



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**“EFECTO DEL PROCESAMIENTO CON ULTRASONIDO  
EN LAS MEZCLAS DE POLIPROPILENO CON  
NANO Y MICRO CARBONATO DE CALCIO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**FERNANDO CEDILLO SANCHEZ**

TUTOR:

**Dr. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS.**



**MÉXICO D.F**

**2013**



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza que me dieron la oportunidad y los medios para mi superación profesional.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por facilitarme los medios para la realización de este trabajo.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por su tutoría, los conocimientos transmitidos y siempre el apoyo incondicional.

Ing. Ernesto Sánchez Colín por su disposición y apoyo para la determinación de propiedades mecánicas.

M. C. Omar Novelo Peralta por su apoyo en el manejo del microscopio electrónico de barrido.

## DEDICATORIA

*Gracias a dios, por darme a la familia y a las amistades que me rodean, me llenan de bendiciones y aprendizajes que me inspiran para lograr mis sueños.*

*A mi madre María E. por ser la gran fuerza de la familia, por enseñarme a caminar siempre para adelante y por los grandes sacrificios que ha hecho por mí.*

*A mi padre Rogelio por darme grandes consejo, enseñanzas y una gran mentalidad para lograr las cosas.*

*Por ser el principal motor de mi vida, me siento afortunado de tenerlos como mis padres, gracias por su apoyo incondicional.*

*A mis hermanas Oyuki y Ayumi por grandes momentos a su lado y el aprendizaje que me siguen dando.*

*A mis amigos y compañeros de la Facultad por tantas cosas que vivimos, aprendí mucho de ustedes, gracias por sus consejos.*

## INDICE

Resumen .....	1
Objetivos.....	2
Hipótesis.....	3
Introducción .....	4
CAPITULO 1-ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO 2-GENERALIDADES .....	10
2.1 Polímeros.....	10
2.1.1 Los Orígenes de la Ciencia de los Polímeros y la Industria de los Polímeros ---	10
2.1.2 Definición de Polímero.....	12
2.1.3 Clasificación de los Polímeros.....	12
2.2 Polipropileno.....	13
2.2.1 Características Generales de PP.....	14
2.2.2 Propiedades del Polipropileno Isotáctico .....	16
2.2.3 Producción de Polipropileno.....	17
2.2.4 Aditivos para Polipropileno.....	18
2.3 Carbonato de Calcio.....	19
2.3.1 Producción de Carbonato de Calcio Precipitado.....	19
2.3.2 Adición de Ácido Oleico al $\text{CaCO}_3$ .....	21
2.3.3 Propiedades del Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).....	21
2.4 Procesos de Polímeros.....	23
2.4.1 Proceso de Transformación .....	23
2.4.2 Proceso de Extrusión .....	23
2.4.2.1 Tipo de Extrusoras .....	24
2.4.2.2 Partes Esenciales en el Extrusor .....	24
2.4.3 Inyección.....	26
2.4.3.1 Moldeo.....	26
2.4.3.2 Partes Esenciales de Inyectoras .....	26
2.5 Nanocompuestos .....	28
2.5.1 Definición.....	28
2.5.2 Nanopartículas .....	28

2.5.2.1 Estructura de las Nanopartículas	29
2.5.3 Caracterización de la Morfología y Propiedades de los Nanocompuestos	30
2.5.3.1 SEM (Microscopia Electrónica de Barrido)	30
2.5.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	31
2.6 Pruebas Mecánicas	33
2.6.1 Diagrama de Esfuerzo vs Deformación	33
2.6.2 Pruebas Izod de Resistencia al Impacto.	36
2.7 Índice de Fluidez	37
2.8 Ultrasonido	38
CAPÍTULO 3-DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1 Diagrama de Flujo	39
3.2 Materiales	40
3.3 Equipos	41
3.4 Procesamiento Micro-CaCO <sub>3</sub> , Nano-CaCO <sub>3</sub> con Polipropileno	42
3.5 Caracterización de las Mezclas	46
3.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	47
CAPITULO 4-RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1 Pruebas Mecánicas	49
4.1.1 Módulo de Young (MPa)	51
4.1.2 Deformación a Fractura (%)	53
4.1.3 Tenacidad (MPa)	55
4.1.4 Impacto Izod Ranurado (J/m)	57
4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	59
4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	63
4.4 Índice de Fluidez	65
CONCLUSIONES	67
OBSERVACIONES	68
RECOMENDACIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	70

## ABREVIATURAS

A°	Angstrom
A <sub>o</sub>	Area Transversal.
ASTM	American Society of Testing and Materials.
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de Calcio
CCP	Carbonato de Calcio Precipitado
CPN	Nanocompuestos de Polímero-Arcilla
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
δ	Esfuerzo
E	Módulo de elasticidad longitudinal.
ε	Deformación.
ΔH	Entalpía.
iPP	Polipropileno Isotáctico
J <sub>IC</sub>	Fractura de Deformación
K <sub>CI</sub>	Factor de Intensidad de Tensiones
Mt	Montmorillonita
μm	Micrométrico
nm	Nanométrico
η	Viscosidad de corte
PMMA	Poli(Metacrilato de Metilo)
PN	Nonfenol Polixietilenado
phr	Partes por cien de resina
PP	Polipropileno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido.
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transición Vítea
TGA	Análisis Termogravimétrico.
T <sub>m</sub>	Temperatura de Fusión
W <sub>e</sub>	Trabajo Específico Esencial de fractura

## Resumen

Hoy en día, los rellenos inorgánicos juegan un papel importante en la industria del plástico. La adición de un pequeño porcentaje de nanopartículas puede dar como resultado una mejora significativa en las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

En el presente trabajo se llevaron a cabo mezclas de polipropileno (PP) con nano-CaCO<sub>3</sub> y PP-micro-CaCO<sub>3</sub> a diferentes concentraciones. Se comparó el efecto de las nanopartículas y micropartículas en las propiedades de la matriz. El procesamiento fue a través de un extrusor de doble husillo y de un extrusor monohusillo adaptado con un cabezal mezclador estático, provisto de elementos piezoeléctricos que generan ondas ultrasónicas.

Posteriormente, los materiales obtenidos se secaron y molieron para ser inyectados y producir probetas normalizadas (ASTM). Con éstas, se realizaron pruebas de tensión y pruebas de impacto Izod ranurado. Los resultados obtenidos se compararon y se seleccionaron las muestras que obtuvieron mejores características mecánicas.

Por último, se evaluó la dispersión y distribución de las partículas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).



## **Objetivos.**

### **Objetivo general.**

- Producir compuestos de polipropileno con nano y micro carbonato de calcio.

### **Objetivos particulares.**

- Determinar los parámetros de procesamiento del extrusor monohusillo para producir nanocompuestos de polímeros de PP-Carbonato de Calcio.
- Caracterizar los nanocompuestos poliméricos producidos.
- Determinar el efecto del ultrasonido en las mezclas a través de ensayos mecánicos a tensión.
- Determinar el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades de las mezclas de PP-carbonato de Calcio.
- Determinar de manera cualitativa el efecto del ultrasonido en la dispersión y distribución de partículas de carbonato de calcio en la matriz del polímero.

## **Hipótesis.**

La mezcla PP-nano-CaCO<sub>3</sub> tendrá mejores propiedades físicas que la mezcla con micro-CaCO<sub>3</sub> debido a la mayor área superficial que presentan las nanopartículas. Con el procesamiento de extrusión con ultrasonido incrementará el grado de dispersión y distribución de las partículas en las mezclas, así mismo hará que la interacción carga polímero sea mayor.

## Introducción

Las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros pueden ser mejoradas mediante la adición de aditivos inorgánicos. Los desafíos en esta área de polímeros de alto rendimiento son obtener una mejora significativa en la adhesión interfacial entre la matriz del polímero y los aditivos inorgánicos, por medio de una dispersión y distribución homogénea de las partículas. En general, una mejor unión interfacial imparte mejores propiedades a un polímero compuesto, como un alto módulo de Young, resistencia a la tracción, dureza así como resistencia al desgarre, fatiga, grietas y corrosión.<sup>(1)</sup>

Los polipropilenos (PP), miembros del grupo de las poliolefinas, tienen la mayor tasa de crecimiento en producción, son ampliamente utilizados en distintas áreas debido a su alta resistencia, densidad y bajo costo. Generalmente, las propiedades del PP cargado de partículas son fuertemente dependientes de las características de las mismas, tales como la concentración, tamaño de partícula y tratamiento de la superficie de la partícula. Sin embargo existen factores que afectan a la dispersión de nanopartículas inorgánicas en la matriz, especialmente para cargas nanométricas debido a sus dimensiones extremadamente pequeñas y al efecto de superficie de la partícula.<sup>(1)</sup>

El carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ha sido uno de los rellenos inorgánicos comúnmente usados para polímeros termoplásticos. Hay buenas razones para esta popularidad: el bajo costo y rendimiento. Los tamaños de partícula del  $\text{CaCO}_3$  más disponibles comercialmente varían desde micrómetros hasta nanopartículas<sup>(1)</sup>.

En el presente trabajo, se llevarán a cabo mezclas de PP y  $\text{CaCO}_3$  a diferentes concentraciones y se comparará el efecto entre nanopartículas y micropartículas. El proceso de extrusión monohusillo para producir la mezcla será asistido por un cabezal mezclador estático, provisto de elementos piezoeléctricos que generan ondas ultrasónicas. La aplicación del ultrasonido en la extrusión incrementará la dispersión y distribución de las cargas mejorando las propiedades físico-mecánicas.

