogravimétrico (T.G.A.)
4. Parte experimental
 - 4.1. Materiales
 - 4.2. Equipo
 - 4.3. Tablas de resultados
5. Resultados y Conclusiones
 - 5.1. Resultados
 - 5.2. Conclusiones
6. Anexo "A" Gráficas de resultado
7. Bibliografía

1. Justificación.

Tradicionalmente México ha sido un productor importante de materias primas. El petróleo crudo y los petroquímicos básicos, los minerales metálicos y no metálicos, los recursos marinos y vegetales conforman aun la fuerza subexplotada con que cuenta nuestro país, que soportan nuestra economía y que a la vez la hacen muy dependiente de los productos con valor agregado.

En muchas ocasiones las oportunidades de abrir un nuevo camino para la utilización de materiales de alta tecnología es difícil debido a las limitaciones de información y de presupuesto de inversión.

Este trabajo trata de acercar a los interesados en un tema muy específico pero de amplias posibilidades de utilidad en la industria de plásticos, los materiales compuestos que es hoy uno de las más competidos, y donde los desarrollos e información de los mismos, al menos en México, no fluyen con la rapidez que debiera, para tener una pronta respuesta a las necesidades originadas del empuje comercial de tecnología del exterior.

Las industrias que se relacionan con este trabajo son:

A) el sector minero no metálico, productoras de cargas de relleno y reforzantes como caolín, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio y barita entre otras;

B) las industrias de producción de químicos como productores de aditivos para plásticos, en este caso se encuentran los silanos, los titanatos, las sales metálicas del ácido esteárico, etc. y;

C) los consumidores de resinas plásticas ya sea para la producción del artículo final o los productores de los llamados "master batch" ó concentrados plásticos.

Como ya se dijo, México tiene una reserva importante de materias primas, dentro de las cuales se cuenta con minerales no metálicos de buena calidad que son susceptibles de ser aprovechados en la industria del plástico como cargas. En muchas industrias se consumen grandes cantidades de este tipo de productos, basta decir que la industria de pinturas y recubrimientos es una de los más fuertes consumidoras de minerales como carga ya estos proporcionan propiedades extras al recubrimiento, lo que trae beneficios en calidad y ahorro en la formulación

Así como la industria de recubrimientos obtiene beneficios de las cargas, la industria de plásticos los ha venido obteniendo en base igualmente a desarrollos técnicos en los cuales las cantidades de materiales reforzantes, cargas y aditivos juegan un papel determinante para la competitividad del producto final, para cubrir las necesidades del usuario final, ya sea por sus propiedades mecánicas, por su resistencia química, por su procesabilidad, por su apariencia o por su costo

Entre estos aditivos se encuentran los llamados agentes de "liga" ó de acoplamiento. Estos productos originalmente desarrollados para los refuerzos fibrosos de polímeros, actúan como promotores de adhesión en las superficies de las partículas de las cargas con la "matriz" polimérica posibilitando la obtención de altos contenidos de relleno.

En este trabajo se tratara de resumir el máximo de experiencias reportadas en la literatura para hacerlo un instrumento útil para su consulta y se reportará los resultados de la evaluación de un material plástico modificado cargado con dos minerales de uso común en la industria.

2. Objetivos.

- 1.1. Revisar y analizar los aspectos relacionados con el desarrollo y obtención de materiales poliméricos reforzados y en específico la mezcla de polipropileno - talco - carbonato de calcio.
- 1.2. Revisar y resumir los diferentes métodos de tratamiento superficial para el acoplamiento de minerales y polímeros.
- 1.3. Obtener una mezcla a diferentes niveles de carga de polipropileno - talco - carbonato de calcio.
- 1.4. Determinar algunas propiedades mecánicas y viscoelásticas de los materiales obtenidos.
- 1.5. Comparar los resultados obtenidos con los valores del polímero original para saber el efecto de la modificación con cargas minerales de partícula ultrafina.
- 1.6. Se analizarán las razones por las cuales, una carga mineral puede ser tratada superficialmente para mejorar el aprovechamiento de polímeros modificados.
- 1.7. Se revisarán y resumirán las conclusiones encontradas en la bibliografía para facilitar su consulta y análisis.

3. Generalidades.

3.1. Minerales no metálicos, definición y clasificación de cargas minerales.

Se entiende como mineral para "carga" a ciertos tipos de minerales no-metálicos, estos productos son sales, en muchos casos complejas, extraídas de depósitos naturales. Una vez extraídas se reduce su tamaño de partícula a menos de 40 micras, mediante diferentes tipos de equipos, para ser utilizados no solo en productos plásticos, sino en muy diferentes procesos dentro de la industria.

3.1.1 Clasificación de cargas.

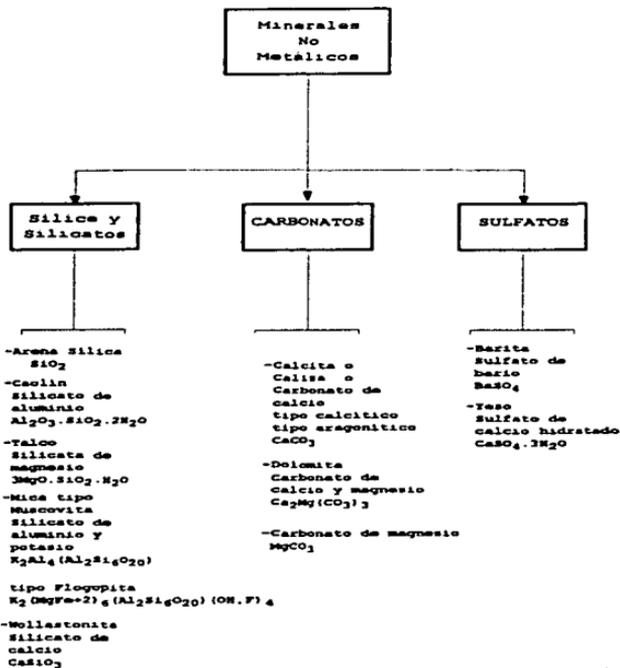
Las cargas son productos orgánicos e inorgánicos que como función original tienen el hacer que los compuestos plásticos tengan un menor costo; con el avance de la tecnología y el conocimiento más profundo del comportamiento de los diferentes materiales, se ha ampliado este concepto.

Una carga para plásticos puede también complementar y mejorar las características del compuesto. El término "modificación" se ha introducido a raíz del efecto de estos materiales en las propiedades del polímero. El término de "refuerzo" que originalmente se refería a la acción de las fibras (principalmente de vidrio), ahora se utiliza también para ciertas partículas de carga que logran influenciar de forma importante las características mecánicas y físicas de los plásticos.

Existen diferentes clasificaciones de minerales no-metálicos. La primera importante de mencionar es la que se fundamenta en la composición del mineral. En el cuadro 1 se presenta una clasificación resumida.

Cuadro 1.

Clasificación de minerales por composición.



Fuente: consulta de proveedores y recopilación del autor durante 1995 y 1996.

La segunda clasificación que es importante mencionar, es en función de la forma de las partículas del mineral. Las estructuras cristalinas y formas en que se aglomeran juegan un papel importante. En el cuadro 2 se puede observar las formas de partícula más comunes. En este caso al definir la forma permitirá suponer las posibles propiedades del compuesto modificado.

En general lo que se busca al emplear una carga es:

Como relleno para:

- incrementar la densidad,
- incrementar el módulo de elasticidad, tanto a la compresión como a la flexión,
- disminuir la contracción durante el moldeo por inyección,
- incrementar la dureza y mejorar la calidad de la superficie,
- incrementar la temperatura de deflexión,
- disminuir la dependencia entre la temperatura y las propiedades mecánicas y físicas,
- reducir el costo,

Para "reforzar" (además de las anteriores):

- incrementar la resistencia a la tensión y la resistencia al rompimiento, la resistencia a la compresión, y la resistencia al corte y a la flexión,
- incrementar el módulo de elasticidad y rigidez
- mejorar las propiedades de transporte como el comportamiento de arrastre y la reducción del comportamiento viscoelástico bajo carga.

Pero en la práctica se pueden encontrar algunas desventajas, por ejemplo, la disminución de la resistencia al impacto.

Cuadro 2

CLASIFICACIÓN DE MINERALES POR LA FORMA DE LA PARTÍCULA

CLASE DE FORMA						
CLASE DE PARTICULA	ESFERICA	CUBO	BLOQUE	LAMINAR	ACICULAR	FIBROSAS
DESCRIPCIÓN	ESFERAS O PERLAS	CUBOS PRISMAS ROMBOEDROS	TABLAS PLACODE IRREGULAR	LAMINAS O HOJUELAS	AGUIJAS	FIBRAS ELONGADAS
RELACION DE FORMA						
LARGO	1	-1	1 A 4	1	1	1
ANCHO	1	-1	1	-1	1/2	1/2
ESPESOR	1	-1	1 A 1	1 A 1/10	1/2	1/2
AREA SUPERFICIAL EQUIVALENTE	1	1.34	1.26 - 1.5	1.5 - 3.3	VARIABLE EN FUNCION DE LA LONGITUD	VARIABLE EN FUNCION DE LA LONGITUD
EJEMPLOS	MICRO ESFERAS DE VIDRIO	CAOLITA FELDSPATO	CAOLITA MICA SARITA FELDSPATO	CAOLIN TALCO MICA GRAPTOL ALUMINA HIDRATADA	WOLLASTONITA	ASBESTO

FUENTE: MARRAS, MARRAS Y TORRES, 1974, EN REEFERENCIA 11.11

Los principios de acción que rigen los mecanismos de relleno y refuerzo de polímeros con cargas minerales se han abordado por diferentes teorías que aun sufren de deficiencias.

Por un lado, para el relleno, se han establecido mecanismos, en los cuales las partículas minerales forman enlaces a nivel químico o entrecruzamientos de las cadenas de polímero como los provocados por el caolín, la sílica precipitada y el negro de humo. Otros actúan principalmente por el volumen que ocupan, el polímero encierra y cubre toda la superficie disponible de la partícula, lo cual solo es limitado por la sinuosidad de esta y las condiciones de flujo propias del polímero. En ciertas partes de la estructura de los dos, sobre todo en la interface en el contorno de la partícula, es diferente al promedio presentado por el compuesto. Las propiedades en esta interface se ven afectadas por fuerzas de enlace a nivel molecular que contribuyen substancialmente a las propiedades definitivas del compuesto modificado.

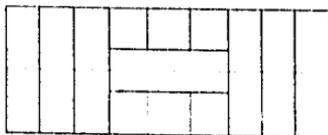
En refuerzo, algunas teorías plantean que en los alrededores de las partículas de carga la matriz polimérica sufre una limitación en su movilidad, surgiendo una especie de orientación, a esto se deben en gran parte, las modificaciones en la temperatura de deflexión y transición cristalina. Esta zona inmovilizada provoca rigidez en el todo. La eficiencia en la distribución de la carga es muy importante para obtener homogeneidad en las propiedades del compuesto. En la figura 1 se muestra una representación de esta teoría.

Otra teoría, que trata de explicar la interacción de las cargas con el polímero plantea que cuando las moléculas del polímero están sujetas a un esfuerzo mecánico en el cual se absorbe energía, estas pueden "deslizarse" de la superficie de la carga, provocando que la energía de impacto se distribuya y por lo tanto, la resistencia al impacto se incremente.

Figura 1.
Representación del efecto de una fuerza de tensión en
un polímero cargado

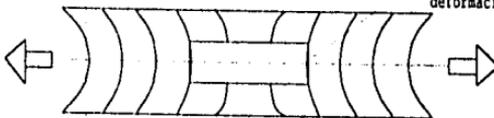
a) Antes de la aplicación de la fuerza de tensión

Matriz Polimerica



Carga

Restricción de la
deformación de la carga



b) Después de la fuerza de tensión.

Fuente: Cawford; Progress in Plastics Eng., Año 1976; Vol. 7; Pag. 67

El tema central en este trabajo es el estudio del refuerzo en los polímeros termoplásticos. Son dos las teorías más importantes que intentan explicar el comportamiento de dichos materiales; la primera afirma que el comportamiento de la matriz polimérica no cambia ante los esfuerzos mecánicos y que estos son absorbidos principalmente por esta. La segunda es una teoría basada en el llamado "principio de acciones combinadas", en esta se explica que la contribución de la matriz polimérica y de la carga cuentan para las propiedades finales, por ejemplo la teoría afirma que la elongación de la matriz y la carga debe de ser la misma cuando el sistema sufra un esfuerzo (ref. 3).

3.1.2. Tratamiento y caracterización de cargas.

Generalmente las cargas minerales son reducidas de tamaño por equipos de molienda apropiados a sus características de densidad, dureza abrasión, pureza, etc. Muchas de ellas son sujetas a descomposición o calcinación para modificar ciertas propiedades específicas o purificarlas por precipitación o flotación. Por lo tanto las variables importantes son:

- La forma de la partícula,
- la distribución de tamaños de partícula,
- el área superficial del producto,
- la capacidad de empaquetamiento,
- las propiedades físicas tales como: la absorción de aceite; la "brillantes" o blancura; la densidad; entre otras,
- y la composición química.

La forma de la partícula de una carga se analiza por métodos microscópicos. El avance en este tipo de técnicas tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la de emisión (EEM) han impulsado en forma enorme el entendimiento y la mejora en las

aplicaciones de las cargas, en algunos casos especiales, se puede diseñar el tipo de partícula con el auxilio de estas técnicas, tal es el caso en la obtención de partículas de carbonato de calcio precipitado acicular (aragonítico) o romboédrico (calcítico). La forma de las partículas es muy importante las partículas polihedrales, laminares y esféricas contribuyen de diferente manera en las propiedades finales de un compuesto plástico.

Al igual que la forma de la partícula de una carga, la distribución del tamaño de esta es muy importante; actualmente existen equipos de molienda y clasificación que pueden obtener distribuciones muy exactas y bien delimitadas evitando la dispersión y mejorando la forma de aplicación de las cargas a los compuestos plásticos. Existe una variedad muy amplia de equipos de molienda que en función de la energía requerida respetan la forma original de la partícula reduciendo su tamaño sin afectar la relación dimensional de esta.

Los métodos de medición de distribución de tamaños de partícula generalmente son indirectos y los más utilizados son los que se fundamentan en la sedimentación de las partículas en un medio de propiedades conocidas, relacionando este proceso con las propiedades de transmisión o absorción de energía de la suspensión. La representación más utilizada en la industria es una gráfica de coordenadas "semilog", en las abscisa se grafican logarítmicamente el diámetro equivalente esférico y en las ordenadas el porcentaje acumulado o diferencial. De esta gráfica se obtiene el tamaño promedio de la partícula, así como, la población o contenido de gruesos ("top-cut" o el corte de clasificación al 97 o 98%), y el de finos.

Generalmente los diámetros de partícula obtenidos por estos métodos son los "equivalentes esféricos"; debido a que son basados en la teoría de sedimentación de Stokes, esta está planteada para el caso de partículas esféricas, para su interpretación

son introducidos factores de esfericidad que relacionan la forma original de la partícula con el ideal de esta teoría. Es así que el diámetro equivalente es el que tendría una esfera de idéntico volumen al de la partícula en estudio. Casos especiales como el de partículas laminares suelen también tener factores de corrección en el patrón de flujo de sedimentación.

Dependiente de las dos propiedades anteriores, el área superficial de la partícula es una característica importante en la aplicación de cargas a los compuestos plásticos. Este parámetro influye en las características del compuesto en función de la interacción superficial de la matriz polimérica y el tipo o naturaleza de la carga.

El área superficial no es un parámetro fácil de determinar y para su evaluación se cuenta con técnicas de adsorción de gases. La más conocida es el método de adsorción isotérmica de nitrógeno basado en la ecuación de B.E.T. (siglas de los desarrolladores de la teoría Brunauer, Emmet y Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938)). Este método es el más común en la actualidad a nivel investigación; sin embargo, la aplicación es limitada por el costo del equipo con que se lleva a cabo la determinación de la cantidad de nitrógeno adsorbido.

Existen algunas otras técnicas; en laboratorio se puede utilizar el método simple de adsorción de azul de metileno. Analíticamente partiendo de los datos de la distribución de tamaño de partícula, se puede obtener un valor aproximado, asumiendo un factor de forma y la ausencia de poros en la partícula. Las técnicas del diagrama de Gates y la técnica analítica basada en los datos del diámetro esférico equivalente son dos ejemplos (ref. 1).

La capacidad de empaquetamiento, es un parámetro importante ha determinar pero poco utilizado, la utilidad consiste en evaluar el máximo y mínimo volumen vacío que

tienen las partículas de una carga. El valor representa la capacidad de carga relativa en que puede ser aplicada a una matriz polimérica. Este parámetro se determina evaluando el volumen vacío que se encuentra entre las partículas de una carga mineral y que es capaz de ser ocupado por cualquier tipo de sustancia (la terminología en inglés es "binder", este es muy utilizado en la industria de pinturas; para nuestro caso el vacío puede estar lleno de resina plástica llamada la matriz). La determinación puede llevarse a cabo por el método desarrollado por Furnas (ref. 2), en el cual se determina el máximo de empaquetamiento de una carga. Este método analítico se basa en el cálculo del volumen vacío de un intervalo de tamaño de partículas determinado. Para consultar otros métodos de evaluación del empaquetamiento consultar la referencia 4. Las propiedades físicas de una partícula mineral juegan un papel importante en las aplicaciones en compuestos poliméricos. La forma de evaluar estas características en la actualidad es relativamente fácil y en la mayoría de los casos está normalizada, para el mejor manejo de la información.

La composición química es otro parámetro importante. Los compuestos minerales más utilizados son:

- El óxido de silicio (sílice) y los silicatos,
- los carbonatos y sulfatos,
- y los óxidos metálicos.

El revisar y analizar la gran diversidad y número de especies minerales abarcaría demasiado tiempo y espacio (para mayor profundidad ver refs. 5 a 8), lo que limitaría la utilidad de este trabajo para su consulta, por lo que únicamente se revisarán los minerales de mayor uso, y por supuesto los que abundan en nuestro país.

-El óxido de silicio ó sílice ó arena sílice (SiO₂); en la naturaleza se presenta en forma de cristales, en muchas ocasiones son de alta pureza. Su presentación es como un polvo

de color blanco, con densidades de 2.5 a 2.8 gr./cc., se puede purificar por calcinación o recristalización y precipitación para obtener productos con distribuciones de tamaño por debajo de las 2 micras en el promedio. Se utiliza como carga en las industrias de pinturas y en la del plástico como relleno, reforzante y para ayuda en las propiedades ópticas del producto final. Es inerte en condiciones ambientales y solo es atacado por el ácido fluorhídrico de manera importante. Las partículas tienen una tendencia a ser hidrofílicas e higroscópicas y a dar un pequeño comportamiento ácido. Algunas de las variedades naturales del silice son las tierras diatomeas, que son formadas en depositos fósiles y que no presentan cristalinidad definida (amorfismo); este mineral es muy utilizado para proporcionar opacidad y cubrimiento gracias a su gran área superficial.

-El silicato de aluminio ó caolín; su nombre proviene de la familia mineral que este mineral encabeza, las kaolinitas. Su estructura básica es el enlace de átomos de silicio, oxígeno, hidrógeno que se combina con un óxido metálico, dando como resultado una molécula difícil de identificar con una fórmula básica. Esta es la base de los silicatos en general. En muchos casos, la combinación del metal no es única por lo que la variedad de estos minerales es muy grande. El caolín es el mineral que tiene como componente el óxido de aluminio sin otro metal sustituyente, es una arcilla que se presenta en la naturaleza, en su forma más pura sus partículas presentan una forma de placas hexagonales con relaciones de longitud de 8-12 veces el espesor de la partícula. Su densidad es de 2.5 a 2.7 gr./cc., su empleo es muy grande en igual variedad de usos dentro de la industria en general. También es susceptible de ser purificado, los métodos más utilizados son por flotación, lavado y calcinación. Se presenta como un polvo blanco y su tamaño de partícula comercialmente llegan a ser de 2 a 0.3 micras. Sus partículas son hidrofílicas y absorben agua del ambiente, igual que la silice en suspensión en agua tiene ligero comportamiento ácido, es inerte químicamente excepto con el ácido fluorhídrico. Cuando se sustituye un porcentaje del aluminio en su composición da origen a importantes minerales como las bentonitas, micas, etcétera.

-El silicato de magnesio ó talco; al igual que el anterior es cabeza de una familia de silicatos donde el sustituyente principal en el óxido metálico es el magnesio. El nombre mineral de este silicato de magnesio puro es la esteatita. Presenta características diferentes a algunos otros, sus partículas son laminares rígidas unidas a nivel molecular por fuerzas secundarias del tipo de Van der Waals. Su densidad es 2.6 a 2.8 gr./cc. y se presenta comercialmente como un polvo blanco en tamaños de partícula que van desde 70 hasta 0.6 micras; su uso es amplio destacando las aplicaciones cosméticas y en las industrias de papel y plásticos. Su purificación es generalmente por flotación; sus partículas presentan un fenómeno característico de organofilia en las caras longitudinales de las laminas e hidrofilia en los cantos de estas. Es químicamente inerte y solo es atacado por el ácido fluorhídrico; en suspensión acuosa presenta una ligera reacción alcalina y es insoluble en agua. Una variedad de este mineral es la clorita, que es un silicato de magnesio y aluminio muy utilizada en la industria de pinturas como carga. El asbesto es también un silicato de magnesio que se encuentra en forma natural como fibras.