## CAPITULO 1-ANTECEDENTES

Los rellenos son aditivos sólidos que se añaden a los polímeros para aumentar el volumen (rellenos inertes o extensor) o mejorar las propiedades (cargas activas). Hoy en día, los plásticos, los materiales compuestos están desempeñando un papel cada vez más importante, sobre todo en aplicaciones de gran exigencia técnica. Se ha reportado que la adición de cargas a polipropileno (PP) aumenta su rigidez, módulo de elasticidad, dureza, resistencia a la tracción y a la rotura además que aumenta la viscosidad del fundido. Por otro lado, se observa generalmente una reducción en la elongación y resistencia al impacto <sup>(2)</sup>.

El carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es uno de los rellenos comúnmente usados en plásticos, particularmente al polipropileno (PP). Es barato y se puede utilizar en alta carga. El aumento de la demanda del mercado para conseguir el rendimiento más alto y materiales más baratos provoca un aumento en el consumo de PP/ $\text{CaCO}_3$ . <sup>(3)</sup>

### 1.1 Nanocompuestos Polipropileno/Carbonato de Calcio

Nanocompuestos de polímero-arcilla (CPN) fueron reportados por primera vez en 1961 por Blumstein. Durante los últimos veinte años no sólo en el ámbito académico, sino también en la industria, estos (CPN) han atraído un interés significativo (Okada et al, 1995; Vaia et al, 1995; Giannelis, 1996; Krishnamoorti et al, 1996; Krishnamoorti y Giannelis, 1997; Ke et al, 1999; Ray y Okamoto, 2003; Wang et al, 2006; Pavlidou y Papaspyrides, 2008; Zhu et al, 2009). Estos representan una nueva clase de materiales que contienen partículas de tamaño nanométrico (<100 nm) dispersas en una matriz de polímero. Los nanocompuestos proporcionan una mejora significativa en las propiedades del polímero tales como módulo de Young, resistencia al impacto, y resistencia al calor, en comparación con los compuestos convencionales <sup>(4)</sup>.

Se sabe que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos están, en general, muy relacionadas con la relación de aspecto de las partículas de relleno. Basándose en este razonamiento, silicatos estratificados, tales como la montmorillonita, que tiene una relación de aspecto grande, se ha estudiado ampliamente en los últimos años. La estructura de montmorillonita (Mt) se compone de una lámina octaédrica de alúmina o magnesia que está rodeada por

dos láminas tetraédricas de sílice. La Mt tiene una gran área específica, una alta relación de aspecto, propiedad de hinchamiento y un bajo costo <sup>(4)</sup>.

Nanocompuestos preparados con montmorillonita muestran una resistencia mejorada, módulo Young, temperatura de deformación térmica y propiedades de barrera. A pesar de las muchas mejoras interesantes en las propiedades físicas y mecánicas del polímero/ (intercalado o exfoliada) los nanocompuestos de arcilla, presentan un inconveniente importante, una baja tenacidad de fractura lo que limita sus usos de la ingeniería. <sup>(5)</sup>.

Otras nanopartículas, tales como sílice y carbonato de calcio, se han utilizado para preparar nanocompuestos. Entre ellos, carbonato de calcio que ha sido uno de los rellenos inorgánicos más comúnmente utilizados para termoplásticos, tales como poli (cloruro de vinilo) y polipropileno (PP). Históricamente, se ha utilizado para reducir simplemente el costo de las resinas. El tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  más disponible comercialmente varía de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . Los resultados de numerosos estudios han indicado que la mejora en las propiedades mecánicas con tamaño micrométrico- $\text{CaCO}_3$  son mínimas. Uno de los factores clave es la pobre interacción del relleno con el polímero. Muchos esfuerzos se han dedicado a la modificación de la superficie del  $\text{CaCO}_3$  para aumentar las interacciones polímero-carga. Los efectos de esta modificación de la superficie sobre las propiedades mecánicas han sido positivos. <sup>(5)</sup>

El uso de nano-partículas de  $\text{CaCO}_3$  puede traer nuevas perspectivas en el estudio de la interacción polímero-carga, debido al aumento dramático en la zona interfacial entre la carga y el polímero. Además, cuando la suavidad de la superficie y el brillo se requieren, partículas de tamaño micrométrico de  $\text{CaCO}_3$  no se pueden utilizar. Nano- $\text{CaCO}_3$  confiere suavidad de la superficie y alto brillo. <sup>(5)</sup>.

Levita et al. (1989), evaluó la tenacidad a la fractura del compuesto PP/ $\text{CaCO}_3$  con y sin tratamiento de superficie. Fue utilizado tanto tratada y no tratada en la superficie del  $\text{CaCO}_3$  con un tamaño de partícula de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ . Los autores encontraron que la tenacidad a la fractura, en términos del factor de intensidad de tensiones ( $K_{\text{CI}}$ ) para el PP con la superficie tratada de  $\text{CaCO}_3$  aumentó ligeramente. Para un contenido de carga del 10%, en comparación con el PP puro, se observó un aumento de 20% del ( $K_{\text{CI}}$ ). La adición de más de 10% de relleno, provoca, la disminución del  $K_{\text{CI}}$  en los nanocompuestos drásticamente. <sup>(5)</sup>.

En esta área, Chi-Ming Chana, Jingshen Wub, Jian-Xiong Lia, Ying-Kit Cheunga, 2002, prepararon nanocompuestos de PP/carbonato de calcio (recubierto con ácido esteárico) en estado fundido, en un mezclador Haake. El

tamaño de partículas promedio fue de 44 nm. El estudio TEM mostró que las nanopartículas se distribuyen en la matriz de PP y se encontraron aglomeraciones uniformemente pequeñas en 4,8 y 9,2 % vol. La Calorimetría diferencial de barrido (DSC) indicó que las nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  son un agente de nucleación muy eficaz para PP. Los ensayos de tracción muestran que el módulo de los materiales nanocompuestos aumentaron aproximadamente un 85 %, mientras que la tensión de rotura, deformación, así como la tensión de fluencia no eran afectada por la presencia de las nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ . Pruebas de impacto Izod indicaron que la incorporación de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  en PP aumentó la resistencia al impacto en aproximadamente 300 %. Pruebas de fractura mostraron un dramático aumento del 500 %. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron la ausencia de estructuras esferulíticas para la matriz de PP. Además, los resultados de DSC indicaron la presencia de una pequeña cantidad de fase  $\beta$  en el PP después de la adición de las nanopartículas de carbonato de calcio <sup>(5)</sup>.

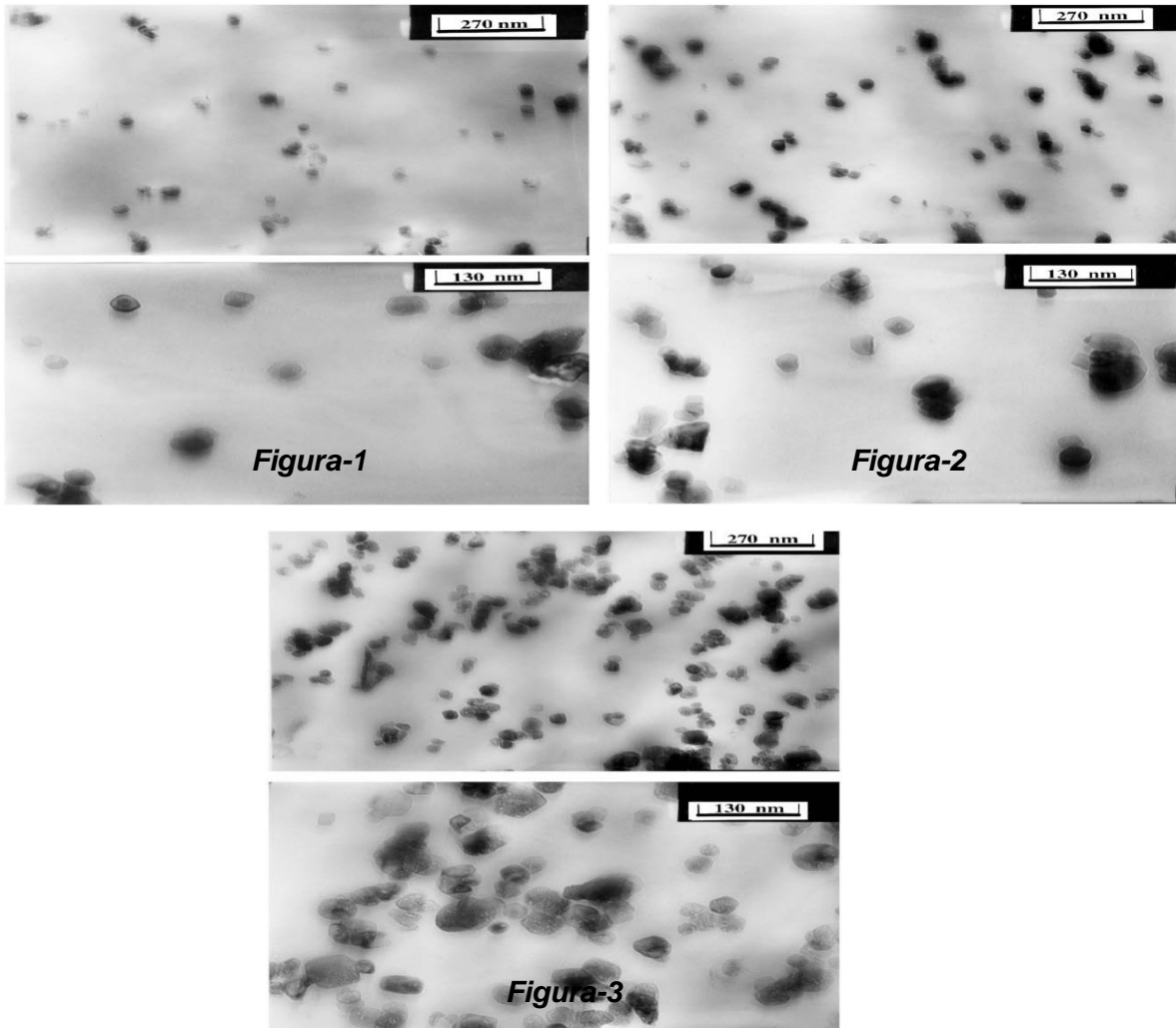
## 1.2 Dispersión de Nanopartículas

Se conoce que la dispersión de una carga en la matriz del polímero puede tener un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. La dispersión de una carga inorgánica en un termoplástico no es un proceso fácil. El problema es aún más grave, usando nanopartículas como un relleno, debido a que las nanopartículas tienen una fuerte tendencia a aglomerarse. Por consiguiente, la dispersión homogénea de nanopartículas en una matriz termoplástica es un proceso difícil.

Una buena dispersión puede lograrse por modificación de la superficie de las partículas y las condiciones de procesamiento apropiados. *Las Figuras 1-3* muestran las micrografías TEM de nanocompuestos que contienen 4.8, 9.2 y 13.2 % en volumen de  $\text{CaCO}_3$ . Estos materiales nanocompuestos se prepararon con un tiempo de mezcla de 30 min. Para el nanocompuesto con 4.8 y 9.2 vol  $\text{CaCO}_3$ , se consigue una buena dispersión. La mayoría de los agregados  $\text{CaCO}_3$  se descomponen en partículas primarias. Esto debería maximizar la interacción interfacial entre las nanopartículas y el polímero <sup>(5)</sup>.

Sin embargo, más aglomeraciones se encontraron para el nanocompuesto con una alta concentración de  $\text{CaCO}_3$  (13.2 % vol). Esto es razonable, teniendo en cuenta que a altas concentraciones de  $\text{CaCO}_3$ , la distancia entre partículas es pequeña, por lo tanto, la floculación de estas nanopartículas puede producirse después de que la mezcla se produjo. Para determinar el tiempo óptimo de

mezclado, se usaron tres mezclados 15, 30 y 45 min. Los resultados sugieren que la resistencia al impacto no se ve significativamente afectado por el tiempo de mezclado. Las otras propiedades mecánicas de los nanocompuestos tampoco son afectados por el tiempo de mezclado. Estos resultados indican que un tiempo de mezcla de 15 o 30 min es adecuado <sup>(5)</sup>.



**Figuras 1-3. Micrografías TEM de del nanocompuesto con 4,8, 9.2 y 13.2% en volumen de relleno respectivamente, con un tiempo de mezclado de 30 minutos. Los puntos negros presentan partículas primarias de  $\text{CaCO}_3$ . Para el nanocompuesto con 4,8 y 9,2% en volumen de  $\text{CaCO}_3$ , se consigue una buena dispersión. Sin embargo, para una concentración de  $\text{CaCO}_3$  (13,2% en volumen) se observa aglomeración.**

La importancia de utilizar un recubrimiento para mejorar las propiedades mecánicas del nanocompuesto PP/ $\text{CaCO}_3$  se ha demostrado en varios estudios. El gran problema que se genera por la mezcla de las nanopartículas es la aglomeración de las mismas, provocando grietas y causando la rotura frágil de

polímeros. La mala dispersión de las nanopartículas se ha confirmado utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), mostrando fractura de los nanocompuestos en la superficie <sup>(5)</sup>.

El tratamiento de la superficie de las nanopartículas es una solución eficaz al problema de la aglomeración, se ha utilizado ácido graso para tratar nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  y se encontró que las nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  exhibieron una pobre dispersión en la matriz de PP. Sin embargo, la dispersión de las nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  se mejoró en gran medida mediante la adición de una pequeña cantidad de nonfenol polioxietilenado (PN), que tiene un alquilo de cadena larga y un grupo terminal hidroxilo. Se cree que el grupo polar es adsorbido sobre la superficie de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que el alquilo de cadena larga es compatible con cadenas moleculares del PP. La incorporación del modificador de PN mejora la compatibilidad entre  $\text{CaCO}_3$  y la matriz del PP y por lo tanto resulta en una mejor dispersión de  $\text{CaCO}_3$  <sup>(6)</sup>.

También, se han estudiado los efectos de la concentración de recubrimiento de un agente tensoactivo orgánico (ácido esteárico) y la concentración de partículas en la resistencia al impacto de polipropileno (PP)/nano- $\text{CaCO}_3$ . Se encontró que los nanocompuestos con nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  recubiertas tenían mejores propiedades mecánicas, incluyendo el módulo de Young, la tensión de fluencia a la tracción y resistencia al impacto, debido a la buena dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero. <sup>(7)</sup>

Uno de los problemas para evaluar el efecto de partículas de  $\text{CaCO}_3$  en la tenacidad de nanocompuestos de iPP (polipropileno isotáctico) es que las partículas y los aditivos pueden cambiar la estructura cristalina y la dureza de la matriz. Hay tres formas de iPP: fase- $\alpha$ , la más común, fase- $\beta$ , una fase meta estable, y fase- $\gamma$ . Las partículas forman sitios de nucleación preferentemente para la fase- $\beta$ . Aditivos tales como el ácido esteárico y el modificador PN impulsan la fase- $\beta$ . La fase- $\beta$  también puede ser inducida por cristalización. Labour et al., ha estudiado el efecto de la fase- $\beta$  en la tenacidad de iPP con y sin relleno. Observó resistencia considerable al crecimiento de grietas con y sin relleno, con 10% de fracción en peso de ácido esteárico. <sup>(8)</sup>

Está claro que hay muchos factores que afectan a la dureza de los polímeros semicristalinos reforzados con partículas duras. El efecto de las partículas y dispersantes en la estructura cristalina es muy importante y puede tener un efecto sustancial sobre la resistencia de iPP. <sup>(8)</sup>



## CAPÍTULO 2-GENERALIDADES

### 2.1 Polímeros

#### 2.1.1 Los Orígenes de la Ciencia de los Polímeros y la Industria de los Polímeros

Los polímeros han existido en la vida natural desde los comienzos, todo aquello como el ADN, proteínas y polisacáridos desempeñan funciones cruciales en la vida vegetal y animal. Desde los tiempos más remotos, el hombre ha explotado polímeros de origen natural como materiales para hacer ropa, decoración, vivienda, herramientas, armas, material de escritorio y otros requisitos. Sin embargo, el origen de la actual industria de los polímeros comúnmente se acepta como del siglo XIX, cuando se hicieron importantes descubrimientos acerca de la modificación de ciertos polímeros naturales <sup>(9)</sup>.

En 1820, Thomas Hancock descubrió que cuando se masticaba (es decir, altas fuerzas de cizallamiento), el caucho natural se volvía más fluido por lo que era más fácil de mezclar con aditivos. Algunos años más tarde, en 1839, Charles Goodyear encontró que las propiedades elásticas del caucho natural podrían ser mejoradas calentándose con azufre. Las patentes de este descubrimiento fueron publicadas en 1844 por Goodyear. En 1851, Nelson Goodyear, hermano de Charles, patentó la vulcanización de caucho natural con grandes cantidades de azufre para producir un material duro, más comúnmente conocido como el caucho endurecido o vulcanita <sup>(9)</sup>.

Nitrato de Celulosa, también llamado nitrocelulosa o algodón pólvora, llegó a ser prominente después de que Christian Schönbein lo preparó en 1846. Él se apresuró a reconocer el valor comercial de este material como un explosivo y un año después fabricaba el algodón pólvora. Sin embargo, más importante que el aumento de la industria de polímeros, nitrato de celulosa se encontró que era un material elástico duro, soluble y moldeable por la aplicación de calor y presión.

En 1892, Charles Cross, Bevan y Beadle Edward Clayton patentaron el "proceso de viscosa" para disolver y luego regenerar la celulosa. El proceso fue utilizado primero para producir fibras textiles de rayón de viscosa, y posteriormente para la producción de película de celofán <sup>(9)</sup>.

Los materiales poliméricos descritos hasta ahora son semi-sintéticos ya que son producidos a partir de polímeros naturales. Las resinas fenol-formaldehído

“baquelita” de Leo Backeland, tienen la distinción de ser uno de los primeros polímeros totalmente sintéticos para ser comercializados, inició su producción en 1910. Después, el primer caucho sintético, conocido como el caucho de metilo, se produce a partir de 2,3-dimetilbutadieno en Alemania durante la Primera Guerra Mundial como suplente, para el caucho natural <sup>(9)</sup>.

Aunque la industria de los polímeros se ha establecido firmemente, el crecimiento fue restringido por la falta considerable de comprensión de la naturaleza de los polímeros. Durante más de un siglo, los científicos habían estado reportando las inusuales propiedades de los polímeros, y en 1920, la creencia común era que consistían en conjuntos físicamente asociados de pequeñas moléculas. Pocos científicos dieron crédito al punto de vista de Hermann Staudinger, de que “los polímeros se componen de moléculas muy grandes que contienen secuencias largas de unidades químicas simples unidas por enlaces covalentes”. Staudinger introdujo la palabra “macromolécula” para describir a los polímeros y durante la década de 1920 se puso a prueba con vigor su hipótesis. Particularmente, fueron importantes sus estudios sobre la síntesis, estructura y propiedades de polioximetileno y de poliestireno, de los cuales los resultados dejaron pocas dudas acerca de la validez del punto de vista macromolecular <sup>(9)</sup>.