-El carbonato de calcio ó caliza ó calcita (CaCO_3); este compuesto se presenta en dos variedades cristalinas, la romboédrica (calcita) que es la más abundante y la acicular (en forma de agujas) ó aragonita que ocurre muy poco en la naturaleza. Este mineral es ampliamente usado como carga, en la industria de pinturas y plásticos, debido a sus características de color y forma de partícula. Su densidad varía entre 2.7 y 2.9 gr./cc.; dependiendo de su origen geológico, los depósitos pueden alcanzar purezas del orden de 99.8%. Comercialmente se presenta como un polvo blanco, se purifica por calcinación obteniendo óxido de calcio y se re-precipita como carbonato burbujeando dióxido de carbono, por este proceso es posible diseñar el cristal del producto y controlar el tamaño de partícula. El producto precipitado llega a tener promedios de partícula menores a 1 micra.

En la actualidad los productos minerales molidos y precipitados de carbonato de calcio tienen tamaño de partícula similares, pero el carbonato precipitado contiene propiedades reactivas y físicas que en general ofrecen beneficios que superan al natural molido. Este material puede ser recubierto en la superficie de la partícula con agentes de acoplamiento lo que mejora su propiedades de mezclado con resinas poliméricas, sin embargo el costo de producción de este material impide su aplicación en altos volúmenes. Las partículas sin recubrir son hidrofílicas y son atacadas por ácidos débiles y fuertes con descomposición en la sal cálcica del ácido y bióxido de carbono.

-El silicato de aluminio y potasio ó mica; es un mineral de características muy especiales. Su partícula es totalmente laminar. El caracter laminar de este material es el más definido, se pueden obtener laminas con relaciones de longitud - espesor de hasta 150 veces. La presencia de este mineral en la naturaleza ocurre en formas impuras que le dan características especiales; las dos variedades más conocidas son la moscovita y la flogopita. Su densidad varía de 2.65 a 2.9 gr./cc. y tiene una absorción de aceite muy elevada (en algunos casos de 350 a 500 gr./ 100 gr. de aceite). Su presentación es polvo de blanco a ámbar o café, según su pureza. Para su purificación se utiliza la flotación selectiva y el producto es muy utilizado como carga de refuerzo con propiedades dieléctricas. Comercialmente su tamaño de partícula no llega a ser tan pequeño como el de otros minerales molidos, es normal encontrar granulometrias de hasta 2 o 3 micras. La mica es un mineral inerte químicamente y solo es atacado por el ácido fluorhídrico.

-El silicato de calcio o wollastonita; es un mineral que en la naturaleza sus partículas se presentan en forma de "agujas". Su densidad es 2.9 gr./cc., es un mineral de duro y abrasivo. Compite con el talco y la mica como mineral de carga reforzante siendo un producto que imparte gran rigidez. Sus presentación es un polvo blanco a gris claro, sus

tamaños de partícula abarcan desde las 44 micras a 1 o 2 micras. Como los demás silicatos la wollastonita es muy resistente al ataque químico.

-El sulfato de bario o barita: es un producto de alta densidad, 4.2 gr./cc.; su partícula es romboédrica y es un polvo blanco. La barita es molida a tamaños de partícula de 1 micra y menor, y aun cuando su utilidad es un poco más limitada que los demás minerales, sus características de resistencia química y blancura son muy aprovechadas en la industria.

Hay muchos otros minerales que tienen usos muy específicos que se utilizan como aditivos en los plásticos, el caso de la alumina trihidratada es uno de ellos, este mineral es un aditivo muy utilizado como agente antiinflamatorio en proporciones de hasta 8 partes por cien de resina.

Por último, en el cuadro 3 se reportan los precios de mercado actualizados para tener un panorama más amplio de estos productos. Cabe señalar que no se incluyen los precios de productos modificados superficialmente. El costo del tratamiento superficial varía de acuerdo al tipo de agente, el nivel cantidad de recubrimiento dependiente del área superficial de la partícula a recubrir.

3.2. Poliolefinas.

3.2.1. Descripción general.

El uso de cargas que modifican las características originales de los compuestos se remonta a principios de los años cincuenta. Fue en 1952 cuando una firma americana llamada "Rexford Bradt", desarrolló una resina de poliestireno reforzada con fibra de

CUADRO 3
Precios de diferentes productos
minerales actuales.

(Para consumos entre 5,000 y 10,000 kilogramos / mes)
 Precios en \$ por kilogramo
 en 1995.

Carbonato de calcio micro. (< 25 micras)	0.5-0.85
Carbonato de calcio ultrafino (< 10 micras)	1.10-1.95
Carbonato de calcio precipit. (< 10 micras)	0.95-2.10
Talco m-325 (no grado cosmetico)	0.75-2.10
Talco micronizado (< 30 micras, no cosmetico)	0.95-2.45
Caolin natural alta blancura m-325	0.70-2.00
Caolin calcinado	1.50-2.95
Mica micronizada ambar	1.40-2.60
Wollastonita importacion micronizada	1.55-2.85

Fuente: consulta directa con proveedores
 nacionales y distribuidores.

vidrio. Se abría un nuevo camino dentro del no menos nuevo mundo de los polímeros en ese entonces. Ahora, a más de cuarenta años de ese primer escalón aun queda mucho por recorrer para obtener un conocimiento completo en el desarrollo de materiales plásticos.

Teóricamente, todos los plásticos son susceptibles de ser mezclados en mayor o menor nivel con aditivos sólidos. El resultado de dicha mezcla tendrá propiedades diferentes al material original. Las propiedades obtenidas tienen que responder a una necesidad determinada previamente. Esta "modificación" de sus propiedades originales puede responder al desarrollo de un material sustituto de otro ya tradicional como la madera, el hierro, etcétera.

La clasificación más utilizada, es la que divide a los polímeros por el comportamiento de sus propiedades ante cambios de temperatura, de acuerdo a esto se puede tener polímeros termofijos y polímeros termoplásticos. Dentro de esta última clasificación encontramos situados los conocidos como poliolefinas, y para ser más específico los siguientes polímeros:

- El polipropileno (PP),
- el cloruro de polivinilo (PVC),
- y el polietileno (PE).

Estos tres compuestos son los productos poliméricos derivados del petróleo más utilizados en México.

Al igual que las cargas se describirán someramente algunas de sus propiedades originales del polímero, así como algunos de sus usos ya cargados o modificados. Para mayor información acerca del tema se puede consultar las referencias 9 a la 11.

Las polioleofinas (PE, PP, PVC, etc.) son, en volumen, las resinas de más uso como plásticos cargados y reforzados. Esto es posible debido al desarrollo de tecnologías de modificación superficial de cargas y de agentes de acoplamiento, sin estos agentes en la gran mayoría de los casos, no se podría cargar a los niveles a que actualmente se cargan los compuestos, ni se podrían mejorar las propiedades, hasta los valores que se alcanzan.

Es un hecho que no solo se carga y se refuerzan los polímeros con minerales no metálicos, las cargas pueden ser metálicas, fibras orgánicas o inorgánicas e incluso otro tipo de polímeros.

-Polipropileno (PP)

En la actualidad el polipropileno es uno de los compuestos de mayor utilidad, sus usos abarcan desde película en sustitución del celofán de envolturas, láminas de anuncios, partes electrónicas, partes de automóviles, cuerpos de aparatos electrodomésticos, etcétera.

El uso de cargas y refuerzos en el polipropileno permite utilizarlo por la gran resistencia química que desarrolla, debido a su resistencia a altas temperaturas y a los incrementos que sufre en las siguientes propiedades:

- aumenta la rigidez,
- módulo de elasticidad,
- módulo del rompimiento a la contracción,
- dureza,
- estabilidad dimensional a altas temperaturas,
- esfuerzo de tensión al rompimiento,
- fuerza a la tensión y la compresión y

- densidad.

Por otro lado, sufre reducciones en las siguientes características:

- elongación,
- resistencia al impacto,
- contracción,
- expansión térmica,
- la resistencia a la abrasión,
- y el índice de flujo a la fusión.

Las cargas más utilizadas con polipropileno son; el talco y el carbonato de calcio. La estructura laminar del talco imparten alta rigidez, incrementa la temperatura de deflexión bajo carga e incrementa la estabilidad dimensional. Además contribuye a bajar el costo gracias a la substitucion en volumen y por el incremento de la rigidez se pueden utilizar menores espesores de pared con resultados incluso en el incremento de los ciclos de las maquinas de procesamiento. Los niveles de carga con talco más utilizados en la industria son de hasta 60 %. La rigidez a la torsión de polipropileno con 40 % de talco es más alta que la obtenida con 30 % de fibra corta de vidrio, material mucho más caro. Además, el talco es un buen agente de nucleación para el polipropileno. Por otro lado, las desventajas son la reducción de la resistencia al impacto a bajas temperaturas, menor resistencia al rompimiento por tensión o tracción, superficies mates (sin brillo), se empeoran las propiedades de unión por calor, empobrece la fuerza de unión y disminuye la estabilidad termo-oxidativa. A últimas fechas se ha incrementado el uso de las micas en competencia con el talco obteniendo muy buenos resultados, el costo de este mineral es una limitante para su desarrollo (referencias 12 y 13).

Otro mineral muy usado en la carga y refuerzo de polipropileno, es el carbonato de calcio, este tiene algunas ventajas sobre el talco, mejor dispersión en la matriz polimérica, se obtiene mayor resistencia al impacto, mejor terminado de la superficie y dependiendo del tamaño de partícula las propiedades óptica y de apariencia pueden mejorarse entre más fino sea el mineral (referencia 14).

-Policloruro de vinilo (PVC).

El policloruro de vinilo (PVC) es, junto con el polietileno, el termoplástico más frecuentemente usado en la industria. Las propiedades del PVC pueden ser modificadas de manera que los tipos de este plástico pueden ser muy amplias (referencias 15, 16 y 21). En general es posible referirse a tres tipos de PVC:

- PVC plastificado.
- PVC no plastificado.
- Plastisoles de PVC.

En el caso del PVC las cargas, a diferencia de los otros termoplásticos, se utilizan generalmente como relleno, se emplean para bajar el costo; algunas propiedades pueden ser influenciadas en pequeñas mejoras. El refuerzo que se puede considerar como más importante es el de las propiedades eléctricas y la resistencia al impacto. Los compuestos de PVC plastificado tienen las aplicaciones más importantes, entre las que se pueden mencionar: aislamiento de cables eléctricos, películas para empaque, perfiles de sellado o cañuelas, suelas de zapatos, carpetas y bajo alfombrar (linóleums), recubrimientos flexibles con mezclas de fibras como el asbesto.

El carbonato de calcio es el mineral más usado como carga del PVC plastificado (referencia 17), presentando las siguientes ventajas:

- Buena grado de dispersión.
- poco efecto sobre las propiedades mecánicas.
- baja absorción de aceite y de plastificantes y otros aditivos, de base orgánica, con partículas tratadas superficialmente
- remplazo parcial de pigmentos blancos.
- es útil como aceptor de ácido clorhídrico,
- mejora las propiedades dieléctricas.
- menor contracción. (se pueden utilizar bajas concentraciones de carga).
- mejora el manejo en seco, previniendo la adhesividad en el calandrado,
- y como ya se menciona, reducción del costo del artículo final.

El caolín es utilizado en la carga de cable principalmente. Los caolines calcinados ofrecen las mejores propiedades aislantes. Otros tipos de caolín se usan para cargar PVC utilizado en las carpetas plásticas y bajo alfombra básicamente por su resistencia y estabilidad química. Su mayor desventaja es su alta absorción de plastificante (referencia 18).

El PVC no plastificado se utilizan principalmente para tubería rígida sanitaria e hidráulica, perfiles arquitectónicos y decorativos, placas calandradas para publicidad, espuma rígida, entre otros. Al igual que en el caso anterior, el carbonato de calcio es el mineral más utilizado como carga y prácticamente el único, básicamente debido a su costo, este producto es en promedio 20 % a 25 % más barato que otros minerales con las mismas características.

Los plastisoles de PVC son compuestos que se utilizan para producir básicamente películas de imitación de piel, bajo alfombras de refuerzo de textiles, recubrimientos decorativos, etcétera. Las cargas principales son el carbonato de calcio y los silicatos minerales (referencia 19).

-Polietileno (PE).

Como se mencionó, el polietileno (PE), es uno de los compuestos plásticos más utilizados en la actualidad. Al igual que el PVC, se puede hablar de diferentes tipos polietileno los más comunes son (Referencia 20):

- Polietileno de baja densidad (LDPE),
- y, polietileno de alta densidad (HDPE).

EL LDPE estándar y lineal son materiales utilizados en aplicaciones con alta deformabilidad y muy buena resistencia.

El carbonato de calcio es muy importante en la carga de este tipo de productos. Los compuestos cargados con este mineral tienen un bajo calor específico y una alta conductividad térmica que influye en bajos tiempos de ciclo en el procesos como el moldeo por inyección, la soldadura, el fundido. Además se mejora la dureza, la rigidez, temperatura de deflexión bajo carga, la resistencia al medio, las propiedades de impresión superficial, no tiene influencia en la foto-oxidación de las películas y permite la reducción de contenido de dióxido de titanio. Por otro lado disminuyen la contracción, el índice de fluidez, la elongación y la permeabilidad al vapor y oxígeno.

La adición de silicatos, como el talco y la mica favorecen algunas propiedades más que el carbonato, debido a la forma de partícula. En general estos materiales incrementan las propiedades mecánicas, la resistencia eléctrica y la estabilidad térmica en un intervalo de temperatura superior a la del carbonato de calcio. El uso de estos productos como agentes "antiblock" (ó anti-adherente entre capas de la misma película), es muy común.

El uso más común de este tipo de compuesto son las películas de empaque, por lo que las cantidades de carga son muy limitadas. Actualmente se están desarrollando aplicaciones donde se aprovechen más, a niveles de carga superiores, las cargas en película de empaque industrial.

El HDPE es un compuesto que, debido a su alto grado de cristalinidad, presenta mayor resistencia al impacto y por lo tanto el efecto de cargas minerales sobre sus propiedades mecánicas también es mayor. El efecto de las cargas es similar al causado en el LDPE, pero el factor de adhesividad entre matriz polimérica y carga cuenta mucho para obtener una buena estabilidad del material. Productos de moldeo por inyección, envases obtenidos por soplado son preparados con compuesto cargado con carbonato de calcio. La carga con silicatos como el caolín o el talco, es muy utilizada para reforzar las propiedades eléctricas de parte de soportera de aparatos electrónicos obtenidos por moldeo por inyección.

3.2.2. Algunos métodos de preparación y carga de los plásticos en la industria. (Referencias 22 y 23).

Tal como se puede apreciar en el punto anterior, los plásticos no son utilizados por sí solos y aplicados en su estado natural, en la gran mayoría de sus usos comerciales. Aun cuando en muy pequeñas cantidades, se añaden aditivos que aumentan su durabilidad o su resistencia a las condiciones del medio son mezclados con los polímeros.

Sería pretencioso el tratar de hablar de todos los usos de los plásticos en este trabajo. Por lo tanto solo se revisarán someramente las maneras en que se preparan algunos de los compuestos más comunes, para su utilización o conversión a los artículos finales. Se hablará de las técnicas para mezclar plásticos y cargas, de los equipos reportados en la literatura que se consideran más útiles.

En nuestro país es muy común encontrar dividida a la industria en cuanto a los equipos utilizados para la preparación de un compuesto plástico modificado. Por un lado, la gran mayoría de esta industria de plásticos son convertidores con equipos en gran parte usados, con limitaciones de instrumentación generalmente reconstruidos y adaptados a condiciones que no es raro varíen de su diseño original. Las limitaciones en presupuesto están presentes muy a menudo y la competencia debido a la saturación del mercado es muy fuerte. La concentración en segmentos de mercado como películas para empaque, inyección de artículos desechables es muy grande. Por otro lado, empresas con amplio capital, que se concentran en artículos de consumo contando con una integración apropiada en equipamiento y en muchas ocasiones contando con tecnología ("know how") al día. En el cuadro 4 se puede apreciar la dispersión del mercado de los polímeros según su uso.

Se puede mencionar que existen dos formas de obtener un compuesto modificado, una preparando una mezcla de sólidos con la que se alimenta al equipo en donde se obtiene el producto final, y la segunda es un procesamiento previo obteniéndose un concentrado de los aditivos de refuerzo y carga, llamado "master batch". Generalmente el primero se utiliza cuando los niveles de concentración de los aditivos no son muy altos y la dispersión y procesabilidad no tienen grandes problemas, mucho de esto es influido por el diseño del equipo. En caso contrario se prefiere hacer una pre-mezcla que facilite la obtención de una mezcla homogénea de los componentes en condiciones difíciles de dispersión y flujo.

Los equipos de mezclado pueden variar y se clasifican por el nivel de esfuerzo cortante que le aplican a la mezcla. La eficiencia varía de acuerdo al esfuerzo que se aplique, por lo tanto, la selección de estos equipos debe de ser función de las propiedades de dispersión y manejo de los sólidos.

Cuadro 4

Ventas de poliolefinas en E.U. por aplicación.

(a 1988, en miles de toneladas cortas)

POLIMERO	TOTAL	APLICACIONES								
		A	B	E	F	H	P	T	Y	U
HDPE	3743	9	251	53	5	143	1692	19	77	1494
LDPE	4479	-	127	168	4	191	1092	20	74	2803
PP	3316	67	18	21	30	92	470	170	18	2430
PVC	3779	64	2301	232	41	29	199	101	15	809

NOTAS: DESCRIPCION DE
APLICACIONES:

- A. Aparatos domesticos.
- B. Construcción.
- E. Electricidad y Electrónicos.
- F. Mobiliario domestico.
- H. Bienes domesticos.
- P. Empaque.
- T. Transporte.
- Y. Juguetes.
- U. Otros.

FUENTE: ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, VOL. A 21; PAG. 558.

Los equipos de nulo o bajo corte como los mezcladores de doble cono, de tambor y en "V" suelen ser utilizados para homogeneizar pigmentos o aditivos líquidos en proporciones bajas que no presenten problemas de dispersión, estos problemas se presentan cuando los pigmentos u otros aditivos tienen mayor afinidad entre ellos que por la resina como sucede con los plastificantes, en estos casos la formación de grumos es muy normal.

Para los casos como el anterior, es necesario el introducir mayor esfuerzo de corte; los mezcladores de "listón", de "paletas" y sus variantes son equipos muy conocidos y utilizados. La energía que se aplica es media y con adaptaciones pueden mezclar sólidos y líquidos en bajas proporciones con eficiencias muy aceptables. Cuando las dificultades de mezclado son aun más fuertes, se utilizan equipos de alto esfuerzo o de mezclado intensivo. Estos equipos están compuestos, en general, por un recipiente que en su interior son accionados elementos de mezclado, como paletas, aspas, etcétera, que giran a gran velocidad provocando el mezclado con gran energía de corte para la completa dispersión de los componentes.

Después de este proceso la mezcla puede ser llevada a la máquina de inyección o a la extrusora o al proceso de manufactura del artículo final. En el caso de altas concentraciones de cargas o pigmentos u otros aditivos esto puede acarrear aun problemas. Es entonces que se prefiere hacer un concentrado en el que se pueda premezclar la gran parte de estos aditivos y facilitar la procesabilidad del material.

Existen máquinas para hacer compuesto que, comúnmente, son adaptaciones de extrusoras sencillas o de doble tornillo que incorporan los materiales plásticos a los aditivos obteniendo el llamado "master batch"; este concentrado ayuda a la obtención de mejores condiciones de operación y mejor homogeneidad de la resina modificada.

Los compuestos modificados han tenido una gran demanda desde hace algunos años, las poliolefinas reforzadas han seguido esta tendencia gracias al desarrollo de aplicaciones en sustitución de materiales convencionales y hasta de ingeniería. Se puede dar ejemplos; basta saber que en la actualidad las partes rígidas de impacto y de tablero de la gran mayoría de automóviles en el mundo son de polipropileno cargado con minerales como el talco y el carbonato de calcio en concentraciones de 25% al 55% en peso; por otro lado la gran mayoría de cable usado en el mundo es aislado con PVC o polietileno plastificado cargado con carbonato de calcio, caolín, sílice y alúmina, en niveles que van del 18% al 50% en peso, otro ejemplo es el uso de polipropileno y ABS en los artículos electrodomésticos, que se cargan con talco, caolín, carbonato de calcio, wollastonita y mica en niveles que van del 10% al 60% en muchos casos. Y así unainfinidad de aplicaciones que estos polimeros tienen regularmente y son parte de nuestra vida.