La hipótesis de Staudinger fue corroborada por los estudios cristalográficos de polímeros naturales reportados por Herman Mark y Kurt Meyer, y por el trabajo clásico de Wallace Carothers, en la preparación de poliamidas y poliésteres. Así, en la década de 1930 la mayoría de los científicos estaban convencidos de los principios fundamentales de la ciencia de los Polímeros. El trabajo teórico y experimental de Paul Flory fue prominente en este período, y por su contribución sustancial a largo de la Ciencia de los Polímeros fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1974. En 1953, Staudinger había recibido el espaldarazo mismo en reconocimiento a su labor pionera <sup>(9)</sup>.

No es de extrañar que, en la medida en que la ciencia de las macromoléculas surgió, un gran número de polímeros sintéticos entró en producción comercial por primera vez. Estos incluyen poliestireno, poli (metacrilato de metilo), nylon 6,6, polietileno, poli (cloruro de vinilo), caucho de estireno-butadieno, siliconas y Politetrafluoroetileno (PTFE), como muchos otros. Desde 1950 en se ha seguido estimulando el progreso científico e industrial XXI dando énfasis en el desarrollo de polímeros más especializados y funcionales, para aplicaciones biomédicas, ópticas y electrónicas <sup>(9)</sup>.

Mientras que la ciencia de polímeros, sin duda, es ahora un tema maduro, su importancia seguirá aumentando y tendrá muchos retos que exigirá a los científicos mayores investigaciones.

### **2.1.2 Definición de Polímero**

En términos estrictos, un polímero es una sustancia compuesta de moléculas que tienen largas secuencias de una o más especies de átomos o grupos de átomos, unidos entre sí, generalmente por enlaces covalentes.

### **2.1.3 Clasificación de los Polímeros**

La forma más común de clasificar a los polímeros es: termoplásticos, termofijos y elastómeros. Los termoplásticos son posteriormente separados en aquellos que son cristalinos y aquellos que son amorfos. Este método de clasificación tiene una ventaja en comparación con otros, ya que se basa esencialmente en la estructura subyacente molecular de los polímeros <sup>(9)</sup>.

Los termoplásticos, denominados a menudo como plásticos, son polímeros lineales o ramificados que se convierten en líquido tras la aplicación de calor. Se pueden moldear en casi cualquier forma utilizando técnicas de procesamiento tales como moldeo por inyección y extrusión, y ahora constituyen por mucho, la mayor proporción de los polímeros en la producción comercial. Un termoplástico ideal puede ser sometido repetidas veces a un proceso térmico, sin que sus propiedades físico-químicas varíen. Generalmente, los termoplásticos no cristalizan fácilmente tras enfriar hasta el estado sólido, porque esto requiere considerable ordenamiento de las macromoléculas altamente entrelazadas (simétricas), presentes en el estado líquido. Aquellos que cristalizan invariablemente no forman materiales perfectamente cristalinos, sino que son semi-cristalino, con regiones tanto cristalinas y amorfas. Las fases cristalinas de tales polímeros se caracterizan por su temperatura de fusión  $T_m$ , encima de la cual tales polímeros se pueden convertir en artículos por procesos convencionales tales como extrusión, inyección y moldeo por compresión <sup>(9)</sup>.

Muchos termoplásticos son, sin embargo, completamente amorfos e incapaces de cristalizar, incluso durante los tratamientos térmicos. Los polímeros amorfos (y fases amorfas de polímeros semi-cristalinos) se caracterizan por el completo desorden de sus moléculas y su temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la temperatura a la que se transforman bruscamente desde el estado vítreo (duro)

para el estado de goma (blanda). Esta transición corresponde con el inicio de movimiento de la cadena; por debajo de  $T_g$  las cadenas poliméricas son incapaces de moverse y están "congeladas" en su posición.

Es un término equívoco común decir que los polímeros amorfos se "derriten o funden"; no lo hacen (porque no tienen fases ordenadas, no hay nada para fundir) simplemente se puede considerar como la reducción de la viscosidad de manera constante conforme la temperatura aumenta por encima de  $T_g$  hasta que la viscosidad es lo suficientemente baja para el procesamiento de la llamada masa fundida <sup>(9)</sup>.

Los elastómeros son polímeros de caucho reticulado que se puede estirar fácilmente a extensiones altas y que rápidamente recuperar sus dimensiones originales, cuando la tensión aplicada se libera. Esta propiedad extremadamente importante y útil es un reflejo de su estructura molecular en la que la red es de baja densidad de reticulación. Son insolubles y no pueden fundir mediante la aplicación de calor, es decir, pueden descomponerse químicamente cuando se calientan más allá de su temperatura máxima de servicio. Los elastómeros son polímeros amorfos que se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea o  $T_g$ , de ahí esa considerable capacidad de deformación. Existen dos tipos de elastómeros: elastómeros termofijos y elastómeros termoplásticos <sup>(9)</sup>.

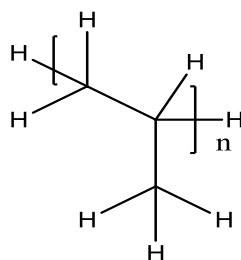
Los polímeros termofijos, son materiales rígidos que presentan una estructura molecular compleja tipo red, generada por una reacción no reversible entre dos o más componentes, la cual tiene lugar en el proceso de moldeo. Son plásticos que se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas. Los plásticos llamados termofijos o termoestables son plásticos que una vez moldeados no pueden modificar su forma, y por lo tanto no pueden ser reciclados <sup>(9)</sup>.

## 2.2 Polipropileno

En 1954 el italiano G. Natta, siguiendo los trabajos elaborados por K. Ziegler en Alemania, logró obtener polipropileno de estructura muy regular denominado isotáctico. Este polímero tiene un alto grado de ordenamiento y cristalinidad, presenta buenas propiedades mecánicas y resistencia térmica aunque una deficiencia en la resistencia al impacto. Su comercialización en Europa y Norteamérica se inició rápidamente en 1957 <sup>(10)</sup>.

En la década de los 60's se desarrollo un polipropileno copolímero, formado por etileno y propileno que tiene mayor resistencia al impacto y mantiene las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de un homopolímero, contando con un mayor campo de aplicación. Así surgieron grados de modificados que contiene cargas como fibras de vidrio, carbonato de calcio, talco o mica; que hacen al polipropileno un excelente material, presentando menor costo <sup>(10)</sup>.

La estructura química general se muestra en la *Figura 4*, constituye aproximadamente el 30% del polímero producido en el mundo de hoy. Encontramos polipropileno en una amplia gama de productos desechables y durables. Por ejemplo, aptos para lavavajillas contenedores de alimentos, las etiquetas de plástico de botellas de soda, fibras de alfombras de interior / exterior, el soporte de tela no tejida en pañales desechables, toallitas de limpieza, revestimientos, telas lavavajillas térmicamente aislante, y juguetes para niños están fabricados a partir de polipropileno <sup>(10)</sup>.



**Figura 4. Estructura del polipropileno**

### **2.2.1 Características Generales de PP**

Los grupos metilo colgantes unidos a la mitad de los átomos de carbono de la cadena principal de polipropileno desempeñan un papel importante en la definición de las características de este polímero. La disposición estereoquímica de los grupos metilo del polipropileno da lugar a tres estereo-isómeros distintos: isotáctico, sindiotáctico y atáctico. Las propiedades físicas generales de polipropileno sólido se definen por su estereo-regularidad (o falta de la misma), peso molecular medio, distribución de peso molecular y grado de cristalinidad. El propileno es rutinariamente copolimerizado con otros monómeros que incluyen etileno, tetrafluoretileno, y cloruro de vinilo <sup>(10)</sup>.

## **Polipropileno Isotáctico**

Las ventajas de la forma isotáctica (Todos los grupos metilo alineados en un lado de la cadena) del polímero se derivan de su capacidad para cristalizar. El grado de cristalinidad de los típicos polipropilenos isotácticos rangos de 40 a 70 %, la creación de un polímero con un alto punto de fusión (160 a 180°C) y una densidad alta en relación con la forma atáctico <sup>(10)</sup>.

## **Polipropileno Sindiotáctico**

El polipropileno sindiotáctico (Los grupos metilo alternan) se empezó a comercializar hace unos diez años, con la llegada de nuevos catalizadores. A diferencia de sus contrapartes, su fabricación presenta serios desafíos para los científicos e ingenieros de polímeros. Incluso bajo las mejores condiciones, su sindiotacticidad rara vez excede del 75 %. El polipropileno sindiotáctico tiene una estructura mucho más compleja que la forma isotáctica, lo que impide su cristalización (más elástico menos resistente). Por lo tanto, en general, la forma de polipropileno sindiotáctico cristaliza muy lentamente <sup>(10)</sup>.

## **Polipropileno Atáctico**

Históricamente, el primer polipropileno fabricado fue un atáctico, de bajo peso molecular, material blando y pegajoso. La estructura irregular del polipropileno atáctico (Los grupos metilo colocados aleatoriamente) inhibe el empaquetamiento regular requerido para crear cristalitos. El polímero presenta escasa resistencia, pegajosidad alta y en general, no es muy útil como una resina termoplástica en estado puro. Sin embargo, se utiliza en una amplia gama de aplicaciones como un componente de algunos adhesivos y como carga en asfalto <sup>(10)</sup>.

## 2.2.2 Propiedades del Polipropileno Isotáctico

Propiedades físicas y químicas.

Aunque muy similar al polietileno de alta densidad, el polipropileno isotáctico difiere del primero en una serie de aspectos, de los cuales los siguientes son los más importantes:

1. Tiene una densidad ( $0.90 \text{ g/cm}^3$ ).
2. Tiene un punto de reblandecimiento más alto y por lo tanto una temperatura máxima de servicio superior. Los artículos pueden soportar el agua hirviendo y ser objeto de operaciones de esterilización por vapor.
3. Es más susceptible a la oxidación
4. Al ser poco polar tiene resistencia a agentes químicos, presenta excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes o débiles: Sólo puede ser atacado por ácido nítrico concentrado por arriba de los  $80^\circ\text{C}$ , pocos solventes orgánicos como el xileno y algunos solventes clorados pueden disolverlo a temperatura ambiente.

Características fisicoquímicas y valores típicos del polipropileno isotáctico <sup>(11)</sup>.

Propiedad	Polipropileno	
Densidad	0.90-0.91	$\text{g/cm}^3$
Cristalinidad	60-80	%
Resistencia a la Tensión	300-400	$\text{Kg/cm}^2$
Elongación	300-400	%
Modulo Elástico	$11 \times 10^3 - 18 \times 10^3$	$\text{Kg/cm}^2$
Dureza Shore D	72 - 74	
Conductividad Térmica	0.1 – 0.22	$\text{W/K m}$
Temperatura Reblandecimiento	140-160	$^\circ\text{C}$
Temperatura Fusión	170-175	$^\circ\text{C}$
Temperatura De Transición Vítrea	-10	$^\circ\text{C}$
Temperatura Cristalización	116	$^\circ\text{C}$
Entalpia de Cristalización	96	$\text{J/mol}$
Porcentaje de isotacticidad	95	%
Contracción por moldeo	1.8	%

### 2.2.3 Producción de Polipropileno

Hay muchos puntos de semejanza entre la producción de polipropileno y polietileno usando catalizadores de tipo Ziegler. En ambos casos, los monómeros se producen por la recombinación de productos del petróleo, tales como gas natural o aceites ligeros. Para la preparación de polipropileno, la fracción C<sub>3</sub> (propileno y propano) es el intermedio de base y es separado de los otros gases sin dificultades por destilación fraccionada. La separación de propileno a partir de propano es difícil e implica una cuidadosa atención al diseño de la planta de destilación. Para la preparación del polímero, impurezas tales como agua y metilacetileno deben eliminarse. Un sistema de catalizador típico se prepara por reacción de tricloruro de titanio con trietil aluminio, tributil aluminio o aluminio monocloruro de dietil en nafta, bajo nitrógeno, para formar una suspensión que consiste en aproximadamente 10% de catalizador y 90% de nafta. Las propiedades del polímero son fuertemente dependientes de la composición del catalizador de su forma y tamaño de partícula <sup>(12)</sup>.

En el proceso de suspensión, que fue el primer método que se desarrolló comercialmente, el propileno se carga en el recipiente de polimerización bajo presión, mientras que la solución de catalizador y el diluyente de reacción (generalmente nafta) se dosifican en forma separada. En los procesos por lotes de reacción se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 60°C durante aproximadamente 1-4 horas. En un proceso típico la conversión es de 80-85 %. Dado que la reacción se lleva a cabo muy por debajo del punto de fusión del polímero, implica un proceso de suspensión y no existe polimerización. El peso molecular del polímero se puede controlar de una variedad de maneras, por ejemplo mediante el uso de hidrógeno como agente de transferencia de cadena o por variaciones en la relación molar de los componentes del catalizador, la temperatura de polimerización, el monómero de presión o la concentración de catalizador <sup>(12)</sup>.

En esta etapa del proceso los siguientes materiales están presentes en el recipiente de polimerización:

1. Polímero isotáctico.
2. Polímero atáctico.
3. Solvente.
4. Monómero
5. Catalizador.



También, ha habido una serie de cambios muy sustanciales en el procedimiento de polimerización a través de los años. Uno de estos sistemas es el desarrollado por Himont, que utiliza tres componentes:

1. Un componente de titanio soportado sobre un haluro de magnesio.
2. Un componente orgánico-aluminio
3. Una base de Lewis.

Modificaciones detalladas en el procedimiento de polimerización han dado lugar a desarrollos continuos en los materiales disponibles. Otro desarrollo técnico es el de polipropileno isotáctico de alto impacto en la que las gotas de goma se producen *in situ* durante la fase de polimerización <sup>(12)</sup>.

#### **2.2.4 Aditivos para Polipropileno**

Los grados comerciales de propileno pueden estar mezclados con aditivos. Los más importantes de estos son:

1. Rellenos
2. Cauchos
3. Pigmentos
4. Carbón negro y absorbente de ultravioleta
5. Antioxidantes
6. Agentes nucleares

Mientras que la mayor parte de polipropileno producido se utiliza sin relleno mineral, el uso de tales materiales es más común que con polietileno. Cerca del 3% de los componentes del polipropileno son rellenos con talco y éstos han encontrado uso en moldeo, inyección y aplicaciones en láminas. La rigidez y resistencia a la deformación por calor ha llevado el uso de tales compuestos para la fabricación de calefacción en viviendas, componentes de montaje de coche y electrodomésticos. Más recientemente ha habido un creciente interés en el uso de cargas de carbonato de calcio, el cual puede ser usado en niveles altos como 50 partes por unidad <sup>(12)</sup>.

La carga con fibra de vidrio se utiliza para conferir mayor resistencia y rigidez. Existen mejoras sustanciales, sin embargo, sólo se realiza después de una reacción de acoplamiento que se lleva a cabo entre silanos organofuncionales sobre la fibra de vidrio y grupos reactivos introducidos en la molécula de polipropileno. Un grado que contiene 25 % en peso de fibras largas (fibras tan largas como los gránulos) tiene alrededor de tres veces la resistencia a la tracción,

cuatro veces la rigidez a temperatura ambiente y cuatro veces la rigidez a 100°C, que en un polímero sin relleno correspondiente. Un uso notable de polipropileno relleno de fibra de vidrio ha sido en forma de espuma estructural, utilizado para el tanque o cuba de lavadoras. Otro desarrollo interesante ha sido que el uso de fieltro de vidrio (originalmente desarrollado principalmente para el poliéster laminado con resinas) impregnado con copolímeros de bloque que se puede moldear para dar productos con una alta rigidez y resistencia al impacto, tales como paneles de suelo radiante y tapas de motor de automóviles. Fibras de asbesto han sido también usadas, sin embargo, la preocupación por los riesgos de salud y otros factores han dado lugar a disminución en el uso con polipropileno <sup>(12)</sup>.

En las primeras etapas de desarrollo de los cauchos, en particular de caucho de butilo, se utilizó para reducir la fragilidad de polipropileno. Su uso disminuyó durante algunos años con el desarrollo de copolímeros de polipropileno, pero se ha renovado el interés. Este interés se ha centrado en gran parte en torno a la cual cauchos de etileno-propileno son razonablemente compatibles en cualquier proporción con polipropileno. Al principio, el interés principal fue con mezclas en las que el contenido de caucho superó el 50 % de las mezclas y dichos materiales han sido designados como elastómeros poliolefinicos termoplásticos <sup>(12)</sup>.

Para mejorar la resistencia a la luz ultravioleta el PP se carga con negro de humo. Su uso en fibras y películas está claramente muy restringido por el color y en estos casos aditivos absorbentes de ultravioleta como aminas impedidas y compuestos de níquel se utilizan <sup>(12)</sup>.

## **2.3 Carbonato de Calcio**

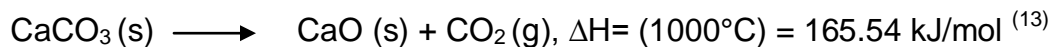
### **2.3.1 Producción de Carbonato de Calcio Precipitado**

Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es un relleno ampliamente utilizados. Considerado un relleno de semi-refuerzo, su empleo mejora la resistencia de impacto de un compuesto plástico, la rigidez, y la estabilidad dimensional.

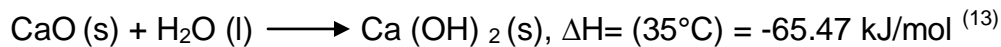
El carbonato de calcio precipitado se puede producir por tres procesos diferentes: un proceso de sosa y cal, un proceso de cloruro de calcio y un proceso de carbonatación. En el proceso de la cal sodada, hidróxido de calcio se hace reaccionar con carbonato de sodio para producir una solución de hidróxido de sodio, de la que se precipita el carbonato de calcio. En el proceso de cloruro de

calcio, hidróxido de calcio se hace reaccionar con cloruro de amonio, formando gas amoníaco y una solución de cloruro de calcio. Después de la purificación, esta solución se hace reaccionar con carbonato de sodio para formar un precipitado de carbonato de calcio y una solución de cloruro de sodio. Este proceso es el más simple de los tres pero requiere una fuente de bajo costo de cloruro de calcio para ser económico <sup>(13)</sup>.