3.3. Acoplamiento y agentes de acoplado.

3.3.1. El concepto de " agente de liga ".

Hasta este momento, se ha hablado de las posibilidades de mezcla que presenta una carga mineral y los polimeros termoplásticos. Se ha explicado las clasificaciones y las propiedades que se obtienen incorporando un compuesto natural inorgánico a una resina plástica. En esta parte se tratara de profundizar en la relación entre las partículas minerales y la matriz polimerica, ya que, hasta el momento se ha dejado de lado la cuestión de afinidad que en todos los casos, y desde el punto de vista físico, estos sistemas de componentes deben de guardar para obtener homogeneidad y estabilidad.

Desde un punto de vista muy simplista el incorporar un sólido particulado a otro, no debería tener mayor problema que el proveer al sistema de la suficiente energía para

que los componentes se dispersen. Los resultados de un material mezclado sin considerar las propiedades o características de comportamiento antes de realizar esta mezcla serían muy poco alentadoras en relación a su aplicación. La mayor parte de estos sistemas tendrían limitaciones muy importantes en las propiedades finales debido básicamente a la falta de estabilidad mecánica. Es por eso que antes de realizar un compuesto es necesario estudiar y comprender a nivel microscópico, justo en la interfase de la partícula sólida y la matriz polimérica que fenómenos de interrelación se llevan a cabo. Es en la superficie de la partícula, donde se lleva a cabo la "liga" o adhesión de la resina fundida. La fuerza con que se adhiere a la superficie de la partícula un polímero será determinante para las propiedades finales del material compuesto, tan importantes como, la estabilidad mecánica, el nivel de carga, la viscosidad de procesamiento, la rigidez, etcétera.

Como se puede suponer no en todos los casos existe la afinidad entre partícula y matriz, esta varía de acuerdo a la estructura química de la partícula de carga. Como se verá existen minerales con propiedades sorprendentes en este renglón. La necesidad de tener ayudas para incrementar esta fuerza y afinidad alienta al desarrollo de un tipo de compuestos que se denominan agentes de "liga" o de acoplamiento.

Un agente de "liga" es un compuesto que promueve la adhesión entre dos superficies de materiales diferentes aumentando la afinidad del uno con el otro.

Recordando las teorías interrelación de carga y polímero, cuando se hablaba del principio de fuerzas combinadas, la interrelación que se tendría que dar entre la carga y la matriz, se podría explicar si la fuerza con que están unidas estas, es lo suficientemente grande para que se modifique el comportamiento global del compuesto plástico. Cuando esto sucede, la movilidad del plástico se ve restringida en la superficie de cada partícula, de manera que la modificaciones en las propiedades se llevan a cabo

a niveles microscópicos y la suma de estas contribuciones da como resultado el comportamiento del material compuesto a nivel macro.

Por un lado, los minerales son sales complejas, en general, óxidos unidos por radicales hidruros e hidroxilos que con fuerzas de enlace polar en la mayoría de los casos se encadenan para formar el mineral. Las sales simples como los carbonatos y sulfatos son igualmente cristales con uniones polares. A este grupo se le puede denominar compuestos hidrofílicos o con afinidad a materiales con enlaces o fuerzas polares, el ejemplo más común es el agua.

Por otro lado, los plásticos son generalmente organofílicos o su afinidad es con compuestos o fuerzas de unión covalente o no polar.

Este aparente problema de afinidad entre las cargas y los polimeros varia según el compuesto de que se trate y es normal que sea una limitante muy importante cuando se trata de elevar el nivel de carga. A niveles bajos ocurre un fenómeno en el que la carga es recubierta por la resina y actúa solo como relleno, ocupando un volumen, y dependiendo del nivel de "mojado" o adhesión, que permita la afinidad de los componentes del sistema, se modificarán las propiedades originales del polimero, si dicha afinidad es alta se notará de inmediato en características tales como la dispersión y la procesabilidad.

Existen ejemplos de minerales con afinidad organofílica natural, debido a la estructura química que los conforma, ejemplos de estos son: el talco (silicato de magnesio o esteatita), y la mica (silicato de aluminio y potasio), aunque en esto último la afinidad llega a ser muy débil; y en el caso contrario están el carbonato de calcio, el caolín (silicato de aluminio) y la sílice, estos son compuestos hidrofílicos (referencias de proveedores nacionales).

Los compuestos llamados agentes de "liga", son sales complejas que tienen ambas propiedades, las de atraer por una de sus terminales a los compuestos hidrofílicos y por la otra, atraer a los compuestos organofílicos; los detergentes bencensulfónicos son un ejemplo de este tipo de sustancias que usamos a diario. Un agente de "liga" forma un puente entre la matriz plástica y la carga de refuerzo aumentando la adhesividad entre estos.

Entre los grupos más conocidos de agentes de "liga" conocidos están (referencias 24 a 28):

- los silanos,
- los titanatos,
- los zirconatos,
- los cromatos,
- los ácidos grasos y sus sales metálicas,
- y los ésteres derivados de sales metalorgánicas.

Los mecanismos de acción de todos estos se explicaran en detalle en el siguiente capítulo, a continuación se analizan generalidades sobre su incorporación al polímero.

Existen dos formas de adicionar estos productos al polímero reportadas por la literatura.

1. La primera es adicionar a la matriz polimérica antes de incorporar la carga.
2. Y el recubrir la partícula de carga con el agente de "liga" antes de cualquier proceso de mezclado con la matriz polimérica.

Esta última es la más recomendado, incluso existen a nivel comercial proveedores de minerales cuyos productos ya se ofrecen con la superficie tratada con los agentes ya descritos (referencias 29 a 32).

Los equipos en que se recubren pueden ser de mediana o alta intensidad dependiendo de las propiedades de absorción de aceite de la partícula a recubrir, que es función de su área superficial y a su afinidad por los compuestos orgánicos. Por lo tanto es muy importante que antes de aplicar un recubrimiento se conozcan cuando menos la distribución de tamaños de partícula y la composición química para tener una estimación del consumo de agente de recubrimiento. Los procesos de recubrimiento se pueden dividir en dos tipos (referencia no. 32) :

- Los procesos en "batch", que básicamente están compuestos de mezcladores de "listón" y mezcladores intensivos de aspas. Estos equipos se utilizan cuando las condiciones de producción son bajas a medianas (hasta 1,000 kilos por hora) y los minerales no presentan áreas superficiales muy grandes (hasta 4 metros cuadrados por gramo), aun cuando, se pueden hacer pruebas con productos de gran área, si el contenido de agente de recubrimiento impacta de manera muy relevante en el costo del producto final. Una limitación importante de estos equipos son las condiciones de manejo y fluidez del material.

- Los procesos continuos, utilizados para capacidades mayores de 1,000 kilogramos por hora, están compuestos por un conjunto de equipos donde el principal es una unidad de dispersión y mezclado a base de impacto, que puede ser de "pines", paletas, martillos, etcétera. El control de la dosificación de los componentes es muy importante para guardar la proporción requerida. Su utilización es recomendada para minerales muy finos que requieren baja aglomeración (tamaños de partícula promedio de 2 micras y

menores), grandes áreas superficiales (más de 4 metros cuadrados por gramo) y grandes necesidades de producción.

3.3.2. Tratamiento superficial de cargas minerales y agentes de acoplamiento.

Los criterios utilizados para la selección del agente de acoplamiento o de "liga", en la modificación de plásticos, pueden ser complejos y deben de estar invariablemente fundamentados en pruebas a nivel laboratorio, más debido a la variación en composición y estructura cristalina y particularidades de tamaño y distribución de tamaños de partícula de un mineral, que a las posibles calidades de las resinas poliméricas. Es por eso que en un intento de reunir las experiencias más recientes en este campo, se presenta este resumen de las conclusiones del uso de agentes de acoplamiento en trabajos de literatura como ayuda a la selección de la mejor opción y el mejor resultado en la obtención de un material reforzado.

La afinidad de un mineral varía según las características antes mencionadas y se le denomina organofilia a la preferencia por los productos orgánicos (o a la atracción por fuerzas diferentes a los polares), por lo que comúnmente se le llama organofilizar la superficie de las cargas de refuerzo. Su afinidad como sólidos no solubles en una matriz polimérica crea la necesidad de introducir una sustancia que sirva por un lado, como ayuda en la dispersión evitando la aglomeración de las cargas por la diferencia de atracciones y por otra el desarrollar una relación íntima a nivel interfase por medio de diferentes procesos que incrementan las fuerzas de adhesión de la matriz polimérica a las partículas.

Se puede generalizar el mecanismo de actuación de los agentes de acoplamiento más conocidos, de la siguiente manera.

Estos productos tienen terminales con las dos características, por un lado la posibilidad de mezclarse y reaccionar o adsorberse con la carga estableciendo un "anclaje" lo suficientemente fuerte como para resistir los procesos de transformación al mezclarse y tomar la forma final del producto plástico. Por el otro, se tienen radicales con una alta afinidad que incluso cuando se lleva a cabo el mezclado y fundido de la resina, se semi-solubiliza o integra a dichos radicales, quedando unida no solo físicamente a la superficie de la partícula, sino por un enlace químico real. (referencias 34, 35, 36)

Con pocas excepciones, este es el mecanismo regular que se lleva a cabo al reforzar los plásticos no solo con los minerales también en general con productos fibrosos y orgánicos.

3.3.2.1. Ácidos grasos (referencia 32, 33, 37 a 43).

Aun cuando circunstancialmente se llega a encontrar información de productos grasos con aplicación en polímeros, sobre todo como lubricantes o ayuda en la plastificación de los mismos, casi la totalidad de la información se refiere al ácido esteárico y sus sales metálicas, en lo que se relaciona con el tratamiento superficial de partículas minerales.

El ácido esteárico es un producto orgánico que se obtiene comercialmente por extracción vía solventes de los productos vegetales que lo contienen. Las sales de magnesio, calcio y zinc son las más conocidas comercialmente. Sus presentaciones son en polvo blanco a amarillo con olor graso, su punto de fusión es de 135 a 140 grados centígrados, dependiendo de su pureza y el tipo de sal de que se trate.

Este tipo de productos son utilizados para lograr la afinidad entre la matriz polimérica y la carga por medio de dos mecanismos:

- La absorción en la superficie de las partículas; esto se lleva a cabo con productos minerales como el talco, la mica, la wollastonita, que como se ha mencionado tienen una pequeña afinidad por los productos orgánicos. En estos casos la unión del agente es por medios físicos donde el "mojado" de la superficie en muchas ocasiones requiere de gran energía. Las sales del ácido esteárico son las más usadas y el criterio utilizado para su aplicación es la similitud entre el átomo metálico afín, por ejemplo para el silicato de magnesio o talco por lo general se recubre con estearato de magnesio. Para la wollastonita o silicato de calcio se aplica estearato de calcio. El estearato de zinc se utiliza para fines de carga en elastómeros ya que ayuda al entrecruzamiento molecular del polímero.

- La reacción en la capa superficial de las partículas con ácido esteárico; este proceso se lleva a cabo únicamente con sustancias que pueden ser susceptibles de ser atacadas levemente por el producto. Este es el caso del carbonato de calcio natural y precipitado, así como la dolomita y el carbonato de magnesio y el óxido e hidróxido de magnesio. En todo caso, los primeros son los más utilizados en la industria como carga tratada y aplicada al PVC en una multitud de usos. El recubrimiento se lleva a cabo mezclando con alta energía la carga y el ácido esteárico, que al contacto con la capa superficial de la partícula mineral el radical ácido reacciona con las moléculas alcalinas de carbonato "anclándose" químicamente en esta, por el otro lado queda el radical "graso" u orgánico que es altamente afín a las moléculas de los polímeros y en especial al PVC.

3.3.2.2. Ésteres (ref. 44).

Hasta donde se pudo investigar la información de este tipo de agentes de "liga" no está disponible al público en la literatura de consulta general; se menciona escuetamente en la referencia 44 un solo párrafo que los ésteres mejoran las propiedades de dispersión y "mojado" de la carga. Estos productos, se menciona, también están protegidos por

patentes de los desarrolladores y existen nuevos desarrollos basados en ésteres reactivos de celulosa.

3.3.2.3. Silanos (referencias 41 a 47).

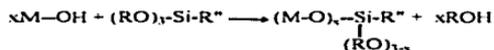
La historia del desarrollo de estos aditivos para polímeros, que como base tienen un átomo central de silicio, se remonta a los finales de los años cuarenta y principios de los cincuenta. Los silanos aplicados al acoplamiento de cargas de refuerzo con plásticos son compuestos que conjugan dos importantes propiedades, por un lado, reaccionan con las capas superficiales de los minerales con terminales metálicas, fijándose a esta por medios químicos y por el otro lado tiene radicales que organofilizan la misma superficie permitiendo el mezclado con la matriz polimérica.

Estos compuestos se obtienen partiendo de hidruros y compuestos halogenados de silicio. El término "silano" se deriva de la denominación de la familia de compuestos de silicio los cuales tienen similitudes con la química del carbono. El silano más sencillo es un hidruro cuaternario de silicio, SiH_4 , y aunque no está considerado como un compuesto orgánico es considerado la base de todos los derivados complejos donde intervienen radicales orgánicos. La similitud de la química de los compuestos de silicio y carbono es muy grande, en general el comportamiento cinético es muy parecido, aun cuando los compuestos de silicio presentan menor estabilidad en el medio ambiente. Los compuestos de nuestro interés, son una ramificación de los miles de derivados de las sustituciones de los radicales hidruros, para formar $\text{R}^n\text{-Si(OR)}_n$, que es la fórmula general de los compuestos con características aprovechables en el tema que tratamos. Estos compuestos son obtenidos por reacción del silano o sus derivados halogenados, primero por sustitución con radicales alcoxí para formar el siguiente compuesto (H-Si(OR)_n), y después rompiendo el enlace Si-H, por medio de un proceso de síntesis llamado hidrosilación, en donde un alqueno sustituye el átomo de hidrógeno formándose

el enlace Si-C, catalizado por diferentes productos entre los que se encuentra el ácido cloroplátinico.

Los productos comerciales de los silanos son muy variados, su utilización originalmente fue el acoplamiento de fibra de vidrio. En la actualidad su uso está orientado a minerales principalmente silicatos, en los cuales es posible obtener excelentes resultados. La razón principal de esto es: por un lado, la conveniente composición y disposición de los átomos que conforman estos minerales, en donde se puede encontrar los radicales (-OH) necesarios para la reacción en la superficie de la partícula y, por otro, la inestabilidad que los silanos tienen con productos alcalinos, llegando a entorpecer la reacción con el mineral y a descomponerlos en algunos casos.

El mecanismo más aceptado de tratamiento superficial con silanos está dado por la siguiente ecuación de reacción:



Donde:

M es el silicio o metal en la superficie de la partícula.

RO es el radical alcoxí, generalmente CH_3O .

R'' es el radical orgánico que queda expuesto que permite la afinidad con la matriz polimérica.

Un tratamiento recomendado en la literatura para la mejor obtención de propiedades es hidrolizar el silano previo a su adición a las partículas minerales. Esto con la finalidad de obtener una solución de fácil aplicación y la formación de los grupos silanol (-Si-OH). Referencia +5.

El método puede ser llevado a cabo, diluyendo de 10 a 25 % del silano en 75 a 90 % de una mezcla preparada de 90 % de alcohol, generalmente metanol y 10 % agua. La solución activará el agente de acoplamiento, generando un máximo de reacción con los radicales OH del mineral.

La mezcla de la carga y el mineral se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, pero es preferible calentar a 100-105 grados centígrados para la eliminación de humedad y ayudar a la reacción en la superficie.

Los intervalos de adición del agente son variables y dependen del área superficial del producto, comercialmente se puede mencionar que varían entre 0.3 y 1.0 %. El costo de los agentes influyen fuertemente, por lo que las pruebas en laboratorio para determinar el nivel de agente necesario es importante para la determinación del costo final del producto mineral. El cuadro 5 menciona algunos silanos comerciales y sus usos en los plásticos reforzados.

3.3.2.4. Titanatos (referencias 52 a 59).

Los titanatos son complejos muy parecidos en estructura a los silanos y manejan el mismo principio de tener una doble acción, en la cual se fundamenta la adhesión y ha sido ampliamente explicada anteriormente. A partir de los principios de los años setenta se da el auge de este tipo de complejos, el mercado es prácticamente controlado por la empresa *Kennich Petrochemicals, Inc.*, donde los trabajos de Monte y Sugerman han sido fundamentales para el desarrollo de las aplicaciones sobre el tema del acoplamiento de minerales de refuerzo. La obtención de estos productos se basa en reacciones catalizadas del tipo de Ziegler-Natta, del cual como en los silanos se obtienen compuestos cuaternarios de titanio con radicales orgánicos.

El método puede ser llevado a cabo, diluyendo de 10 a 25 % del silano en 75 a 90 % de una mezcla preparada de 90 % de alcohol, generalmente metanol y 10 % agua. La solución activará el agente de acoplamiento, generando un máximo de reacción con los radicales OH del mineral.

La mezcla de la carga y el mineral se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, pero es preferible calentar a 100-105 grados centígrados para la eliminación de humedad y ayudar a la reacción en la superficie.

Los intervalos de adición del agente son variables y dependen del área superficial del producto, comercialmente se puede mencionar que varían entre 0,3 y 1,0 %. El costo de los agentes influyen fuertemente, por lo que las pruebas en laboratorio para determinar el nivel de agente necesario es importante para la determinación del costo final del producto mineral. El cuadro 5 menciona algunos silanos comerciales y sus usos en los plásticos reforzados.

3.3.2.4. Titanatos (referencias 52 a 59).

Los titanatos son complejos muy parecidos en estructura a los silanos y manejan el mismo principio de tener una doble acción, en la cual se fundamenta la adhesión y ha sido ampliamente explicada anteriormente. A partir de los principios de los años setenta se da el auge de este tipo de complejos, el mercado es prácticamente controlado por la empresa Kenrich Petrochemicals, Inc., donde los trabajos de Monte y Sugerman han sido fundamentales para el desarrollo de las aplicaciones sobre el tema del acoplamiento de minerales de refuerzo. La obtención de estos productos se basa en reacciones catalizadas del tipo de Ziegler-Natta, del cual como en los silanos se obtienen compuestos cuaternarios de titanio con radicales orgánicos.

CUADRO 5

USO DE SILANOS COMO AGENTE DE ACOPLAMIENTO EN
POLIMEROS TERMOPLASTICOS Y CARGAS MINERALES

POLIMERO	FUNCION ORGANICA DEL SILANO				
	VINILO	METACRILATO	AMINO	EPOXI	MERCAPTO
NYLON			XX	XX	
TEREFTALATO DE BUTILENO			XX	XX	
POLICARBONATO			XX		
POLIETILENO		XX			
POLIPROPILENO		XX			
RESINA ACRILICA		XX			
CARGA					
ALUMINA TRIHIDRATADA	00	00	00	00	
CAOLIN CALCINADO	00		00		
CAOLIN NATURAL HIDRATADO			00		00
SILICA	00	00	00	00	
MOLLASTONITA	00	00	00	00	

FUENTE. TOMADO DE LA REFERENCIA 46.

Como se ha mencionado los titanatos presentan similitudes muy marcadas a los silanos, ya que trabajan bajo el mismo principio de atacar la superficie de las partículas minerales, solo que a diferencia de estos, los titanatos presentan mayor estabilidad a los medios alcalinos. Esta ventaja amplía el campo de acción con respecto a otros compuestos, en los cuales se puede aplicar un tratamiento de organofiliación.

Los titanatos entonces no solo actúan con las terminales hidroxilo de los minerales sino con casi cualquier terminal con posibilidad de intercambiar protones. Tal es el caso del agua de hidratación, en silicatos, en sulfatos y carbonatos.

Los mecanismos de acoplado o acoplamiento reportados en la literatura mencionan; la alcoholisis (o solvolisis), la quelación superficial, el intercambio coordinado, la esterificación, la catálisis de intercambio del polímero ligando y la interacción del ligando orgánico.

La reacción base con la superficie de la partícula se puede expresar como sigue:



Donde:

La porción (OR'') reacciona con el protón disponible en la superficie de la partícula.

(M) es el átomo componente en el sustrato.

(X) es un componente que afecta el desempeño del "composito" y puede ser un grupo alquilo, carboxilo, sulfonilo, fenólico, fosfato, pirofosfato o fosfito.

(R) es la función que provee de afinidad con la matriz polimérica vía de fuerzas de Van der Waals con cadenas largas alifáticas o aromáticas.

(Y) adicionalmente un grupo que ayude o incremente la compatibilidad con el polímero, este puede ser un grupo amino, meta acrílico o un acrílico.

Se puede notar la semejanza entre la fórmula base y la forma de actuación con los silanos.

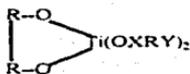
Se aprecia que el principal efecto de los productos minerales tratados con titanatos es sobre el comportamiento reológico de los "composito", reportado en las diferentes referencias consultadas. El análisis de los resultados en las pruebas en dichas referencias coinciden en que el uso de titanatos redundan en mejores condiciones de flujo, permitiendo en muchos casos suponer que es posible aumentar el contenido de carga en la matriz polimérica, con valores de viscosidad y temperatura muy aceptables, comparados con los obtenidos con la carga sin tratar (referencia 58).

La forma de aplicación también tiene similitudes con los silanos. Esta puede ser diluida en un solvente y adicionando a la carga o, adicionando directamente sin diluir si este es por un pulverizado (spray), de cualquiera de estos métodos es necesario un equipo de mezclado de alta intensidad debido a que la eficiencia del tratamiento es función directa de la cantidad de titanato reaccionado en la superficie de la partícula mineral. La literatura recomienda mezcladores intensivos del tipo Henschel, Papenmier, mezcladores tipo "v" como los Littleford con modificaciones de barras de intensidad. También el equipo de mezclado intensivo es recomendado debido a los niveles de dosificación del agente de acoplamiento. Los titanatos son recomendados en niveles que van de 0.1% a 2.0% dependiendo la aplicación. Un intervalo muy aceptable es de 0.3% a 1.0% para cargas minerales como el carbonato de calcio, el talco, el caolín, etcétera.

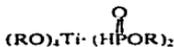
Los titanatos pueden tener diferentes estructuras entre los que se pueden identificar los siguientes:

Monoalkoxi $RO-Ti(OXRY)_3$

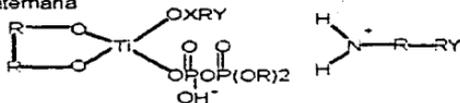
Quelato



Coordinado



Sal cuaternaria

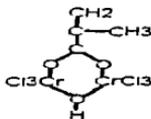


Y otros dos grupos que están protegidos por patentes, los neoalkoxi y los cicloheteroátomos. De todos estos el monoalkoxi cuyo nombre químico es el isopropil, triisostearyl titanato o KR-TTS es el más recomendado para los sistemas en que intervienen las cargas mencionadas y las poliolefinas.

3.3.2.5. Otros agentes de acoplamiento y tratamientos superficiales.

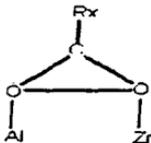
En la revisión que se llevo a cabo se encontraron mencionados otros tipos de agentes de acoplamiento que mencionaremos para que se tengan en cuenta y tener en este trabajo una visión completa de los productos disponibles para su aplicación.

- Los complejos de cromo (ref. 60) son ampliamente conocidos en aplicaciones de acoplado de filamentos de vidrio a resinas como las epóxicas. Comercializados bajo el nombre registrado de "Volan" por DuPont, es un grupo de compuestos orgánicos coordinados, principalmente ácidos carboxílicos con cloruros de cromo trivalentes. Su estructura es la siguiente:



Complejo metacrilato-cloruro cromo

- Los zircoaluminatos (ref. 61 y 62) son agentes de acoplamiento con aplicaciones similares a los silanos y titanatos. Patentados por Cavedon Chem. Co., en 1985, la línea comercial ofrece diferentes productos con grupos funcionales como: amino, carboxi, oleofílicos, metaenloxi, mercapto, etcétera. La principal propiedad es la sustitución de algunos titanatos que se ven afectados por la reacción con grupos fenólicos que contienen productos como los antioxidantes, provocando coloraciones indeseables. La estructura de fórmula básica de estos compuestos es:



- Fosfatos (Ref. 63); en el transcurso de la revisión se encontró un trabajo japonés, en donde se menciona este tipo de compuestos, concluyendo que en el sistema

polipropileno-carbonato de calcio, las propiedades mecánicas como el módulo de tensión y el esfuerzo a la flexión, entre otras, presentan mejoras. Se comenta una forma de recubrimiento a nivel laboratorio, así como, gráficas de los resultados que soportan las conclusiones. Además, se obtiene una ecuación para la determinación de módulo de elasticidad y el esfuerzo flexionante.

- Azidosilanos (ref. 64 y 65). Aunque su estructura es derivada de los silanos esta familia de compuestos es relativamente nueva en su uso como agente de acoplamiento. Producida por Hercules Inc., con la marca comercial Az-cup MC, este tipo de compuestos es recomendado principalmente para silicatos, como talco, wollastonita y mica. Según se reporta en la literatura sus características más importantes son el mejorar las características físicas y térmicas de estabilidad de los "compositos" donde se utiliza. Al igual que los silanos es recomendable activarlo de manera que se forme el radical silanol, para obtener la máxima reactividad. Su fórmula general es:



Por otro lado el radical ázido (SO_2N_1), puede reaccionar con el polímero, estableciendo un enlace que aumenta la fuerza de unión entre la carga y la matriz. Los niveles de utilización están en alrededor de 0,5%

3.4. Métodos de caracterización y pruebas de propiedades físico-mecánicas.

En este trabajo fueron desarrolladas las siguientes técnicas de evaluación:

1. Impacto Izod. Realizada para comparar el cambio en las propiedades mecánicas entre el polímero sin carga y a diferentes niveles de carga.
2. Análisis Dinámico Mecánico. (D.M.A.). Realizada para predecir el cambio en las propiedades mecánicas entre el polímero sin carga y a diferentes niveles de carga.

3. Determinación de la Temperatura de Transición Cristalina. Realizada para observar los cambios de la cristalinidad del polímero

4. Análisis Termogravimétrico (T.G.A.). Realizada para evaluar la precisión de los niveles de carga del material desarrollado.

3.4.1. Impacto Izod (A.S.T.M. D-256) (Referencia 66).

La prueba de Impacto Izod mide la energía requerida para romper especímenes muescados ó con indentaciones o entalladuras bajo condiciones estandarizadas (muestra patrón). Las unidades de esta prueba son ft-lb por pulgada de muesca y se calcula usualmente sobre la base de una pulgada de espécimen, aunque este puede ser mas delgado en la seccion lateral (ver figura 2). El valor de Impacto Izod es util en estudios en los comparativos entre materiales plásticos. Pero no puede considerarse como un indicador confiable de la dureza real o la resistencia al impacto. Algunos materiales son muy sensibles a la muesca que se realiza en el espécimen derivando en una concentracion de esfuerzos en esta zona. Esta prueba puede ser indicativa de la sensibilidad del material a esfuerzos cortantes en su uso como producto final.

La prueba se lleva a cabo en un equipo de pendulo, donde el espécimen se coloca sujeto en cantiliber con el lado muescado en la dirección al impacto del péndulo (ver figura 2).

El péndulo es liberado y la fuerza consumida para romper el espécimen es calculada a partir de la altura que alcanza el péndulo después del impacto con dicha muestra. En esta prueba el espécimen usualmente utilizado tiene las siguientes dimensiones: 1/8" x 1/2" x 2", aunque se pueden utilizar otras dimensiones.

3.4.2. Análisis Dinámico - Mecánico (D.M.A.) (Referencia 67).

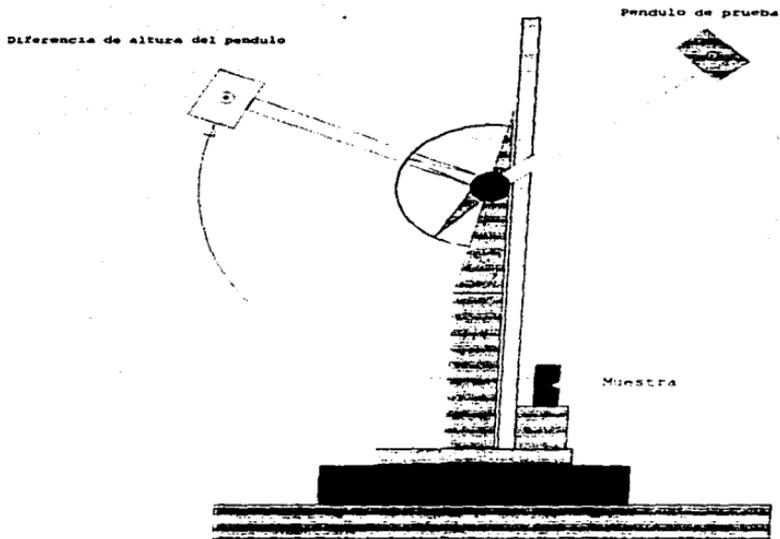
El término propiedades viscoelásticas es comúnmente utilizado para denotar relaciones de esfuerzo deformación de materiales. Esencialmente estas relaciones son dependientes de las condiciones térmicas a las cuales están sujetos dichos materiales, pero para los sistemas poliméricos el tiempo es una variable de importancia que afecta directamente su comportamiento mecánico.

Las determinaciones de la dependencia de las propiedades mecánicas entre el tiempo y la temperatura dan importante información relacionada con el comportamiento de los materiales. El Análisis Dinámico - Mecánico (D.M.A.) es un método experimental de aproximación donde una fuerza sinusoidal o esfuerzo es aplicado a una muestra, esto resulta en un desplazamiento o deformación igualmente sinusoidal con la misma frecuencia pero con retardo en el tiempo. Esta demora en el tiempo o ángulo de defase es relacionado a la fracción de la energía mecánica la cual es convertida en calor o pérdida.

Con este tipo de técnicas es posible comprender y hasta modelar los comportamientos de los sistemas poliméricos, definiendo las zonas de cristalinidad, transición y fluidez que se presentan a medida que se incrementa la temperatura y se aplica la variación de la escala del tiempo.

Los equipos de análisis D.M.A. pueden ser divididos en instrumentos resonantes y de frecuencia definida. En los equipos resonantes, la frecuencia varía con el módulo. La señal es fuerte dando alta sensibilidad para el estudio de efectos secundarios a bajas temperaturas, y muestras bastante grandes, tales como bandas flexibles y barras de tensión. Los instrumentos de frecuencia definida emplean una frecuencia constante

Figura 2



Representación del equipo de prueba
Impacto IZOD (A.S.T.M. D256).

sobre un amplio intervalo de temperatura. La señal emitida es más débil que la señal de los instrumentos resonantes, por lo que, el intervalo aplicable de valores de módulo y dimensiones de la muestra pueden en algunos casos ser restringidos. El formato de frecuencia definida es atractivo para proveer una buena separación de variables, y ambas técnicas funcionan bien si el interés primario es el determinar los picos de temperatura en los cuales se sufre un cambio en las propiedades del material

Las variables de respuesta en este tipo de instrumentos suelen ser las componentes complejas del módulo dinámico G (G' y G'') y la tangente del ángulo delta. La G' es la componente real del módulo que también representa el almacenamiento de energía mecánica que puede ser liberada con retardo. La G'' es la representación de las pérdidas de energía o módulo de pérdida (por disipación de calor por ejemplo). La tangente delta representa la cantidad de fricción interna que un material o una mezcla tiene.

3.4.3. Determinación de la Temperatura de Transición Cristalina (referencia 68 y 69).

Los materiales plásticos son compuestos que debido a su estructura molecular presentan diferencias notables con respecto a la mayoría de los elementos y materiales que regularmente se encuentran en la naturaleza. Una de las características que más denotan estas diferencias se puede apreciar cuando calentamos un polímero amorfo y uno cristalino y registramos lo que sucede.

Un sólido que es sometido a un calentamiento progresivo invariablemente llegará a una temperatura en donde sus características físicas cambiarán de modo que se fundirá a un estado líquido o se descompondrá si la energía aplicada es suficiente. En un polímero que presenta una cristalinidad molecular definida esto ocurre con variaciones muy leves y poco relevantes, más sin embargo propiedades como la conducción térmica y viscosidad se comportan de forma especial y específica para este tipo de materiales.

Cuando un polímero es amorfo ocurren desviaciones de este comportamiento 'normal' y se presentan meta estados o estados reales que la literatura define como zona viscoelástica o comportamiento viscoelástico. Dicho comportamiento es definido como una zona de transición en la cual el material se comporta de manera que presenta algunas de las características de sólido y algunas de un líquido viscoso.

Se han desarrollado técnicas de análisis para poder medir y reportar estos comportamientos dentro de los que se encuentran la calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.). Esta técnica de análisis mide la energía calorífica que una muestra absorbe o genera a una temperatura dada. Esta técnica es utilizada para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g).

La T_g es una variable que es utilizada en la determinación de propiedades características de los materiales poliméricos tales como; la viscosidad, la cinética de cristalización y otras propiedades termodinámica. Para el objetivo de este trabajo la T_g es importante porque nos dirá los efectos sufridos por el material modificado.

3.4.4. Análisis Termogravimétrico (T.G.A.) (Ref.70).

Esta es una técnica que se utiliza como una herramienta para cuantificar las variaciones de peso con respecto al incremento de la temperatura, y es específicamente útil para la determinación de las concentraciones de aditivos en una formulación plástica que puede ser lubricantes, cargas o reforzantes. También son obtenidos otras variables de importancia como las temperaturas de descomposición cualitativamente.

Los equipos de análisis de T.G.A. son conceptualmente sencillos ya que utilizan una microbalanza para poder medir los cambios de masa durante el calentamiento, este es

realizado por resistencias a contener un tipo de agua que facilitó al personal el registro muy exacto de las cantidades de eucalypto que se utilizaban en su desarrollo.

realizado por resistencias o cualquier otra fuente de calor que permita un control y registro muy exacto de las cantidades de energía que se adicionan o se generan.

4. Parte experimental

4.1. Materiales.

Los materiales para la fase experimental fueron conseguidos de la siguiente manera:

1. Por medio de proveedores nacionales se obtuvieron los siguientes productos:

- Talco micronizado (especificaciones en el cuadro 6)
- Carbonato de calcio ultrafino tratado superficialmente con ácido esteárico (especificaciones en la cuadro 6)
- Polipropileno para inyección (especificaciones en la tabla cuadro 6)

2. Se recubrió superficialmente el Talco micronizado con ácido esteárico grado reactivo para homogeneizar el sistema de carga.

3. Se plantearon los niveles de carga de las muestras a desarrollar de acuerdo a los estándares más generales de uso en la industria (Información recopilada en entrevista con proveedores y maquiladores). De los informes recopilados se definieron los siguientes niveles de carga y formulaciones propuestas:

4. De acuerdo a la tabla 1 se mezclaron los materiales y se obtuvieron especímenes de cada muestra para correr las pruebas de evaluación siguientes:

- Análisis D.M.A.
- Prueba Impacto Izod.
- Análisis de D.S.C. para la determinación de la T_g
- Análisis T.G.A. para saber el nivel de carga en las muestras.

CUADRO 6
Especificaciones de los materiales de mezcla utilizados.

Polipropileno	
Marca	Picoflex 6551
Fabricante	Himont
Homopolimero de usos generales recomendado para inyección y procesos de extrusión de fibras.	
Propiedades	
Índice de fluidez	4
Densidad	0.901 gr/cc
Resistencia a la tensión	8075 psi
Elongación a la tensión	12%
Impacto (ZOD)	0.68 ft lb/in
Dureza Rockwell	R 90

Talco	
Marca	Mixtron Varior
Fabricante	Sierra Tale
Sulfato de magnesio de alta pureza, partícula ultrafina - laminar con afinidad organofílica.	
Propiedades físicas	
Brillantez	88 %
Densidad	2.8 gr/cc
Área superficial	15 m ² /gr
Absorción de aceite	46gr/100gr
Tamaño de partícula promedio	1.5 µm
Propiedades químicas	
pH (educción 1:5)	9
Solubles en ácido	1 %

Carbonato de calcio recubierto	
Marca	Colofit 1
Fabricante	Colodales S.A.
Mineral moído de partícula ultrafina modificado superficialmente para mejor aprovechamiento en los procesos de mezclado con resinas.	
Propiedades físicas	
Brillantez	90 %
Densidad	2.7 gr/cc
Humedad al empaque	0.2 %
Dureza	3 Mohs
Tamaño de partícula promedio	1 µm
Propiedades químicas	
pH	9 - 10
Pérdidas por calcinación	43.1 %

5. Los resultados de dichas pruebas se tabularán y graficarán para su análisis y conclusiones de este trabajo

TABLA 1		Porcentaje de :		
Nivel de carga	Muestra	Polipropileno	Talco	CaCO ₃
30 %	1	70	30	0
	2	70	0	30
	3	70	20	10
	4	70	10	20
	5	70	15	15
40%	6	60	40	0
	7	60	0	40
	8	60	30	10
	9	60	10	30
	10	60	20	20
50%	11	50	50	0
	12	50	0	50
	13	50	37.5	12.5
	14	50	12.5	37.5
	15	50	25	25

4.2. Equipo utilizados

- Mezclador. MAX Mixing Extruder CS-194 de CSI
- Inyector. Mini-Max Molder System CS-183 de CSI

- Analizador D.M.A: Dynamic - Mechanic Analiser mod. 983, marca Dupont Instruments.
- Equipo de análisis de resistencia al impacto (IZOD): Medidor de impacto de Péndulo modelo 512 marca Zwick. CSI: Custom Scientific Instruments. Inc.
- Sistema de calorímetro diferencial de barrido y T.G.A.: Sistema 2000 acoplado a un módulo D.S.C. TA Instruments con termobalanza y celda 951 DuPont.

4.3. Tablas de resultados.

A continuación se presentan las tablas de resultados de las pruebas realizadas. Las gráficas de dichas pruebas se presentan en el anexo A.

Tablas de resultados de las prueba de análisis D.M.A..

Datos de resultados de la prueba DMA del nivel de carga 30 %

Temperatura (°C)	Polipropileno 100%			Polipropileno Talcó (10%)			Polipropileno Carbonato (10%)			Polipropileno Talcó Carbonato (10/10)			Polipropileno Talcó Carbonato (10/20)			Polipropileno Talcó Carbonato (10/30)		
	log G'	log G''	log Tan δ	log G'	log G''	log Tan δ	log G'	log G''	log Tan δ	log G'	log G''	log Tan δ	log G'	log G''	log Tan δ	log G'	log G''	log Tan δ
20	0.972	7.62	0.073	0.927	7.993	0.081	0.813	0.805	0.897	0.184	7.862	0.087	0.110	7.879	0.095	0.210	7.829	0.082
40	0.942	7.43	0.077	0.786	8.011	0.067	0.954	7.961	0.107	0.095	7.865	0.082	0.900	7.806	0.075	0.870	7.10	0.070
60	0.894	7.015	0.09	0.144	8.005	0.073	0.886	7.955	0.115	0.900	7.900	0.089	0.951	7.879	0.082	0.912	7.811	0.081
80	0.777	7.70	0.083	0.073	7.993	0.084	0.817	7.813	0.110	0.114	7.81	0.101	0.17	7.85	0.096	0.08	7.819	0.093
100	0.762	7.63	0.110	0.904	7.962	0.093	0.79	7.803	0.106	0.767	7.79	0.1	0.797	7.800	0.100	0.760	7.770	0.100
120	0.627	7.721	0.110	0.970	7.919	0.096	0.603	7.66	0.110	0.700	7.762	0.110	0.765	7.703	0.100	0.714	7.700	0.100
140	0.613	7.677	0.110	0.870	7.807	0.093	0.619	7.703	0.101	0.623	7.7	0.11	0.609	7.720	0.110	0.604	7.707	0.110
160	0.479	7.620	0.102	0.661	7.862	0.104	0.502	7.63	0.109	0.670	7.607	0.111	0.623	7.60	0.110	0.610	7.670	0.110
180	0.399	7.871	0.101	0.700	7.791	0.100	0.603	7.697	0.117	0.690	7.900	0.106	0.627	7.823	0.111	0.620	7.607	0.111
200	0.291	7.910	0.107	0.663	7.710	0.111	0.270	7.601	0.106	0.602	7.825	0.110	0.607	7.811	0.111	0.617	7.81	0.110
220	0.176	7.851	0.099	0.600	7.677	0.117	0.240	7.600	0.111	0.60	7.805	0.117	0.260	7.806	0.119	0.570	7.600	0.110

Datos de resultados de la prueba DMA del nivel de carga 40 %

Temperatura (°C)	Polipropileno 100%*			Polipropileno Tubo (60/40)			Polipropileno T. armado (60/40)			Polipropileno Tubo (armado) (60/40)			Polipropileno Tubo (armado) (60/30)			Polipropileno Tubo (armado) (60/20)			
	log E'	log E''	log Tan δ	ν _{max}	ν _{max}	log Tan δ	log E'	log E''	log Tan δ	log E'	log E''	log Tan δ	log E'	log E''	log Tan δ	log E'	log E''	log Tan δ	
20	0.972	7.20	0.9736	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
40	0.942	7.00	0.8729	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
52	0.879	7.05	0.8993	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
60	0.777	7.00	0.8033	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
80	0.762	7.00	0.7106	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
70	0.827	7.20	0.7120	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
80	0.950	7.00	0.5120	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
92	0.479	7.00	0.1022	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	0.395	7.00	0.0120	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	0.290	7.00	0.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
110	0.170	7.00	0.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Datos de resultados de la prueba DMA del nivel de carga 50 %

Temperatura (C)	Polipropileno 100%			Polipropileno - Talcó (50/50)			Polipropileno Carbonato (50/50)		
	log G'	log G''	log Tan d	log G'	log G''	log Tan d	log G'	log G''	log Tan d
36	8.972	7.84	0.0738	9.508	8.282	0.05946	9.31	8.2458	0.1002
44	8.942	7.83	0.07729	9.44	8.285	0.07304	9.26	8.2159	0.0996
52	8.859	7.815	0.09036	9.376	8.273	0.08406	9.21	8.1827	0.1005
60	8.777	7.791	0.1013	9.309	8.255	0.09343	9.16	8.1462	0.1027
68	8.702	7.761	0.1146	9.243	8.232	0.1011	9.098	8.11	0.1065
76	8.627	7.721	0.1243	9.181	8.201	0.1072	9.031	8.057	0.1109
84	8.553	7.677	0.133	9.123	8.165	0.1123	8.96	8.017	0.1155
92	8.475	7.628	0.1422	9.062	8.123	0.1176	8.886	7.97	0.126
100	8.389	7.572	0.1523	8.996	8.076	0.1238	8.807	7.917	0.1343
108	8.291	7.514	0.1668	8.921	8.023	0.1336	8.719	7.856	0.146
116	8.176	7.453	0.1893	8.825	7.954	0.1917	8.63	7.7988	0.1578

Tabla de resultados de la prueba de impacto IZOD.