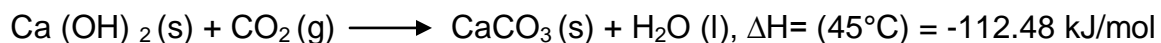
El tercer proceso y más ampliamente utilizado es el proceso de carbonatación, ya que utiliza materia prima barata. En este proceso, piedra caliza triturada se quema en un horno de cal a aproximadamente 1000°C, donde se descompone ("calcina") en óxido de calcio y dióxido de carbono:



El CaO seco es apagado (hidratado) con el agua a temperaturas de 30-50°C, produciendo una suspensión Ca(OH)<sub>2</sub>. La producción de lodo comienza con el envío de almacenado de cal a un tanque de apagador, que se agita vigorosamente, después de lo cual agua se añade a la suspensión formada:



La suspensión contiene hidróxido de calcio no disuelto, iones de calcio (Ca<sup>2+</sup>) e iones de hidróxido (OH<sup>-</sup>). La concentración de iones de calcio en la suspensión es dependiente del límite de solubilidad, que disminuye a medida que aumenta la temperatura. Antes de la carbonatación, el proceso de suspensión se tamiza para eliminar las impurezas procedentes de la piedra caliza. La suspensión se alimenta luego a una fase de tres reactores de tanque agitado, ya sea a presión atmosférica o presurizada, donde reacciona con el gas CO<sub>2</sub>:



El tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula, forma de la partícula y el cambio de las propiedades superficiales de las partículas de carbonato de calcio puede ser controlado mediante: la temperatura de reacción, el dióxido de carbono parcial de presión, caudal de dióxido de carbono, la concentración de lechada de cal y velocidad del agitador. Durante la reacción, la suspensión está continuamente bajo agitación de alto cizallamiento y el contenido de sólidos es típicamente de aproximadamente 20 %. El pH de la suspensión de cal es 12 o mayor al principio, pero disminuye a medida que avanza la reacción, a un pH de equilibrio de  $8 \pm 1$  <sup>(13)</sup>.

### 2.3.2 Adición de Ácido Oleico al CaCO<sub>3</sub>

Los tensioactivos se han empleado ampliamente en la preparación de CaCO<sub>3</sub> para controlar tamaño de partícula, morfología y la modificación de la superficie de las partículas de CaCO<sub>3</sub> para mejorar su dispersabilidad en los polímeros. El ácido oleico se ha aplicado en la síntesis de nano-partículas de CaCO<sub>3</sub> por la introducción de CO<sub>2</sub> en suspensiones de Ca(OH)<sub>2</sub> con etanol y solución de ácido oleico. El mecanismo de reacción está dado por las ecuaciones como sigue:

- $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2(\text{OH})^-$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 + 2\text{H}^+$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$
- $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3$  <sup>(14)</sup>.

### 2.3.3 Propiedades del Carbonato de Calcio (CaCO<sub>3</sub>)

Una de las propiedades importantes que caracteriza al carbonato de Calcio es el color que presenta debido a su alta pureza, está disponible en una gama de tamaños, desde un micrómetro hasta nanómetros. Tiene una gravedad específica de 2.71 a 23°C. Sus índices de refracción, entre 1.4864 y 1.6584, no son lo suficientemente altos para interferir con la coloración efectiva de compuestos de plástico. El carbonato de calcio es un material relativamente blando con una dureza de Mohs de 3. Reacciona con calor a aproximadamente 900°C <sup>(15)</sup>.

Efectos del carbonato de calcio en el procesamiento de polímeros.

Propiedad	Grados Sin Recubrimiento	Grados Recubiertos
<b>Viscosidad</b>	Aumenta	Aumenta
<b>Flujo de Fusión</b>	Baja(volumen) El Índice	Baja El Índice
<b>Composición</b>	Aumenta Energía requerida	Menor Aumento de Energía
<b>Temperatura</b>	Ningún Efecto	Ningún Efecto
<b>Presión de Inyección</b>	Aumenta	Aumenta
<b>Flujo en Molde</b>	Reduce	Reduce Menos
<b>Molde de Contracción</b>	Reduce	Reduce Menos

Breve descripción del efecto del carbonato de calcio sobre las propiedades de los compuestos plásticos.

Propiedades	Efecto
<b>Resistencia a la Tracción</b>	Disminuye
<b>Modulo de Tracción</b>	Aumenta Ligeramente
<b>Resistencia a la Flexión</b>	Disminuye
<b>Modulo de Flexión</b>	Aumenta Ligeramente
<b>Fuerza de Impacto</b>	Mejora
<b>Retención de Propiedades a Temperaturas Elevadas</b>	Poco Efecto
<b>Estabilidad Dimensional</b>	Mejora
<b>Durabilidad Térmica</b>	Mejora
<b>Conductividad Térmica</b>	Reduce Ligeramente
<b>Coefficiente Lineal de Expansión Térmica</b>	Disminuye
<b>Desviación de Calor Temperatura</b>	Sube
<b>Aspecto de Superficie y Textura</b>	Usualmente Mejora
<b>Propiedades Eléctricas</b>	Poco Efecto, si es Puro
<b>Propiedades Químicas Posibles</b>	Reducción de la resistencia al acido

## 2.4 Procesos de Polímeros

### 2.4.1 Proceso de Transformación

El hombre, desde las más remotas civilizaciones, ha moldeado materiales naturales como el barro y vidrio. En 1862 el descubrimiento de celuloide como un sustituto de marfil, en 1872 se fabrica la primera máquina manual de inyección para plásticos y unos años después aparece la “Bakelita” para moldeo, para 1929 el primer molde de desenrosque automático de 24 cavidades y en 1930 aparece el “Polietileno” y así hasta la actualidad <sup>(16)</sup>.

Se cuenta con aproximadamente 20 procesos de transformación distintos. Existen la clasificación por cambios de estado dentro de la maquina <sup>(16)</sup>.

Definición:

- Proceso Primario: (Proceso térmico, pasa de estado líquido y finalmente solido).
- Proceso Secundario:( proceso mecánico o neumático sin pasar por fusión).

Clasificación por cambio de estado del polímero dentro del proceso.

Primario	Secundario
Extrusión	Termoformados
Inyección	Doblado
Soplado	Corte
Inmersión	Torneado
Rotomoldéo	Barrenado
Compresión	

### 2.4.2 Proceso de Extrusión

Proceso continuo, donde la resina se funde por temperatura y fricción, pasa por un dado para dar forma definida y se enfría. Es un proceso de alta productividad, económico (maquinaria), sencillo de operar y continuo. Los productos deben tener una sección transversal constante es decir con la forma regular y uniforme <sup>(16)</sup>.

También cuando dos polímeros diferentes, o un polímero y un pigmento, o carga se alimentan al extrusor, la maquina lleva a cabo la función adicional de mezclado. Existen también la extrusión reactiva, proceso en el que se lleva a cabo un injerto en un polímero en estado fundido, utilizando al extrusor como reactor

químico. Se pueden hacer reacciones de: acoplamiento, entrecruzamiento, injerto, polimerización en masa, funcionalización. Para lograr una buena extrusión se recomienda perfiles de temperatura <sup>(16)</sup>.

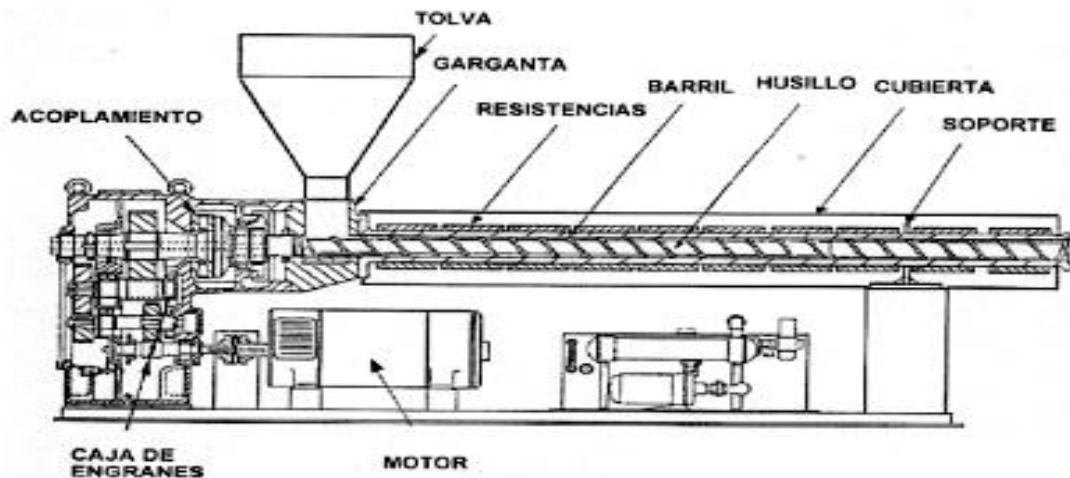
#### 2.4.2.1 Tipo de Extrusoras

- Extrusora monohusillo: Son las más comunes, consiste, básicamente en un husillo que gira dentro del barril del extrusor, el material fluye por las paredes del husillo y el barril.
- Extrusora de doble husillo: tiene dos husillos que giran en co-rotacional o contra-rotacional dentro del extrusor, la forma de contacto depende de la dirección, contacto y modalidad del husillo <sup>(16)</sup>.

#### 2.4.2.2 Partes Esenciales en el Extrusor

Constan de un eje metálico central con alabes helicoidales llamado husillo o tornillo dentro de un cilindro metálico revestido con una camisa de resistencias eléctricas.