Datos de resultado de la prueba de Impacto IZOD

NIVEL DE CARGA	MUESTRAS	P	T	C	IMPACTO IZOD
30	P:70:T:30:Ca:0	70	30	0	3.11
	P:70:T:0:Ca:30	70	0	30	2.64
	P:70:T:20:Ca:10	70	20	10	2.68
	P:70:T:10:Ca:20	70	10	20	2.64
	P:70:T:15:Ca:15	70	15	15	2.83
40	P:60:T:40:Ca:0	60	40	0	2.27
	P:60:T:0:Ca:40	60	0	40	1.52
	P:60:T:30:Ca:10	60	30	10	2.9
	P:60:T:10:Ca:30	60	10	30	2.16
	P:60:T:20:Ca:20	60	20	20	2.43
50	P:50:T:25:Ca:25	50	25	25	1.76
POLIPROPILENO					3.36

Notas y abreviaturas

P Polipropileno

T Talco

Ca Carbonato de calcio

Unidades de Impacto IZOD Kg-cm/cm²

Tabla de resultados de la determinación de la T_g

Tabla de resultados del análisis de DSC			
Muestras	Formulacion	Puntos de inflexión (grados Celsius).	
		Tg	Punto de fusión
Polipropileno	100%	ND	161,59
Polipropileno-Carbonato	60%-40%	ND	161,08
Polipropileno-Carbonato-Talco	60%-30%-10%	ND	161,87
Polipropileno-Carbonato-Talco	60%-20%-20%	ND	161,88
Polipropileno-Carbonato-Talco	60%-10%-30%	ND	161,25
Polipropileno-Talco	60%-40%	ND	161,86

Nota

ND No determinado

Tabla de resultados de la prueba de análisis T.G.A.

Tabla de resultados del análisis TGA

Muestra	Formulación original			Puntos de inflexión en la gráfica			
				1		2	
	Polipropileno	Carbonato	Talco	Temperatura (grados Celsius)	% masa perdida	Temperatura (grados Celsius)	% masa perdida
Polipropileno-Carbonato	60	40	0	744.23	64.94	1035.58	81.18
Polipropileno-Carbonato-Talco	60	20	20	740.38	64.94	980.77	73.44

5. Resultados y Conclusiones

5.1. Resultados.

Durante la obtención de los resultados algunas de las muestras tuvieron que ser eliminadas debido a problemas de disponibilidad de los equipos de análisis en que se corrieron. Aun así, creemos que los resultados aquí presentados reflejan valores que pueden ser reproducibles.

- Resultados del D.M.A.

Las tablas de resultados y las gráficas se muestran en orden de cada nivel evaluado y por último diversos comparativos en donde claramente se pueden observar los comportamientos de los materiales cargados. En todos estos se referencia el material puro. Se aprecia claramente una diferencia entre los valores obtenidos de las muestras cargadas con Talco de las que son cargadas con Carbonato de Calcio. Todas ellas tienen valores superiores por lo que toca a los módulos G' y G'' (gráficas 1 a 6 y comparativos gráficas 16 a 21).

Los gráficos de Tangente Delta muestran tendencias diferentes, por un lado los resultados de las muestras con Talco decrementan el valor original del Polipropileno puro. Mientras los materiales con Carbonato lo incrementan (gráficas 14 y 15).

- Resultados de la prueba de Impacto Izod.

Como se puede observar en la gráfica 22 el mejor valor de resistencia IZOD fue el obtenido de la muestra de talco al 30%. También puede observarse en la gráfica 23 que

del comparativo entre los materiales cargados el reforzado con Talco obtiene los mejores valores de Impacto IZOD.

- Resultados de la determinación de la T_g .

Como podemos observar en la tablas y gráficas de resultados de las muestras evaluadas, el polipropileno mantiene la cristanilidad molecular aun después de la mezcla con los reforzantes (ver anexo A graficas 24 a la 29). Solo se puede observar que en algunos casos una muy pequeña parte del material presenta amorfismo, pero este puede ser resultado de una degradación del material debido al proceso de mezcla o a impurezas de la resina.

- Resultados del T.G.A.

Los resultados de esta prueba pueden ser observados en la tabla de resultados y en las gráficas 30 y 31, donde se evaluó las muestras a 40% de carga. En estas se puede notar que el nivel real de carga es de 35 %. La desviación de la carga teórica se debe a perdidas de carga mineral en el equipo de mezclado. Siempre que se procedió a desarrollar una mezcla cierta cantidad de material permanencia dentro del equipo sin posibilidad de evaluar cuantitativamente este remanente.

5.2. Conclusiones.

Al término del trabajo bibliográfico y experimental se puede concluir lo siguiente:

- Del análisis de la información obtenida se mostró que las cargas minerales no metálicas pueden ser tratadas superficialmente con diferentes reactivos para su mejor aprovechamiento en la modificación de resinas termoplásticas.

- Igualmente la bibliografía concluye que el uso de estos reactivos ha hecho posible el mejorar distintas propiedades y manipular estas para obtener materiales con especificaciones requeridas
- En el experimento planteado en los objetivos de este trabajo, se puede concluir que la obtención de un material modificado con dos diferentes cargas minerales tuvo resultados positivos. Todas las muestras fueron obtenidas de acuerdo a su formulación propuesta, pero según los resultados del análisis T.G.A., se tiene una desviación importante (12.5% menos) de la concentración originalmente planteada, al menos en el nivel 40%. Esto nos obliga a tener la reserva en estas conclusiones de solo interpretar cualitativamente los resultados y sugiriendo el proseguir con este trabajo, pero con las precauciones debidas al operar el equipo de mezclado, ya que como se menciona anteriormente se pudo comprobar que el mezclador retenía cierta cantidad de material que no era posible de cuantificar.

De los datos de resultado de las diferentes pruebas llevadas a cabo se puede concluir lo siguiente

- La mezcla de dos minerales de carga es posible y abre un rango infinito de combinaciones y materiales de resultado, por lo que el diseño de materiales poliméricos en base a experiencias como las que se plantearon en este trabajo, puede ser posible en base a un estudio más profundo para el desarrollo de una aplicación industrial de dichos materiales.

De la interpretación de los datos de análisis de la prueba de D.M.A. podemos concluir lo siguiente.

- Los datos de respuesta del módulo complejo G^* y G'' de los materiales cargados con talco predicen que el material debe de tener mejores propiedades mecánicas esto es, mejor resistencia al impacto, mayor rigidez, etcétera. Tanto en el componente del módulo G' (módulo de almacenamiento de energía mecánica) como el componente G'' (módulo de disipación de energía), los materiales cargados con talco superan los valores de los materiales cargados con carbonato de calcio, lo que se pudo observar en los valores de resultado de la prueba de impacto IZOD.
- Por lo que toca a la tercera variable evaluada en el análisis D.M.A., y que se relaciona a la fricción interna del material o a la procesabilidad, la Tangente Delta, los datos obtenidos reflejan una diferencia entre los materiales, por un lado es de mencionar que el material cargado con Talco decrementa el valor de la tangente por lo que es de esperar que el material sea más fácilmente manejado o "procesado" al imponerle una fuerza mecánica, y por el otro, el carbonato actúa de forma inversa, con lo que se puede esperar que la procesabilidad de este sea más difícil que la de el material puro.
- En todos los casos, los materiales probados por impacto Izod mostraron una tendencia a decrementar el valor original de la muestra de polipropileno, pero de los dos minerales que se probaron, el talco afecta en menor escala esta propiedad (ver gráficas 22 y 23).
- Los datos del análisis de D.S.C. (determinación de la T_g) fueron los esperados ya que desde un principio el material utilizado era completamente cristalino y el desarrollo de esta prueba concluye que las características moleculares del polímero no sufren cambio alguno. Las pequeñísimas porciones del material que presentan las inflexiones marcadas en las gráficas de la prueba pueden deberse a material amorfo producido por la operación de mezclado o a impurezas del material original.

ANEXO A. Gráficas de resultados

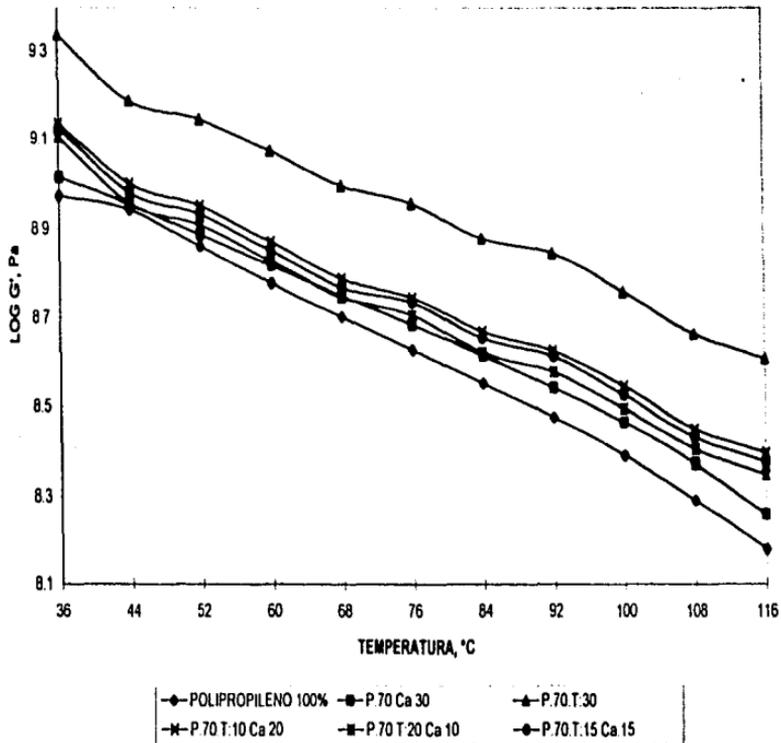
El orden en que se presentan las graficas es el siguiente:

1. Gráficas de los datos de resultados de prueba de analisis D.M.A..
2. Gráficas de los datos de resultados de la prueba de impacto IZOD
3. Gráficas resultado de analisis D.S.C
4. Gráficas de resultado de analisis T.G.A.

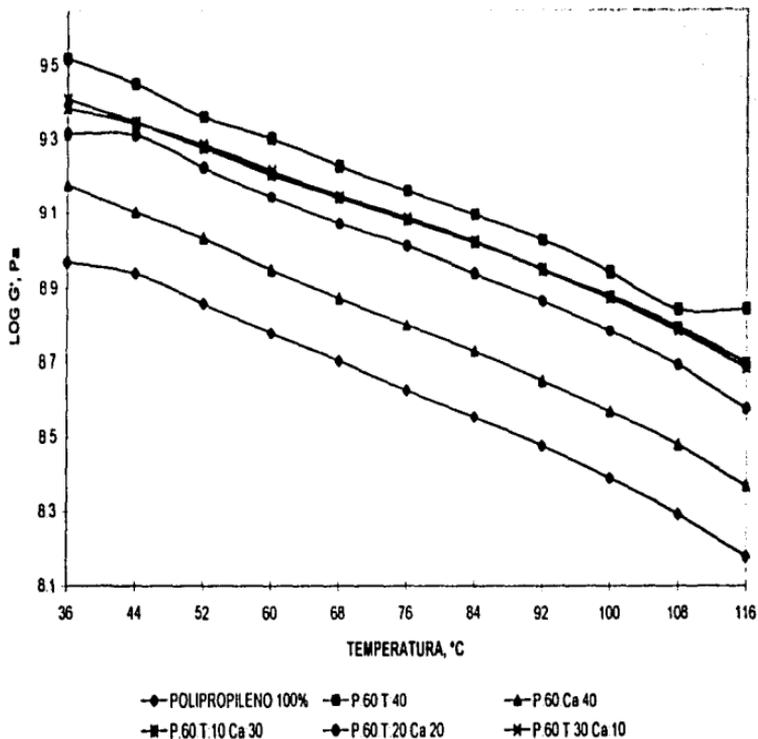
Gráficas de los datos de resultados de prueba de análisis D.M.A..

GRAFICA G' NIVEL 30%

GRAFICA 1. LOG G' VS. TEMPERATURA

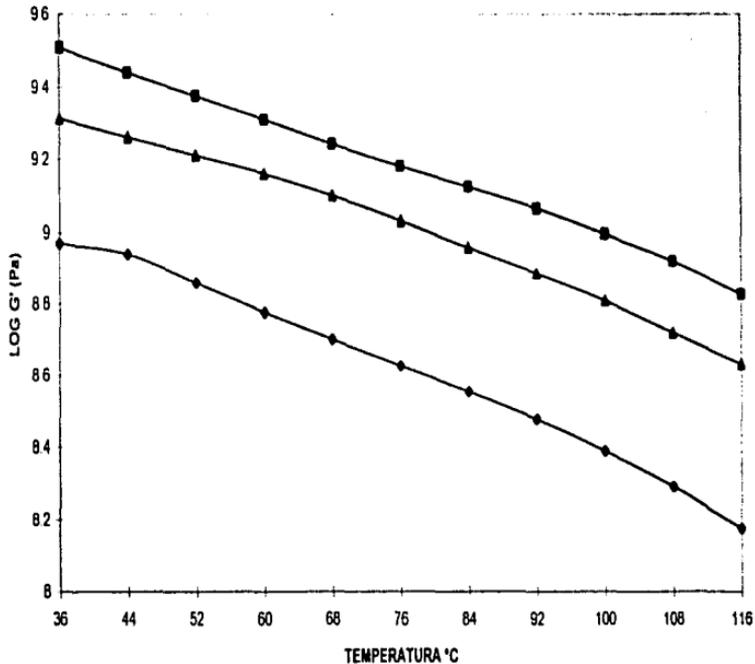


GRAFICA 2. LOG G' VS TEMPERATURA



GRAFICA G' NIVEL 50%

GRAFICA 3. LOG G' VS. TEMPERATURA



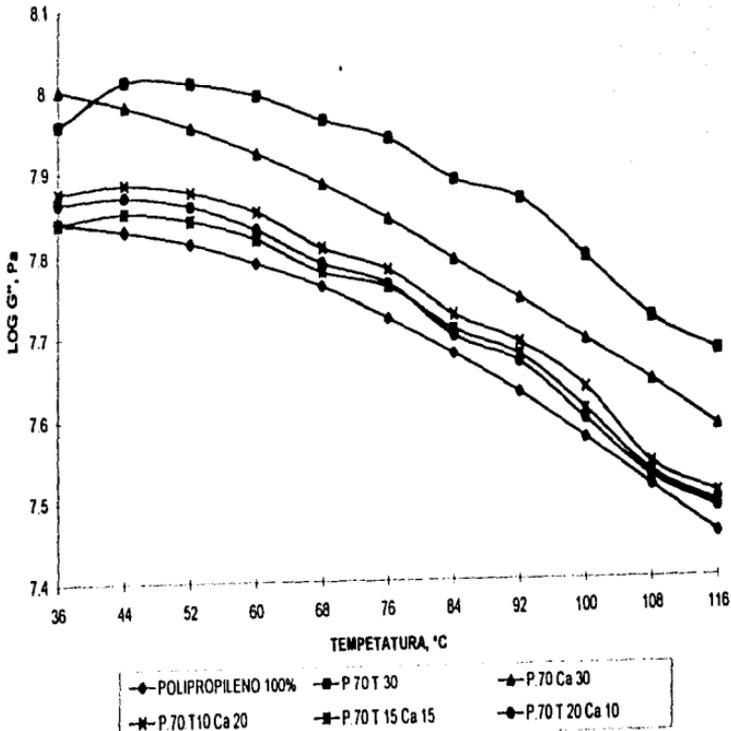
◆ POLIPROPILENO 100%

■ P.50 T.50

▲ P.50 Ca.50

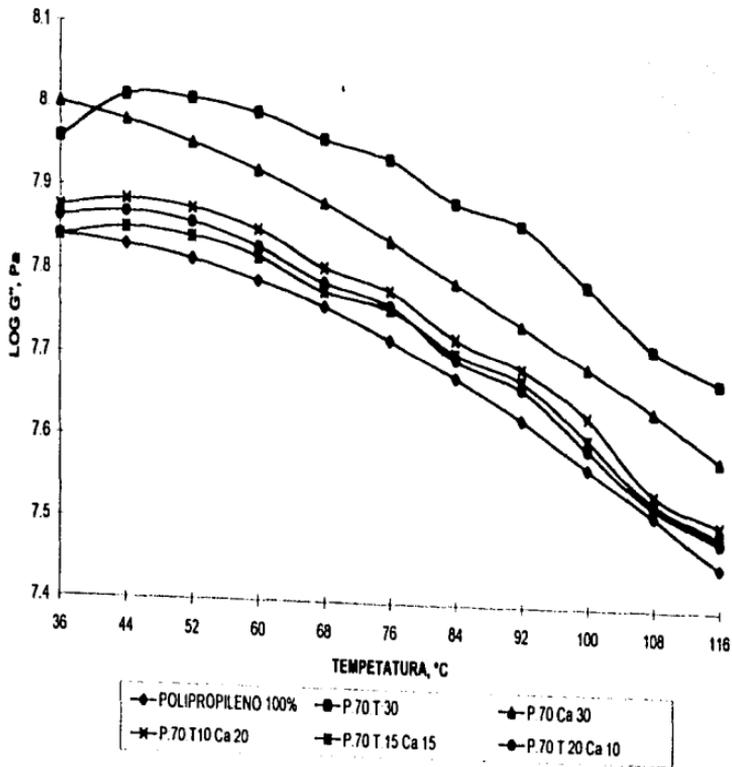
GRAFICA G' NIVEL 30%

GRAFICA 4. LOG G' VS. TEMPERATURA

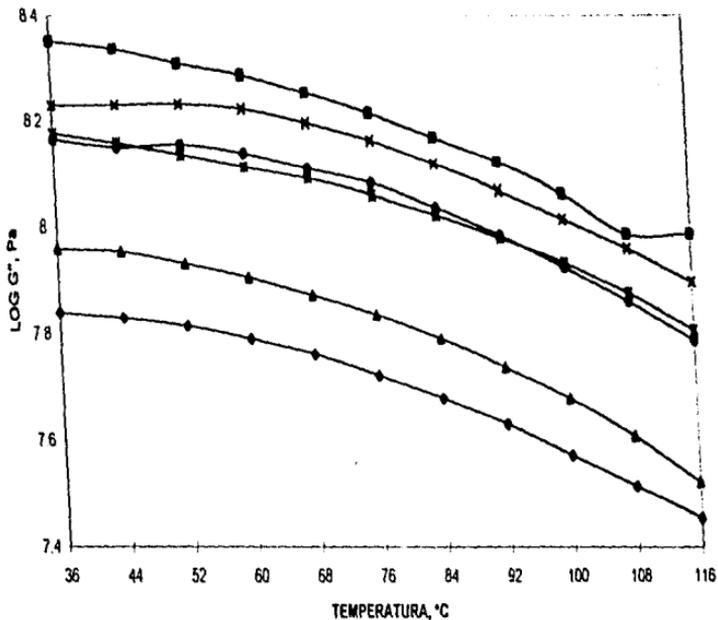


GRAFICA G" NIVEL 30%

GRAFICA 4. LOG G" VS. TEMPERATURA

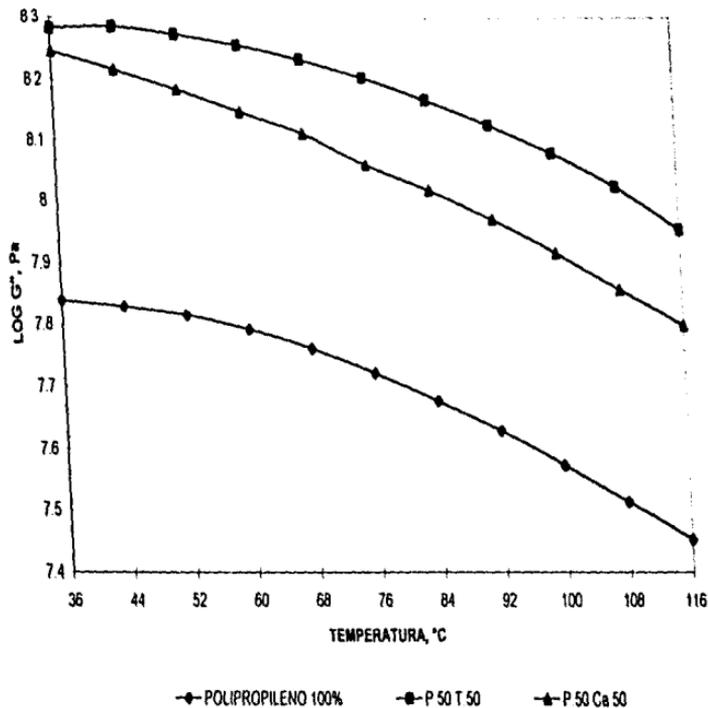


GRAFICA 5. LOG G" VS. TEMPERATURA



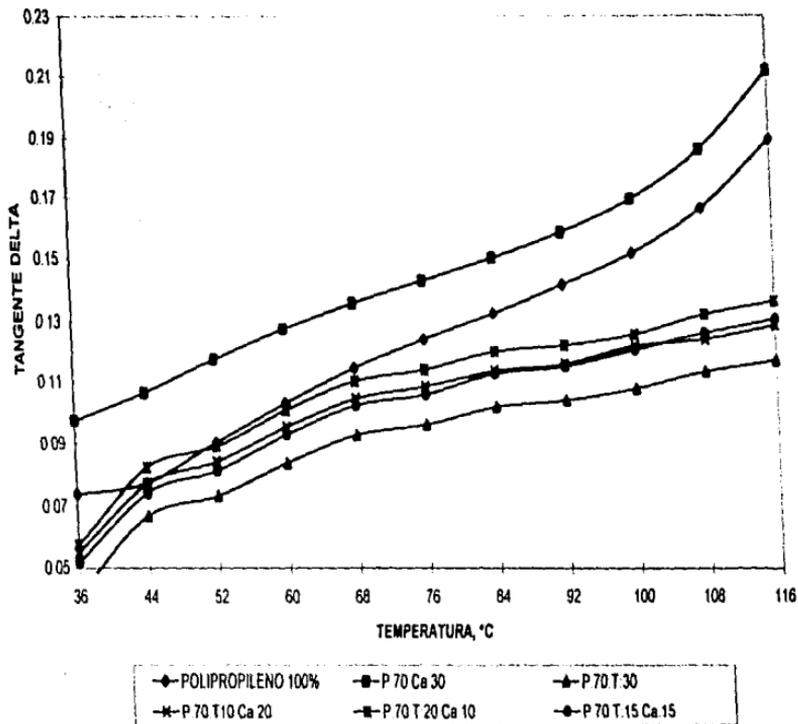
● POLIPROPILENO 100% ■ P 60 T 40 ▲ P 60 Ca 40
 × P 60 T 30 Ca 10 ◻ P 60 T 10 Ca 30 ◆ P 60 T 20 Ca 20

GRAFICA 6. LOG G" VS. TEMPERATURA



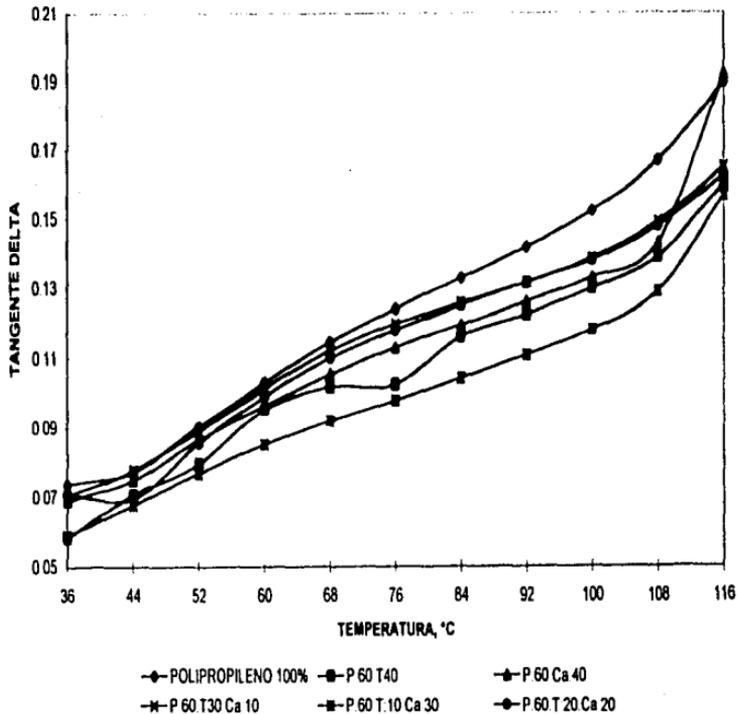
GRAFICA TANG. DELTA NIVEL 30%

GRAFICA 7. TANGENTE DELTA VS. TEMPERATURA



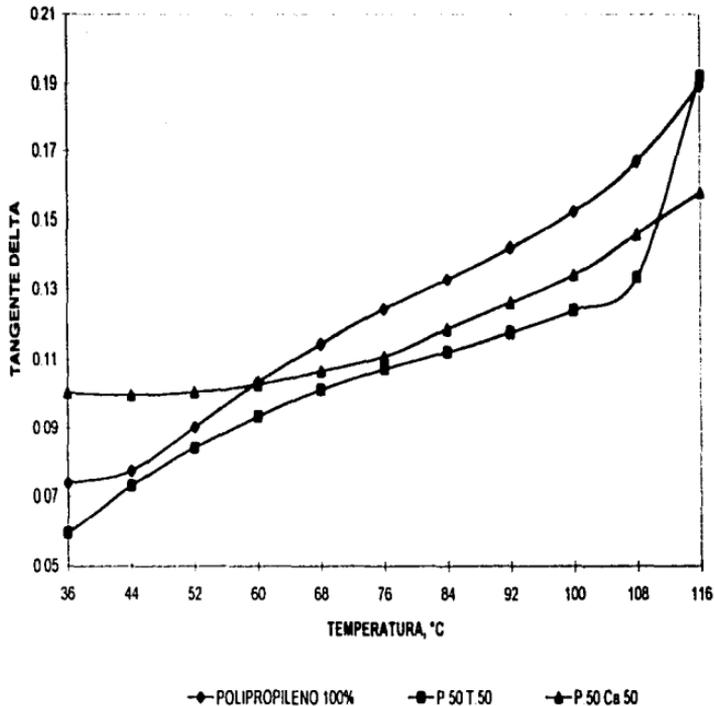
GRAFICA TANG. DELTA NIVEL 40%

GRAFICA 8. TANGENTE DELTA VS. TEMPERATURA

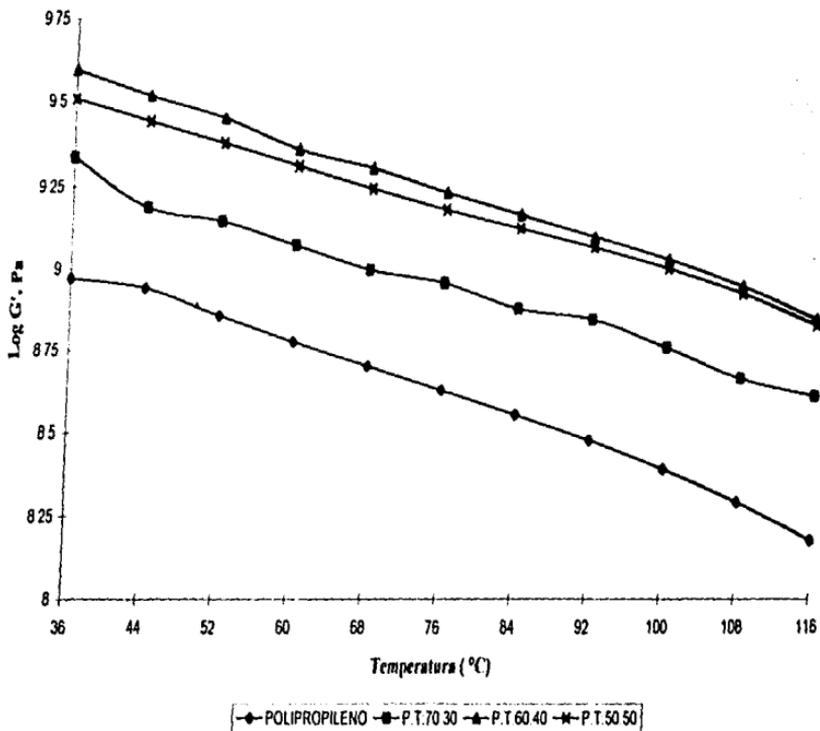


GRAFICA TANG. DELTA NIVEL 50%

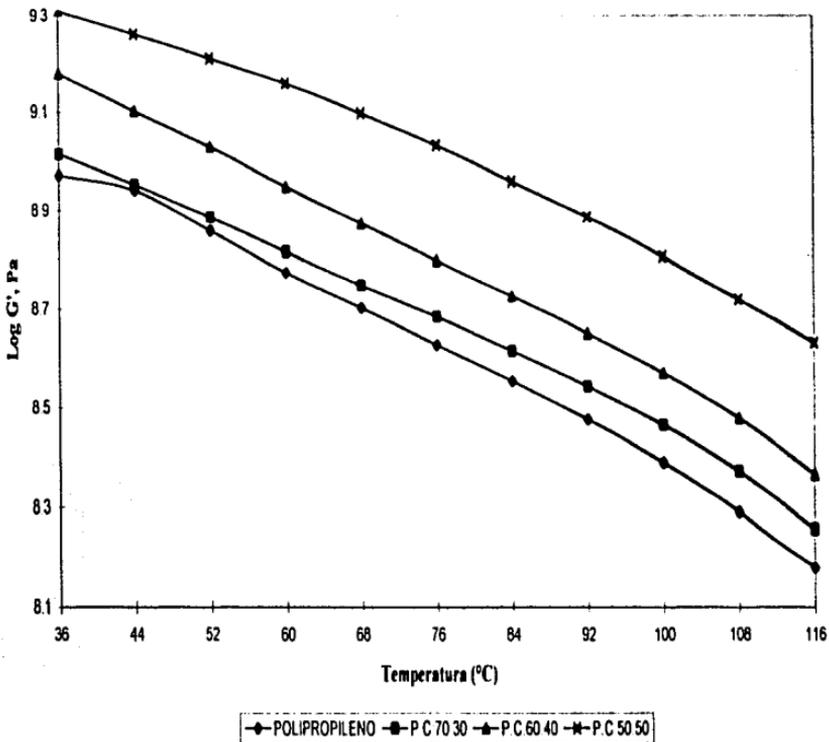
GRAFICA 9. LOG TAN DELTA VS. TEMPERATURA



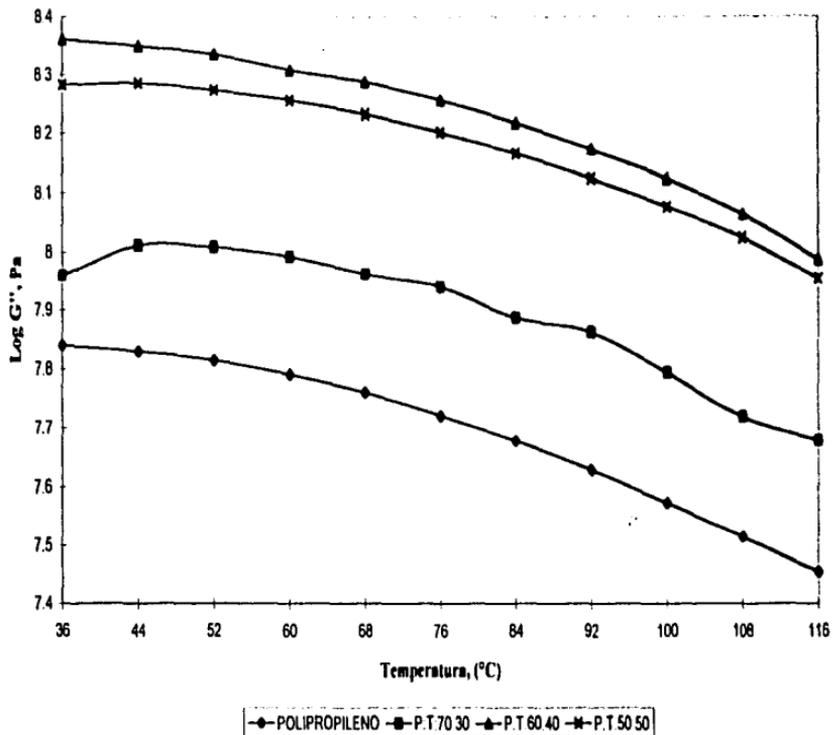
GRÁFICA 10. POLIPROPILENO CARGADO CON TALCO
(LOG G' VS. TEMPERATURA NIVELES 30,40,50%)



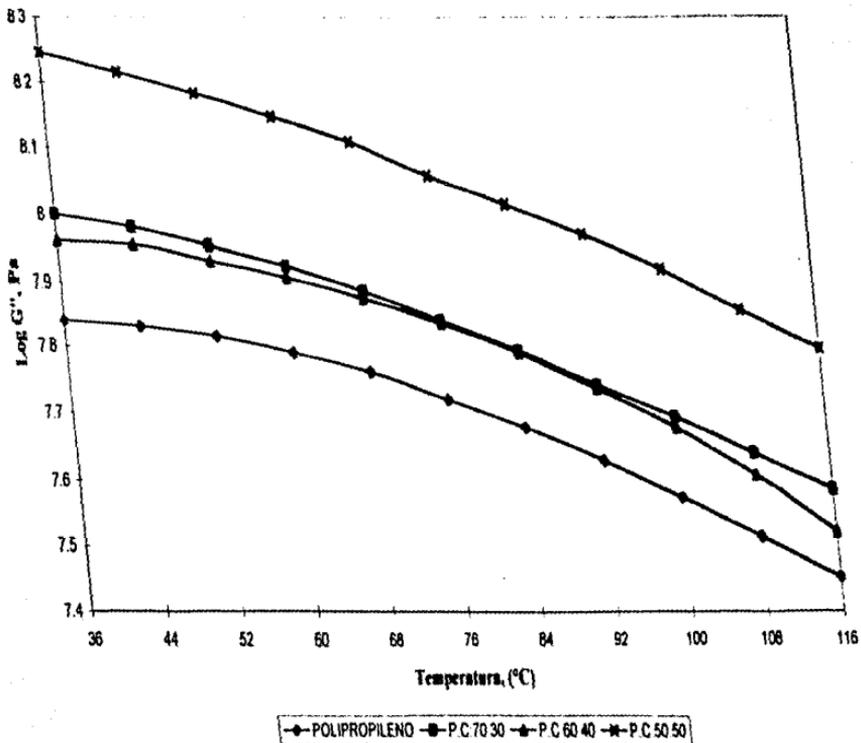
GRÁFICA II. POLIPROPILENO CARGADO CON CARBONATO
(LOG G' VS. TEMPERATURA NIVELES 30,40,50%)



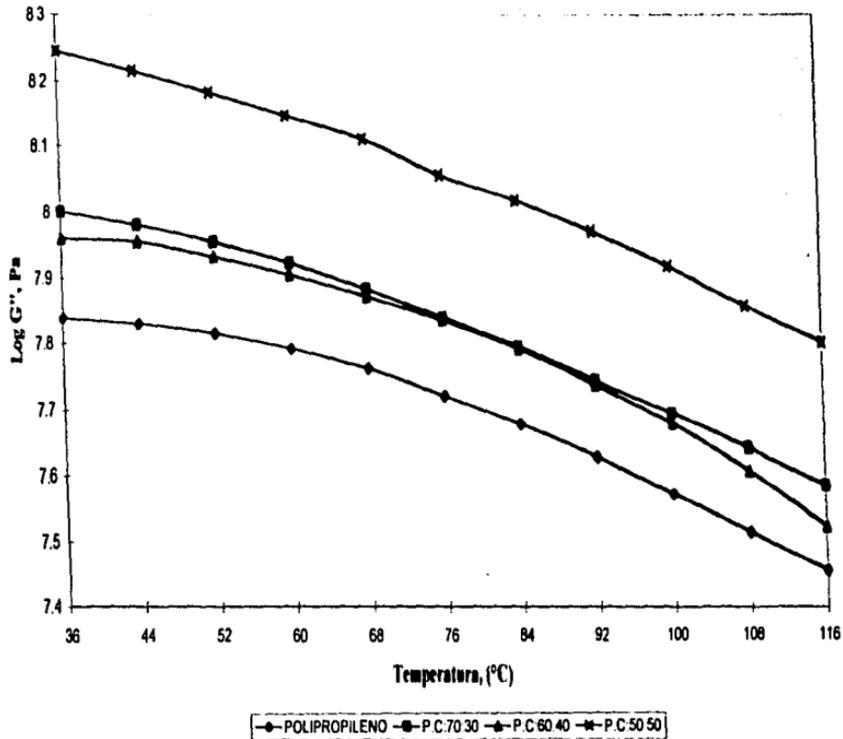
GRÁFICA 12. POLIPROPILENO CARGADO CON TALCO
(LOG G'' VS. TEMPERATURA NIVELES 30,40,50%)



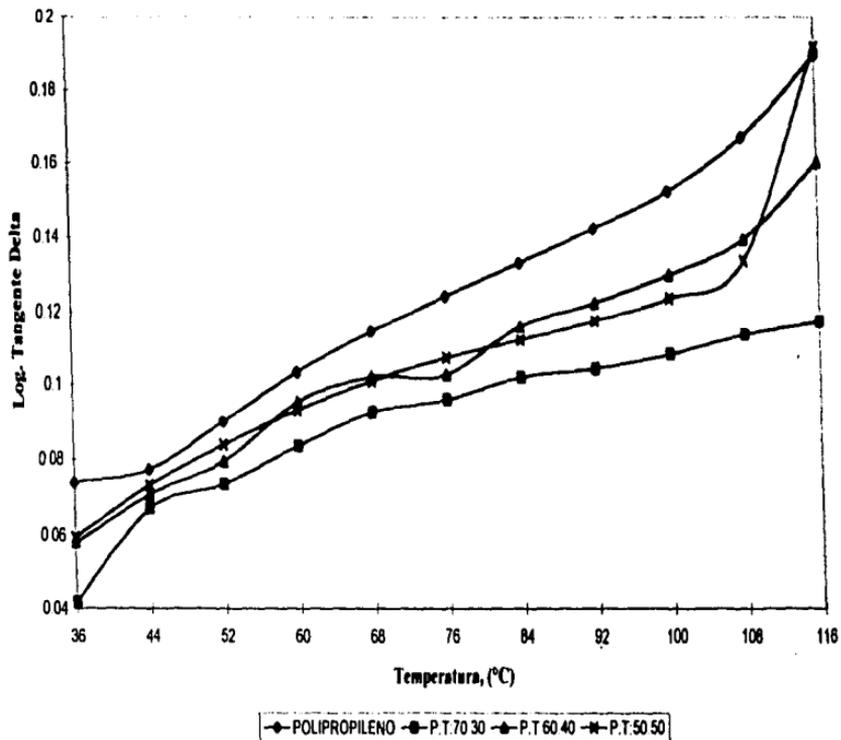
**GRÁFICA 13. POLIPROPILENO CARGADO CON CARBONATO
(LOG G' VS. TEMPERATURA NIVELES 30,40,50%)**