Cuenta con dos orificios en cada extremo del cilindro donde en uno se coloca una tolva de alimentación y el sistema de acondicionamiento del husillo, compuesto por un motor y un sistema de control e velocidad. En el otro extremo se ubica la salida del material. A continuación se muestra un esquema básico de un extrusor <sup>(16)</sup>.



**Figura 5. Partes esenciales de un extrusor.**

### **Tolva:**

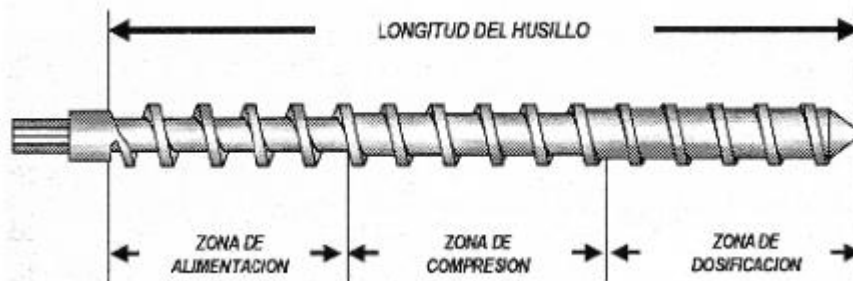
En ésta se colocan los gránulos de materiales plásticos para la alimentación, es importante tener el diseño adecuado para que el material baje y no se estanque. La forma más común es cónica. Cuando no se tiene un buen diseño y el material se compacta, se coloca un sistema vibratorio, o una tolva tipo Cramer con un tornillo para forzar a fluir el material <sup>(16)</sup>.

### **Barril o cañón:**

Cilindro metálico que aloja al husillo y un revestimiento exterior de resistencias. Es importante tomar en cuenta el material de barril para que sea compatible y resistente para el desgaste provocado por el material plástico procesado. Se debe contar con un sistema complementario de enfriamiento, ya sea agua o aire.

### **Husillo:**

Todo husillo debe contar con partes esenciales, como se muestra en la *Figura 6*. Las características y dimensiones son muy importantes ya que éstas se han adaptado al comportamiento de los polímeros. El husillo es la parte esencial del extrusor, que gira dentro del cilindro donde se calienta y empuja hacia adelante al material a una velocidad específica <sup>(16)</sup>.



**Figura 6.** Husillo (pastes en que se divide).



### **2.4.3 Inyección**

En la industria el proceso de inyección transforma una cantidad considerable de termoplásticos y termofijos. Es un proceso de moldeo rápido y con ayuda de agentes nucleantes se incrementa la rapidez de moldeo. Se introduce el termoplástico en la tolva con la ayuda del husillo pasa a las resistencias y la fricción provocada por el material plástico y el cilindro, posteriormente se inyecta en un molde y se enfría. <sup>(16)</sup>.

#### **2.4.3.1 Moldeo**

Un molde para plásticos es un arreglo de varios elementos ensamblados, fijos y móviles, que generan un espacio con la forma del producto deseado, entre una parte negativa llamada cavidad y otra positiva llamada corazón o núcleo, cuyo propósito es producir un número elevado de piezas de plástico <sup>(16)</sup>.

#### **2.4.3.2 Partes Esenciales de Inyectoras**

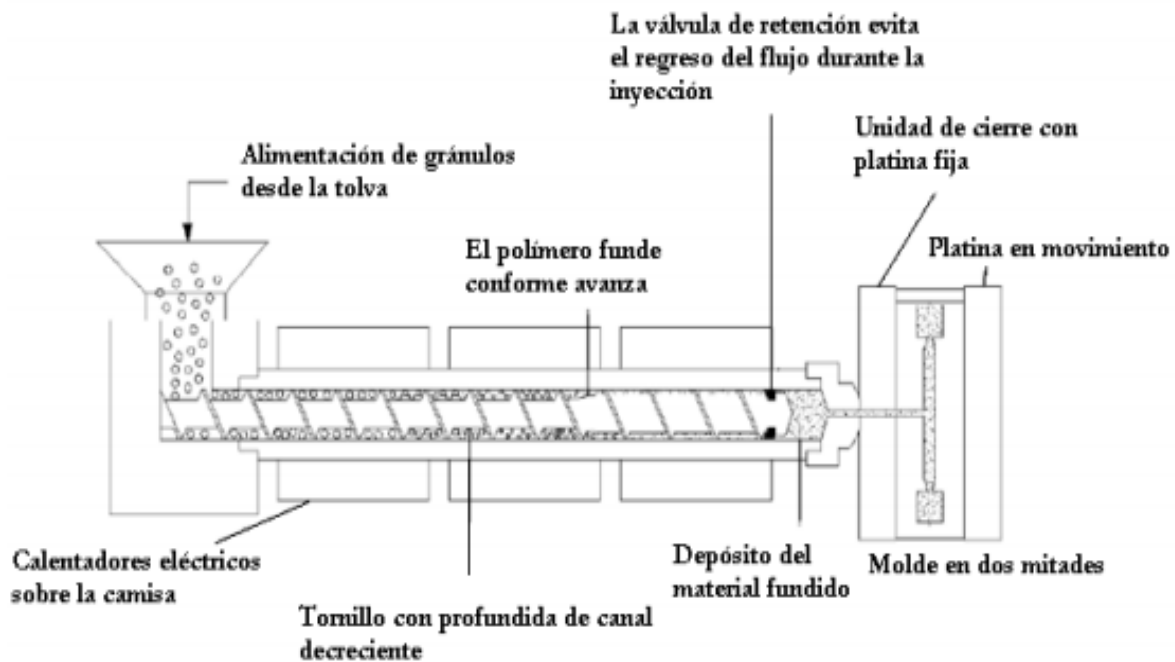
Los elementos en una inyectora se clasifican en cuatro sistemas que constituyen diversas tecnologías:

- a) Sistemas de inyección
  - Colada caliente
  - Colada fría
  - Colada mixta
  - Colada aislada
  
- b) Sistemas de enfriamiento
  - Jaula
  - Cascada
  - Directo
  - Circuito
  - Transferencia
  
- c) Sistema de expulsión
  - Pernos
  - Placa
  - Aire

- Desenrosque
  - Movimientos laterales
- d) Sistema de recuperación
- Amortiguada/choque
  - Resortes
  - Cremalleras
  - Neumáticos o hidráulico

Las características más importantes a considerar en la inyección son las de: husillo, boquilla (con válvula de retención o no, para evitar el regreso del material, colchón (según el volumen dosificado y diámetro del husillo), capacidad e inyección.

El proceso de inyección se lleva a cabo de la siguiente manera. *Figura 7*<sup>(16)</sup>.



*Figura 7.* Características principales del funcionamiento de cada zona de una inyectora<sup>(16)</sup>.

## 2.5 Nanocompuestos

### 2.5.1 Definición

Son aquellos materiales que presentan una combinación de dos o más fases que contiene diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una fase está en escala nanométrica. Lo más importante en la elaboración de un nanocompuesto es lograr una buena compatibilización entre fases.

Una de las palabras de moda en el mundo de la ciencia de los polímeros es “nano”, con todas las consecuencias positivas y negativas. La idea general de producir nanocompuestos se basa en el concepto de crear una interface muy grande entre los bloques de construcción de tamaño nano y la matriz de polímero. Sin embargo, las propiedades de los nanocompuestos no se determinan sólo por el tamaño de la interface, la interacción es un factor crucial de nuevo. Muy a menudo la distribución homogénea de las partículas de tamaños nanométricos es problemática, es decir, la gran superficie esperada no se puede siempre crear, el ajuste de la adecuada interacción o acoplamiento de los componentes presenta problemas adicionales. El agente de acoplamiento o modificación de la superficie, a menudo no es adecuadamente seleccionado, no se ajusta al sistema, y por lo tanto el material no posee la propiedad esperada. <sup>(17)</sup>.

### 2.5.2 Nanopartículas

Una amplia variedad de minerales naturales se han introducido en polímeros termoplásticos desde la década de 1930 por diversas razones, pero principalmente para reducir el costo de los productos finales. El término "cargas minerales" también ha sido ampliamente utilizado, que incluye cualquier partícula inorgánica, natural o sintética en material de origen, así como fibras de vidrio cortas. Sin embargo, se demostró que los rellenos tienen un papel sustancial en la modificación de las propiedades de termoplásticos y que su adición ofrece una manera eficaz de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos.

Rellenos tradicionales como el carbonato de calcio, talco, mica, sílice, alúmina, hidróxido de magnesio, etc., requieren altas cantidades de carga para lograr un rendimiento significativo. Sin embargo, el aumento de peso del producto final no es deseable, especialmente cuando se compara con el peso ligero de polímeros <sup>(18)</sup>.

Para superar lo anterior, se utilizan rellenos en escala de nanómetros tamaño, preferiblemente menor a 100 nm. Estas mezclas de polímero / nanopartículas se refieren como nanocompuestos y han sido el campo en crecimiento exponencial de la investigación para el desarrollo de los materiales en las últimas décadas y se han centrado principalmente en las relaciones estructura-propiedad y su desarrollo. Estos nanocompuestos pueden superar las limitaciones de los micro-compuestos tradicionales.

Propiedades de termoplásticos que han demostrado mejoras sustanciales debido a la incorporación de nanopartículas, incluyen:

- Propiedades mecánicas, por ejemplo, resistencia a tensión, módulo de Young y estabilidad dimensional.
- Disminución de la permeabilidad a los gases, el agua y los hidrocarburos.
- Resistencia a la temperatura y la temperatura de distorsión por calor.
- Retardo de la llama y la reducción de emisiones de humo.
- Resistencia química.
- Aspecto superficial.
- Conductividad térmica.
- La claridad óptica en comparación con los polímeros convencionales <sup>(18)</sup>.