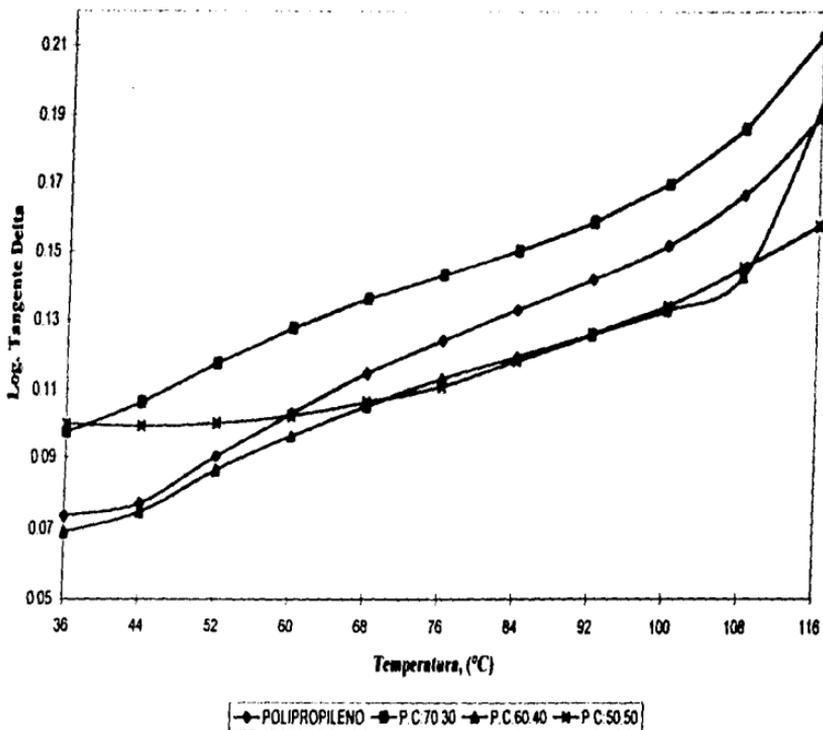
GRÁFICA 13. POLIPROPILENO CARGADO CON CARBONATO
(LOG G' VS. TEMPERATURA NIVELES 30,40,50%)



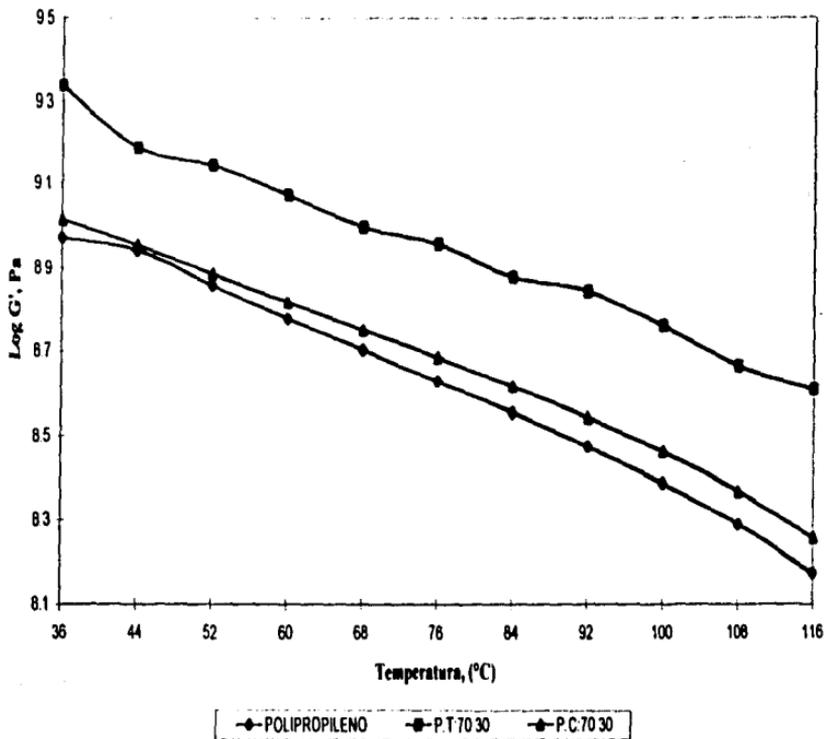
**GRÁFICA 14. POLIPROPILENO CARGADO CON TALCO
(LOG. TANGENTE DELTA VS. TEMPERATURANIVELES 30,40,50%)**



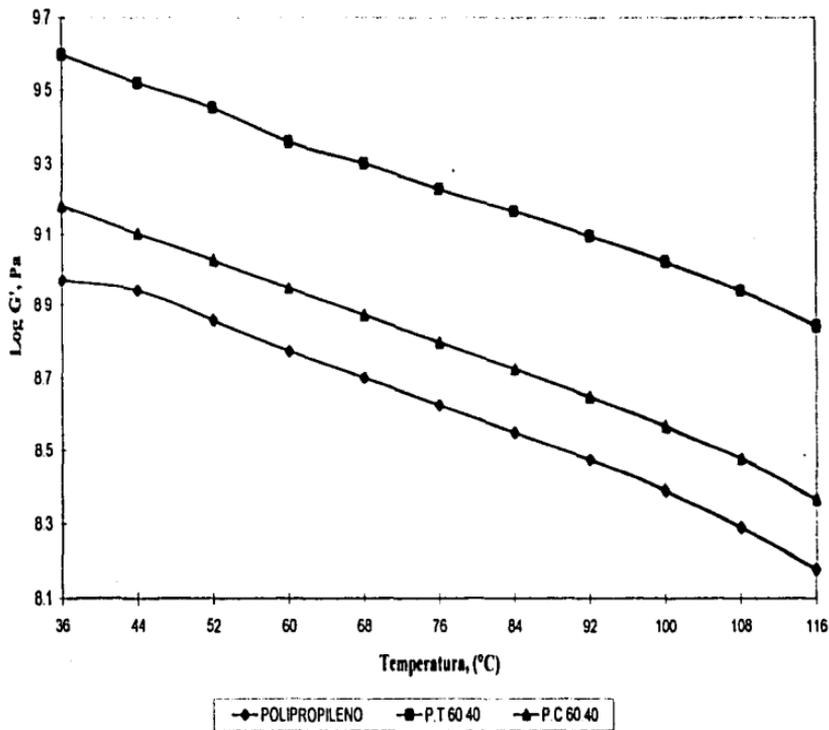
**GRÁFICA 15. POLIPROPILENO CARGADO CON CARBONATO
(LOG. TANGENTE DELTA VS. TEMPERATURA NIVELES 30,40,50%)**



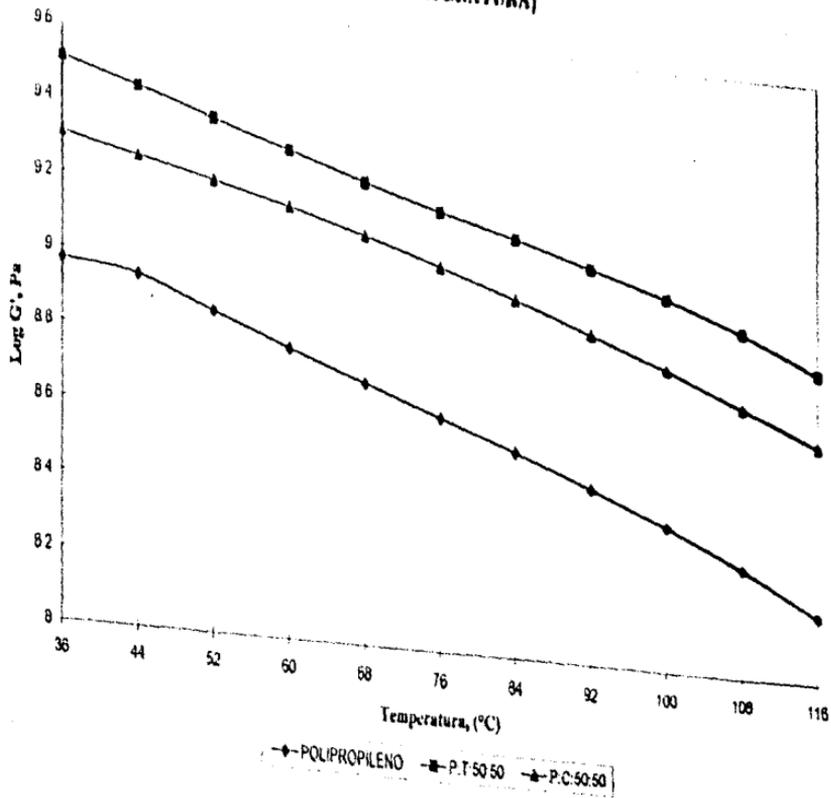
**GRAFICA 16. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 30%
(LOG G' VS TEMPERATURA)**



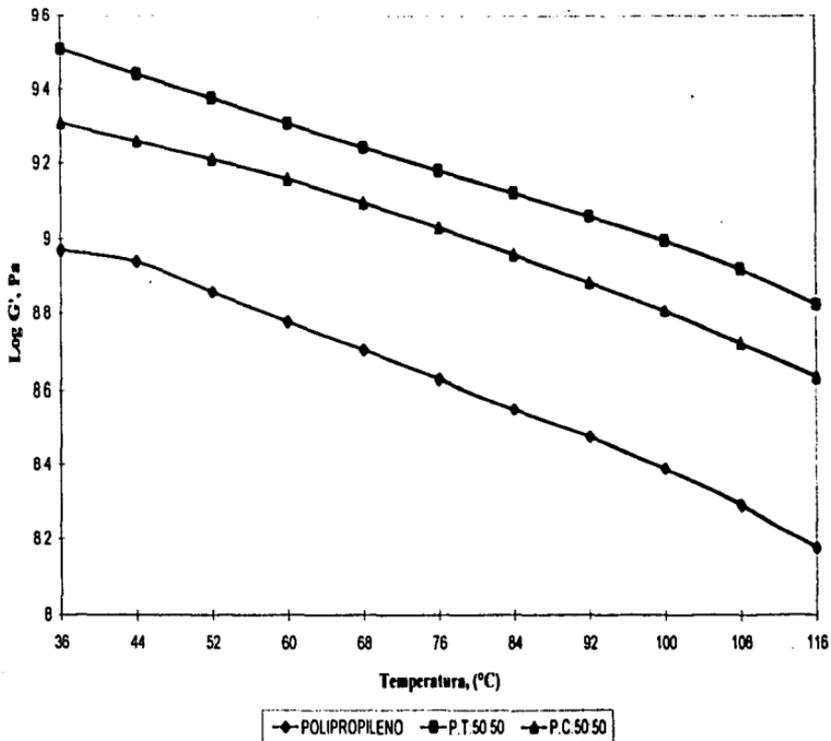
GRAFICA 17. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 40%
(LOG G' VS TEMPERATURA)



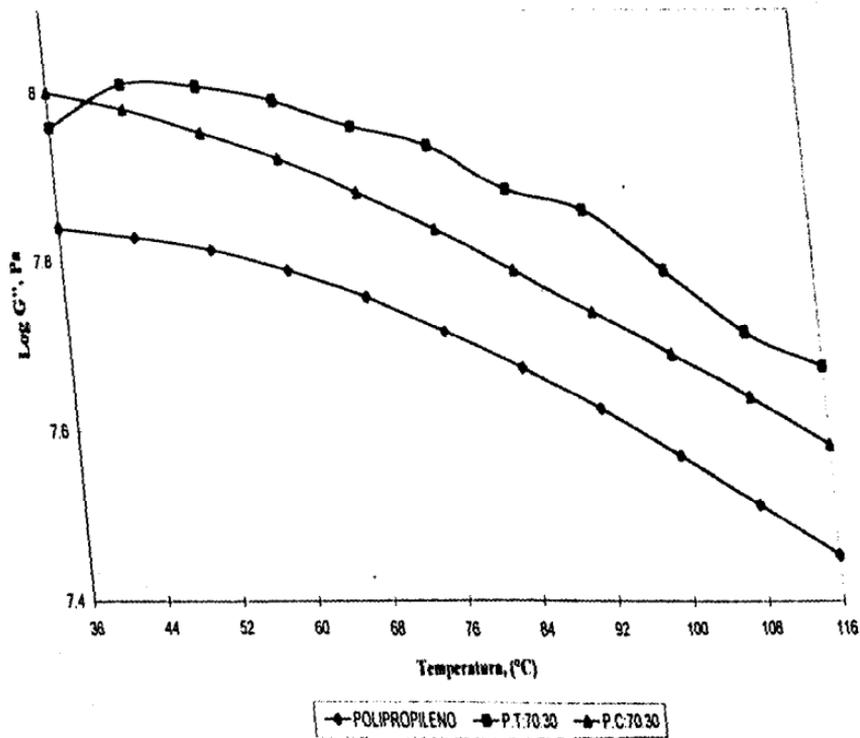
GRAFICA 18. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 50%
(LOG G' VS TEMPERATURA)



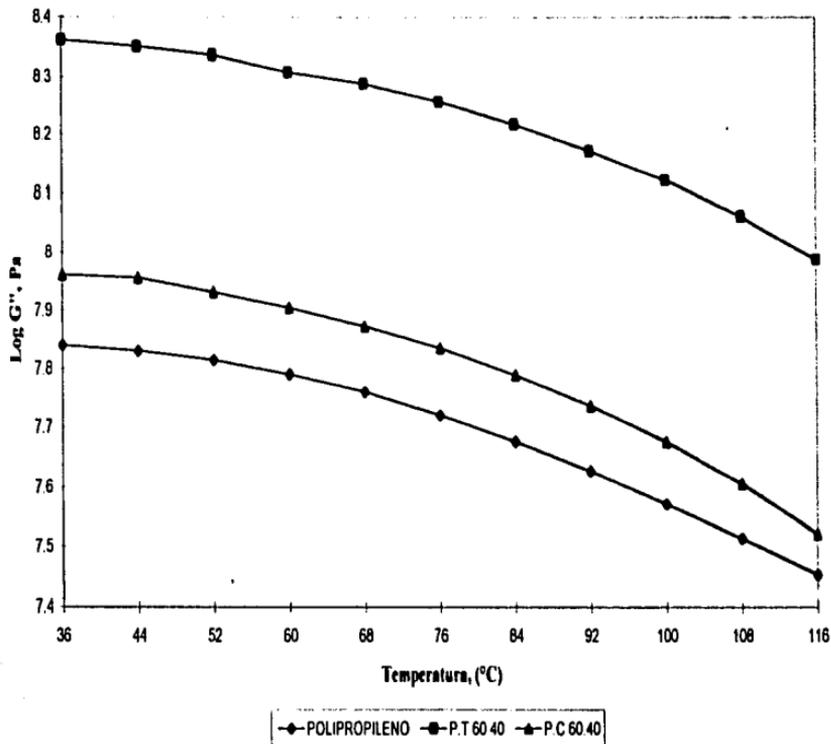
**GRAFICA 18. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 50%
(LOG G' VS TEMPERATURA)**



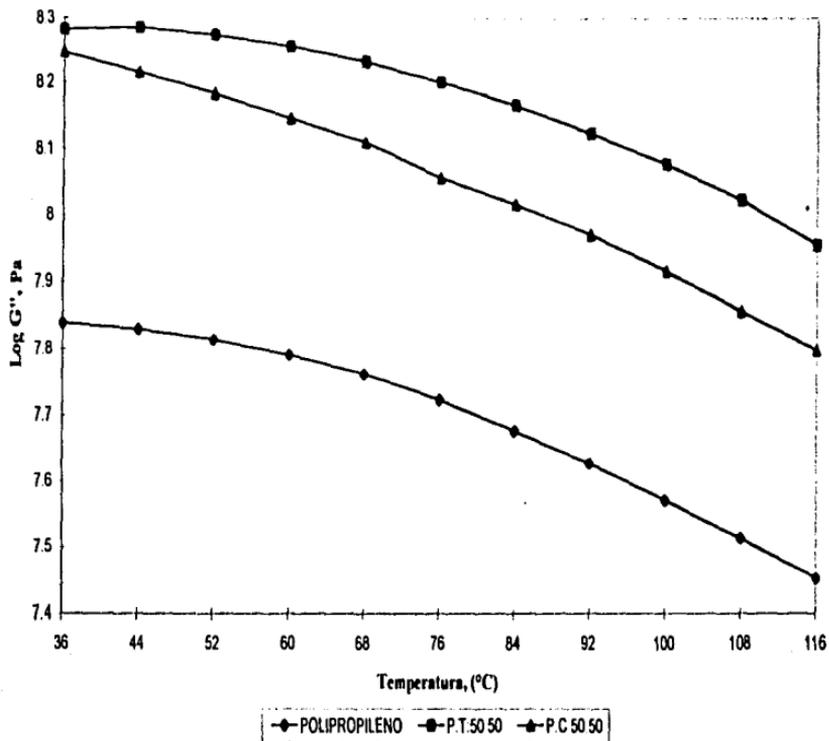
**GRAFICA 19. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 30%
(LOG G" VS TEMPERATURA)**



**GRAFICA 20. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 40%
(LOG G" VS TEMPERATURA)**

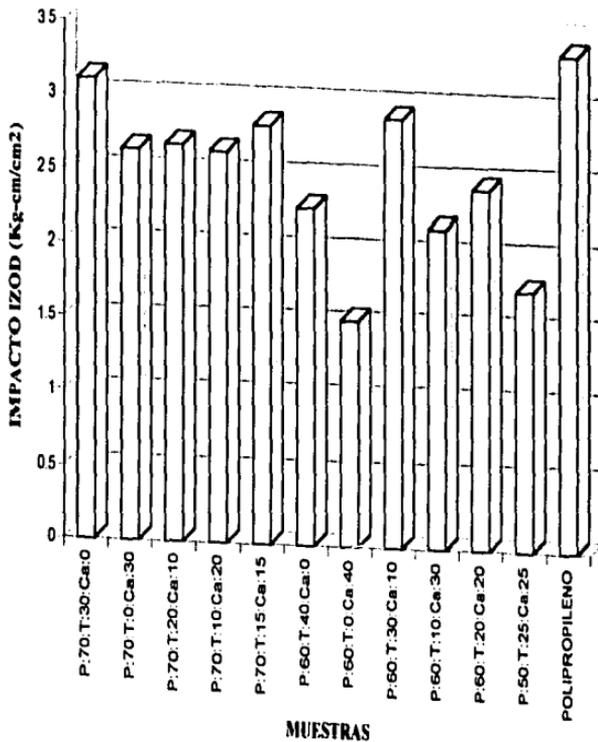


**GRAFICA 21. COMPARATIVO DE CARGA TALCO VS. CARBONATO NIVEL 50%
(LOG G" VS TEMPERATURA)**

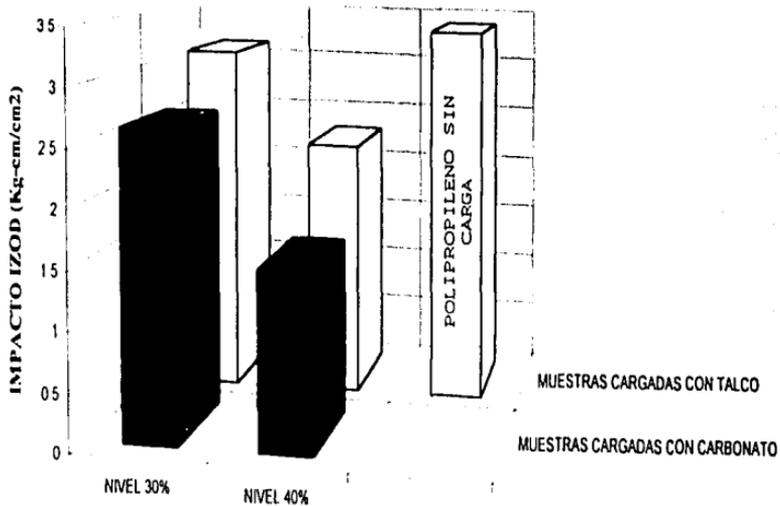


Gráficas de los datos de resultados de la prueba de impacto IZOD.

GRAFICA 22. RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD



GRAFICA 23. IMPACTO IZOD POLIPROPILENO CARGADO.

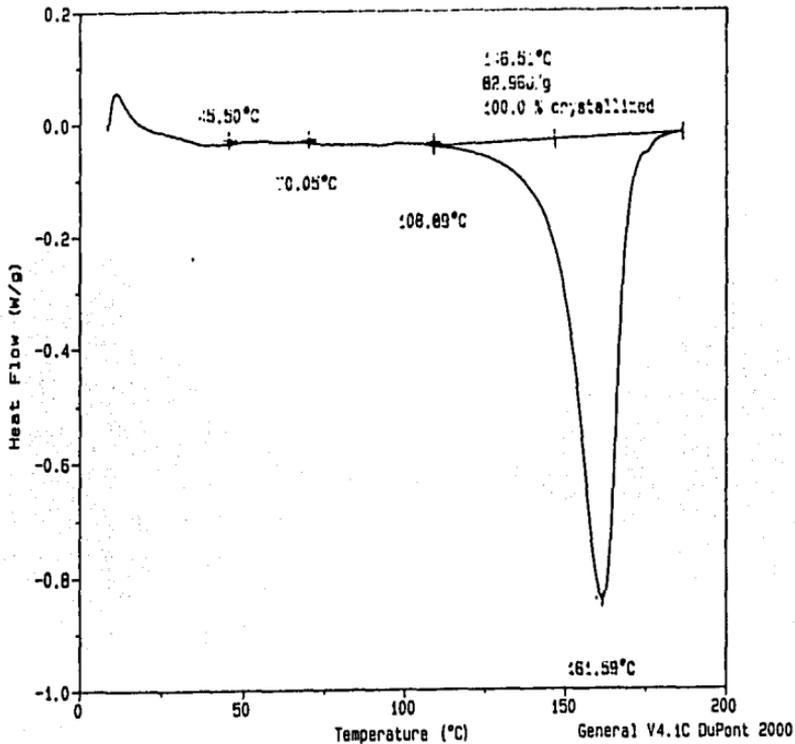


Gráficas resultado de análisis D.S.C.

Sample: POLIPROPILENO
Size: 6.4200 mg
Method: POLIPROPILENOS
Comment: H = 10°C/MIN ATM. = AIRE

DSC

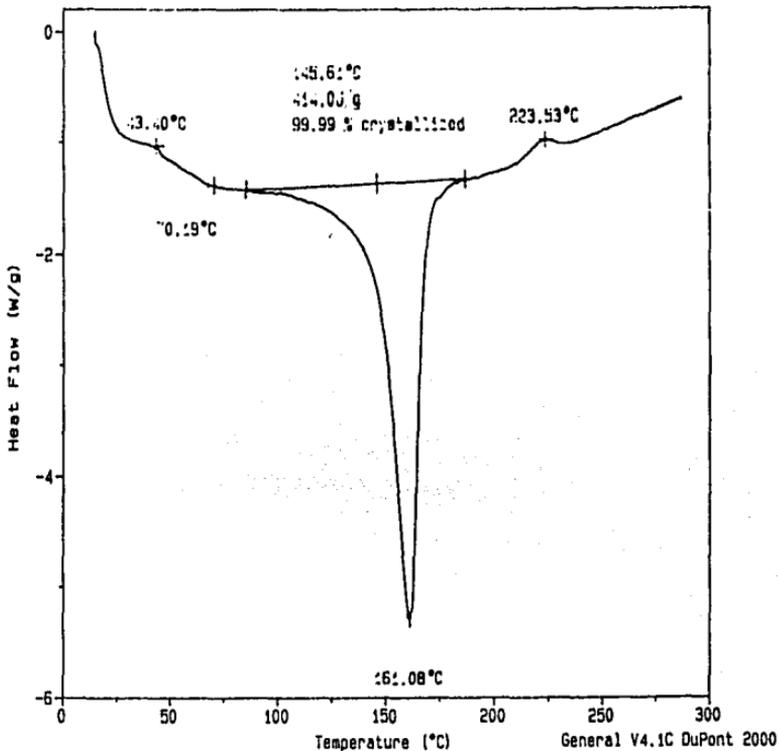
File: C: POLIPRO
Operator: MP
Run Date: 24-Feb-97 06:51



Sample: P.C.T. 60:40
Size: 1.3300 mg
Method: POLIPROPILENOS
Comment: H = 10°C/MIN ATH. = AIRE

DSC

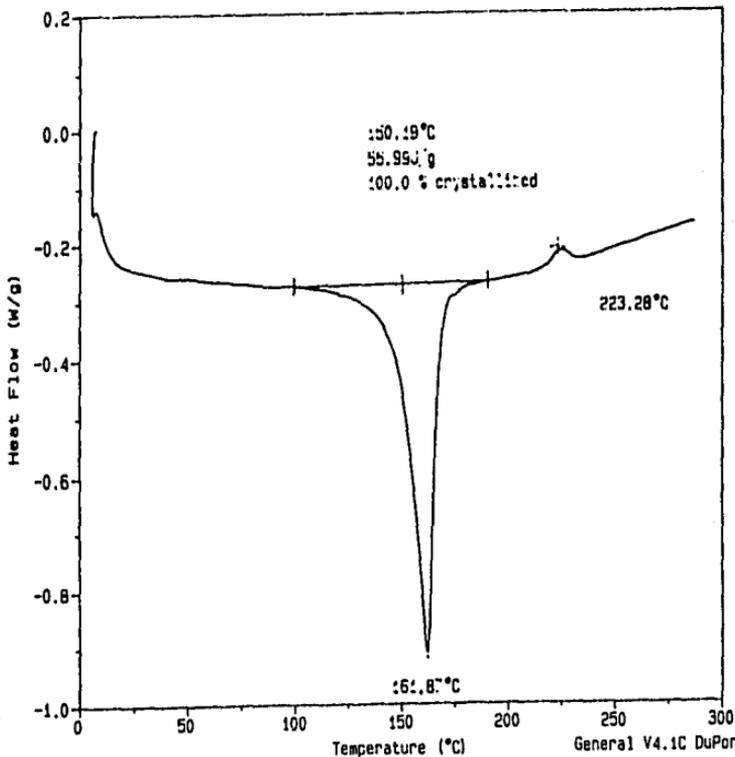
File: C:PC6040
Operator: MP
Run Date: 24-Feb-97 09:27



Sample: P.C.T. 6:3:1
Size: 9.0900 mg
Method: POLIPROPILENOS
Comment: H = 10°C/MIN ATM. = AIRE

DSC

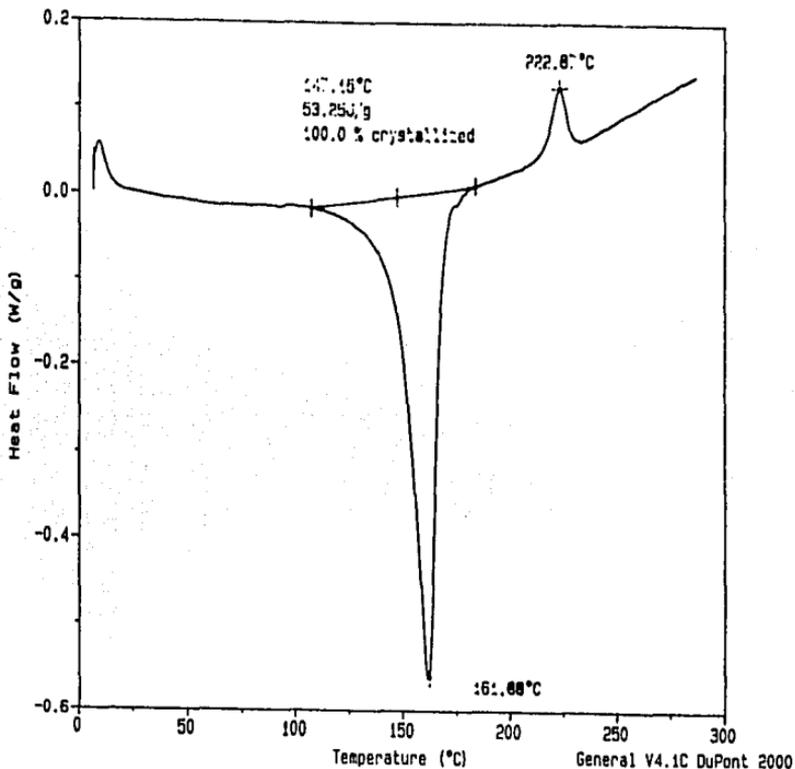
File: C:PCT631
Operator: MP
Run Date: 24-Feb-97 07:52



Sample: P.C.T. 6: 2: 2
Size: 8.7700 mg
Method: POLIPROPILENO
Comment: H = 10°C/MIN ATM. = AIRE

DSC

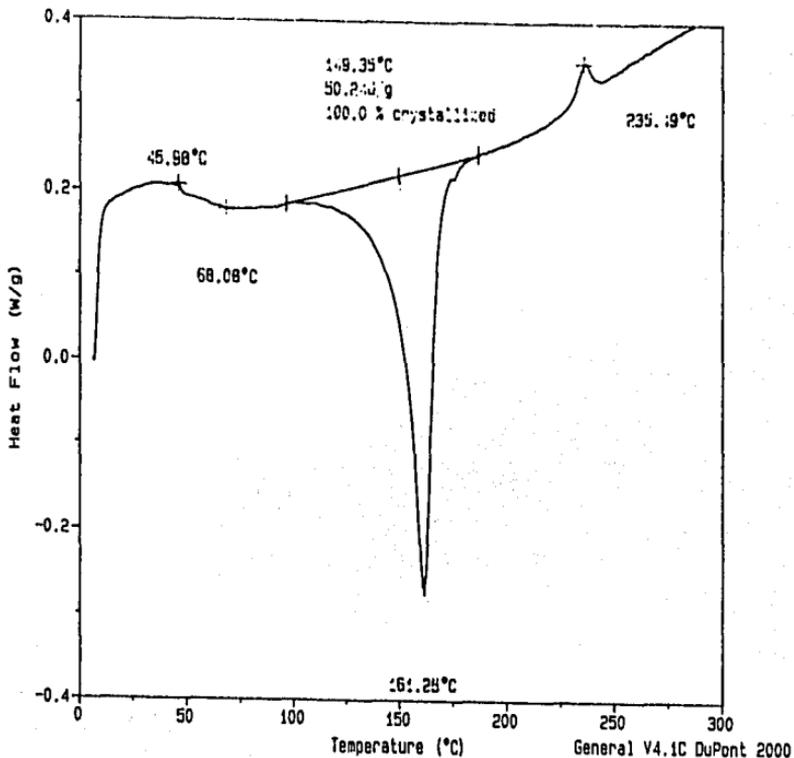
File: C:PCT622
Operator: MP
Run Date: 24-Feb-97 07:16



Sample: P.C.T. 6: 1:3
Size: 8.9300 mg
Method: POLIPROPILEENOS
Comment: H = 10°C/MIN ATM. = AIRE

DSC

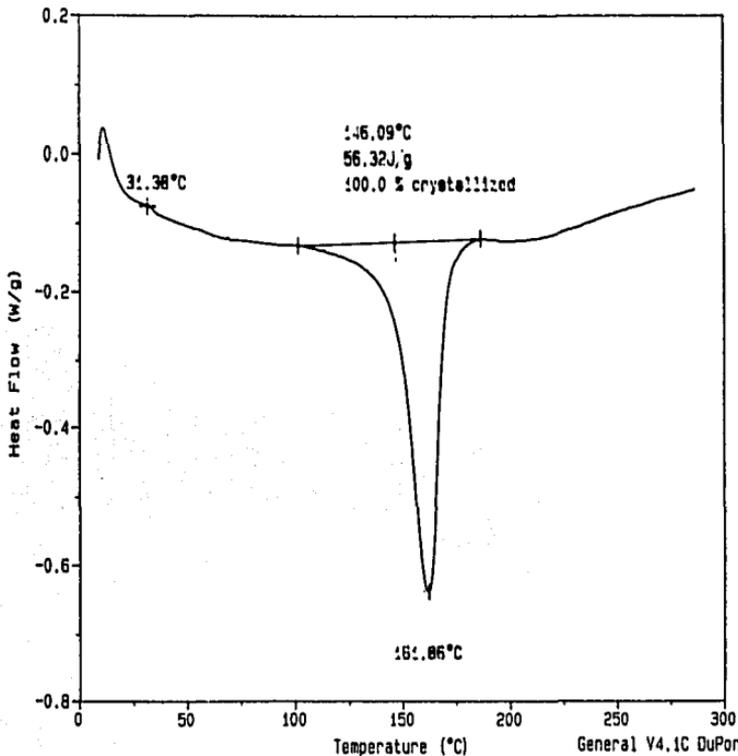
File: C:PCT613
Operator: MP
Run Date: 24-Feb-97 08:37



Sample: P.T. 60: 40
Size: 12.0800 mg
Method: POLIPROPILENOS
Comment: H = 10°C/MIN ATM. = AIRE

DSC

File: C:PT6040REP
Operator: MP
Run Date: 25-Feb-97 05:16

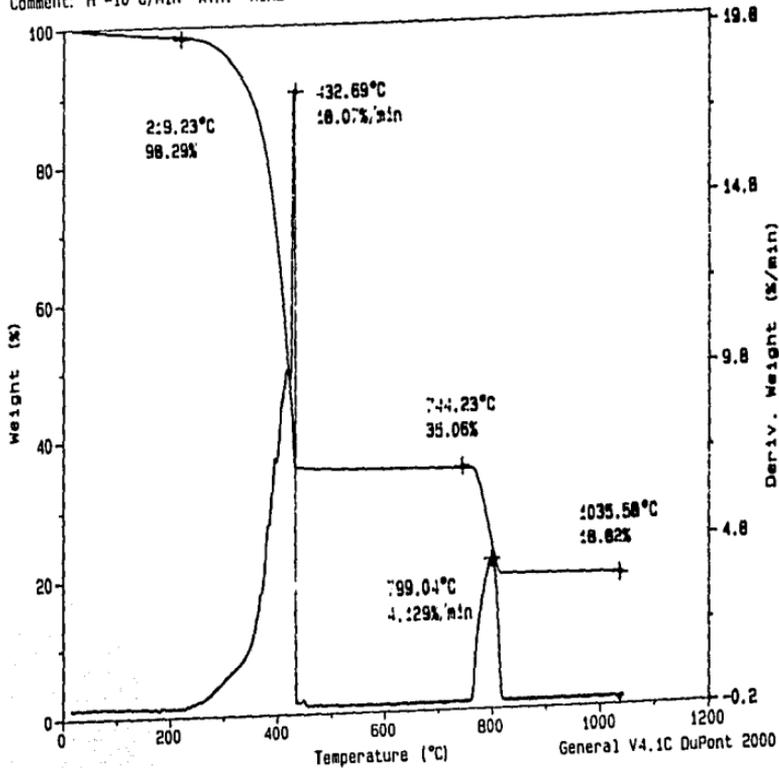


Gráficas de resultado de análisis T.G.A.

Sample: PC 60: 40
 Size: 20.7490 mg
 Method: POLIPROPILENO
 Comment: H = 10°C/MIN ATM. = AIRE

TGA

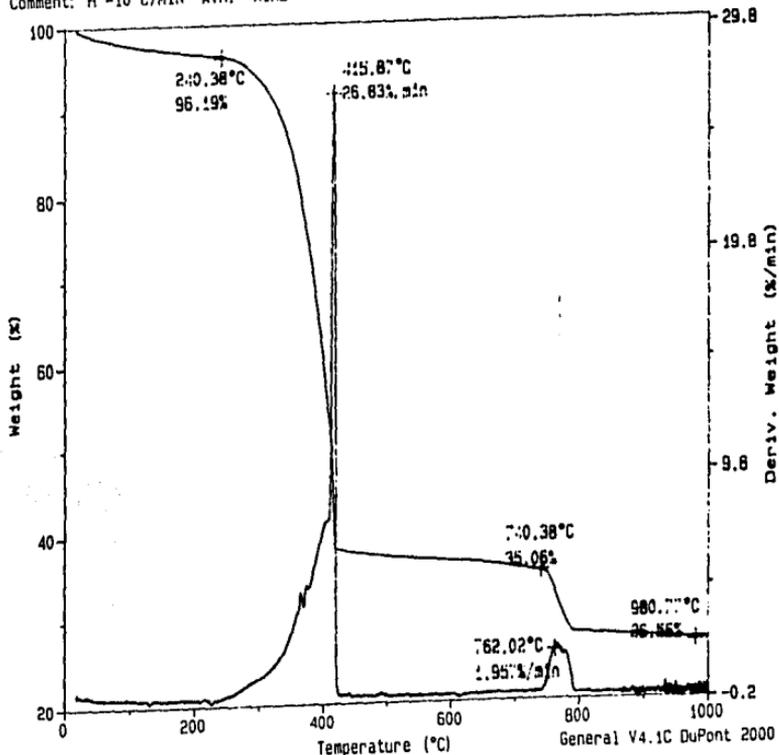
File: C: PT6040
 Operator: MP
 Run Date: 22-Feb-97 08: 13



Sample: PTC622
Size: 15.1530 mg
Method: POLIPROPILENOS
Comment: H =10°C/MIN ATM. = AIRE

TGA

File: C: PTC622
Operator: HP
Run Date: 21-Feb-97 10: 07



7. Bibliografía.

1. Katz; Handbook Of Fillers For Plastics; Van Nostrand-Reinhold Co.; 1987; Pp. 13.
2. Katz; Handbook Of Fillers For Plastics; Van Nostrand-Reinhold Co.; 1987; Pp. 15.
3. Gachter; Plastics Additives Handbook; Hanser Publishers; 1990; Pp. 525.
4. Katz; Idem; Pp. 17
5. Seymour; Modern Plastics Encyclopedia; 1974-75; Pp. 217-226.
6. Mark; Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering; 1986; J. Wiley And Sons
2a. Edición. Vol. 7, Pp. 53-62
7. Katz; Idem; Pp. 21-24
8. Gachter; Idem; Pp. 533-544
9. Mark; Idem; Vol. 14, Pp. 327-410
10. Mark; Idem; Vol. 4 Pp. 66-79
11. Kroschwitz; Concise Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering; J. Wiley
And Sons; Pp. 984-989
12. Gachter; Idem; Pp. 558-561
13. Katz; Idem; Pp. 216-231
14. Katz; Idem; Pp. 119-142
15. Mark; Idem; Vol. Suplemento PVC; Pp. 866-873
16. Ureta; Estabilizadores Termicos Y Otros Aditivos Para PVC; Limusa-Noriega; 1989
17. Idem Ref. 14
18. Katz; Idem; Pp. 143-155
19. Idem Ref. 16
20. Gachter; Idem; Pp. 555-558
21. Gachter; Idem; Pp. 562-565
22. Mark; Idem; Vol. 4; Pp. 66-79
23. Todd; Pol. Eng. Sci., Marzo 1978, Vol. 18; No. 4; Pp. 321-325
24. Mark; Idem; Vol. 18; Pp. 284-298
25. Kroschwitz; Idem; Pp. 209-210
26. Rosen; Fundamentals Principles Of Polymeric Materials; Wiley And Sons; 1993; Pp.
380-381
27. Diver; Química Y Tecnología De Plásticos; CECSA; 1982; Pp. 139-144
28. Katz; Idem; Pp. 112-115
29. Katz; Idem; Pp. 69-70
30. Katz; Idem; Pp. 92-93
31. Mcfarren; Pol. Eng. Sci., Vol. 117; No. 1; Pp. 46-49
32. Halvoren; Boletín Técnico Comercial; Hosakawa-Bepex Corp.
33. Katz; Idem; Pp. 10
34. Idem Ref. 26
35. Gachter; Idem; Pp. 544-546
36. Katz; Idem; Pp. 29-33
37. Boletines Técnicos Y Entrevistas Personales Con Proveedores Nacionales.
38. Jankar; Pol. Eng. Sci.; Jun. 1990; Vol. 30; No. 12; Pp. 707-713

39. Idem 38; Pp. 714-720
40. Stanford; AICHE Symp. Series; No. 260; Vol. 84; Pp. 74-86
41. Katz; Idem; Pp. 121
42. Harrison; Ind. Min; Jul. 1993; Pp. 35-43
43. Jankar; Pol. Eng. Sci.; May 1993; Vol. 33; No. 9; Pp. 559-563
44. Gachter; Idem; Pp. 546
45. Katz; Idem; Pp. 69-70
46. Katz; Idem; Pp. 66 Y 75
47. Katz; Idem; Pp. 65-75
48. Kirk; Encyclopedia Of Chemical Technology; 3a. Edición; Wiley; Vol. 20; Pp. 887-911
49. Sung; Pol. Eng. Sci.; Jul. 1982; Vol. 22; No. 10
50. Rosen; Pol. Eng. Sci.; Abr. 1980; Vol. 20; No. 6
51. Gachter; Idem; Pp. 545
52. Monte; Pol. Eng. Sci.; Dic. 1984; Vol. 24; No. 18; Pp. 1369-1382
53. Katz; Idem; Pp. 77-111
54. Arroyo; Pol. Eng. Sci.; Feb. 1991; Vol. 31; No. 4; Pp. 245-252
55. Hun; Pol. Eng. Sci.; Mar. 1981; Vol. 21; No. 4; Pp. 196-204
56. Chacko; Pol. Eng. Sci.; Oct. 1982; Vol. 22; No. 15; Pp. 968-974
57. Pushpa; Pol. Eng. Sci.; Abr. 1989; Vol. 29; No. 8; Pp. 557-563
58. Hian; Pol. Eng. Sci.; Ago. 1978; Vol. 18; No. 11; Pp. 849-854
59. Kirk; Idem; Vol. 25; Pp. 222-226
60. Katz; Idem; Pp. 112-113
61. Gachter; Idem; Pp. 546
62. Katz; Idem; Pp. 115-114
63. Mitsubishi; Pol. Eng. Sci.; Dic. 1985; Vol. 25; No. 17
64. Idem Ref. 31
65. Katz; Idem; Pp. 114-115
66. Frados, Joel (editor); Plastic Engineering Handbook; Van Nostrand Reinhold Co.; 4a. Edición; 1975; Pp. 876
67. Aklonis, J. J.; Journal of Chemical Education; Noviembre 1981; Vol. 58; No. 11.
68. Burke, Stephen; Physical, Chemical And Thermal Analysis Of Thermoplastics; Engineered Materials Handbook; Plastics Eng.; Vol. 12; 1988; 2nd. Edition; Pp. 538.
69. Olabisi; Polimer Polimer Miscibility; Academic; 1979; Pp. 117-127.
70. Burke, Stephen; Physical, Chemical And Thermal Analysis Of Thermoplastics; Engineered Materials Handbook; Plastics Eng.; Vol. 12; 1988; 2nd. Edition; Pp. 538.