Diversas nanopartículas como minerales de arcilla, nanotubos de carbono y nanopartículas de sílice se utilizan más a menudo en la mejora de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los polímeros. La dispersión uniforme de las nanopartículas produce una gran área interfacial por unidad de volumen entre el nano-elemento y el polímero. Esta inmensa área interfacial interna y las dimensiones nanoscópicas distinguen a los nanocompuestos de materiales compuestos y plásticos tradicionales llenos <sup>(18)</sup>.

### **2.5.2.1 Estructura de las Nanopartículas**

Los nano-materiales se clasifican en tres categorías, dependiendo de las dimensiones de las partículas dispersadas.

- Nanopartículas: Cuando las tres dimensiones de las partículas están en el orden de nanómetros, son llamadas nanopartículas isodimensionales. Incluyen nanopartículas esféricas, nano gránulos y nanocristales.
- Nanotubos: Cuando dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es más grande, formando una estructura alargada, generalmente se

llama “nanotubos o nanofibras” e incluyen nanotubos de carbono (CNT), nanotubos de sílice y titanio, filamentos de celulosa, etc.

- Nanocapas: Las partículas que se caracterizan por una sola dimensión en escala nanométrica son nanocapas / nanoláminas. En este caso, la carga está presente en forma de hojas de un nanómetro de espesor a pocos cientos de nanómetros de largo, tales como arcillas (silicatos estratificados), en capas hidróxidos dobles (LDHs), etc. <sup>(18)</sup>

### **2.5.3 Caracterización de la Morfología y Propiedades de los Nanocompuestos**

Para caracterizar los materiales nanocompuestos es necesario determinar algunas facetas:

- La calidad de la dispersión del relleno en la matriz de polímero, junto con su orientación o alineación en relación con el método de tratamiento utilizado.
- Las interacciones del relleno con las cadenas de polímero, incluyendo reacción química entre los dos.
- Los cambios en los parámetros del proceso sobre la morfología resultante y las propiedades.

También es, en muchos casos, es necesario emplear más de una técnica de caracterización, con el fin de caracterizar con precisión el material nanocompuesto <sup>(17)</sup>.

Un número de diferentes métodos de caracterización de nanocompuestos están disponibles que incluyen el análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, espectroscopia IR, microscopía de fuerza atómica, resonancia de spin electrónico, etc. Aparte de esto, también se utiliza la caracterización del rendimiento mecánico, comportamiento del fuego, el rendimiento de barrera, biodegradabilidad, propiedades reológicas, etc. <sup>(19)</sup>

#### **2.5.3.1 SEM (Microscopia Electrónica de Barrido)**

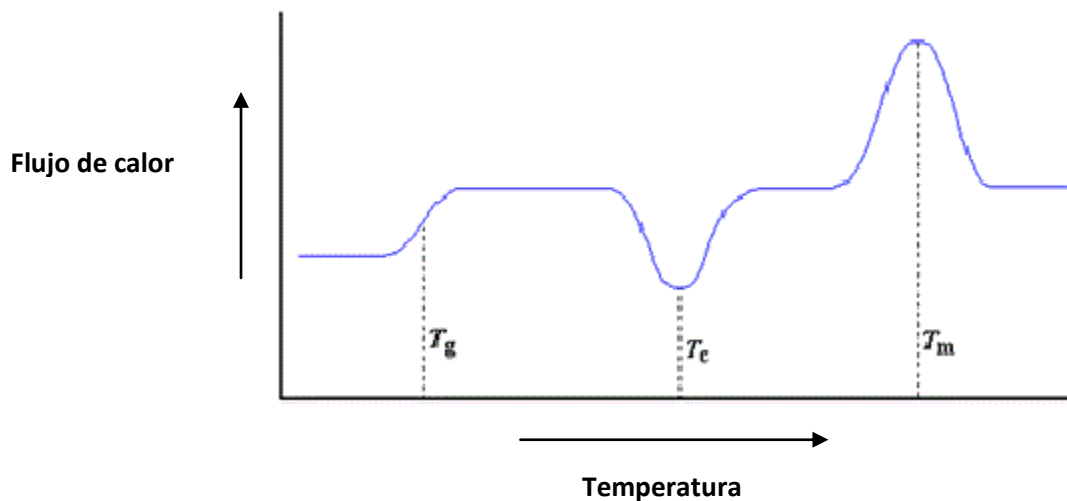
Un haz de electrones incide y explora la superficie de la muestra en sincronización con un haz en un tubo de rayos catódicos. Los electrones dispersados son usados para producir una señal que modula el rayo en el tubo de

rayo catódico-, produciendo una imagen con gran profundidad de campo y un aspecto casi tridimensional. La SEM es de empleo limitado en la morfología superficial que estudia, pero proporciona información útil sobre la topología superficial, con una resolución de aproximadamente  $100 \text{ \AA}$ . Las aplicaciones de SEM son en estudios de dispersión de pigmento en pinturas, fisuras, revestimientos, límites de fases en mezclas inmiscibles, estructura celular de polímeros y adhesivos <sup>(20)</sup>.

### 2.5.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termo-analítica que permite conocer diferentes características que hacen únicas a los polímeros como son su cristalinidad,  $C_p$ ,  $T_g$ ,  $T_m$  y  $T_c$  <sup>(21), (22)</sup>. Esta técnica consiste en calentar las muestras de estudio en un platillo a una velocidad de calentamiento constante (por lo general  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ) a la par que se calienta dicha muestra, se calienta otro platillo de referencia para poder medir la diferencia de calor <sup>(21), (22)</sup>.

Con los valores obtenidos, a través de la prueba térmica, se traza un gráfico de la diferencia de calor vs temperatura obteniendo, lo que se conoce como termograma.



**Figura 8.** Termograma obtenido por DCS.

El termograma muestra varias zonas características las cuales son:

Zona  $T_g$ : En esta zona el calor proporcionado permite al polímero superar la temperatura de transición vítrea, lo cual implica que las moléculas comiencen a tener movimiento <sup>(21), (22)</sup>.

Zona  $T_c$ : Una vez que las moléculas hayan alcanzado la energía suficiente para tener la mayor movilidad posible, estas pueden comenzar a ordenarse formando cristales. Debido a que los cristales son muy estables requieren poca energía, por lo que liberan energía provocando un pico en la curva. La temperatura alcanzada en donde se encuentra la cresta de esta curva es conocida como temperatura de cristalización <sup>(21), (22)</sup>.

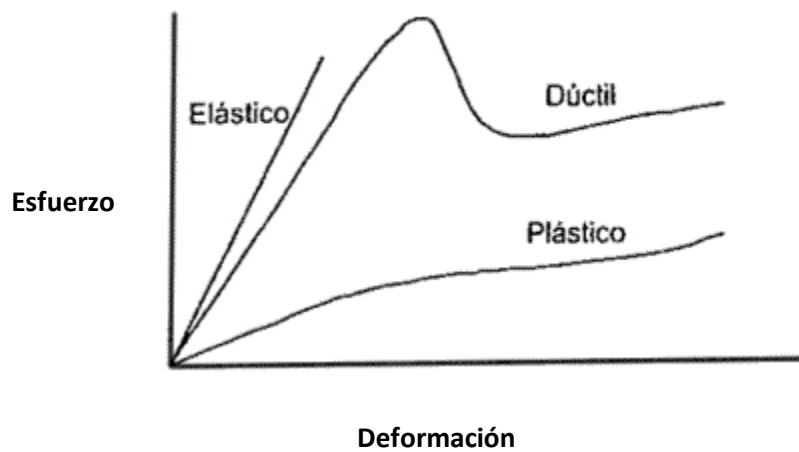
Zona  $T_m$ : Al seguir calentando el material, la energía suministrada es tal que rompe la estabilidad de los cristales comenzando a destruirlos hasta llegar a la fusión completa del material, lo que implica separar al máximo posibles las moléculas del polímero, es por esta razón que en la zona  $T_m$  se nota un aumento en el calor proporcionado a la muestra, debido que para lograr esta separación implica un gran suministro de energía. La temperatura donde se encuentra la cresta de esta curva se llama temperatura de fusión, o  $T_m$  <sup>(21), (22)</sup>.

## 2.6 Pruebas Mecánicas

Los polímeros usados de forma cotidiana son usados en diferentes condiciones, mientras que un polímero puede ser usado de forma repetitiva en condiciones de abrasión también se puede utilizar en condiciones de esfuerzos o cargas muy constantes o, en su defecto, muy súbita, entre otro tipo de condiciones de uso <sup>(22)</sup>. Debido a que el uso final que pueden tener los polímeros es sumamente variado, es importante conocer y predecir su comportamiento en diferentes condiciones de uso mecánico <sup>(23)</sup>.

### 2.6.1 Diagrama de Esfuerzo vs Deformación

El diagrama de esfuerzo vs deformación es la representación grafica del comportamiento que tiene un material al ser sometido a una deformación constante.



**Figura 9.** Diagrama Esfuerzo vs Deformación.

Donde el esfuerzo se define como:

$$\text{Esfuerzo} = \delta = F/A_0$$

F= Es la fuerza ejercida sobre el material

A<sub>0</sub>= Es el área transversal original previa a ser sometida a una fuerza.



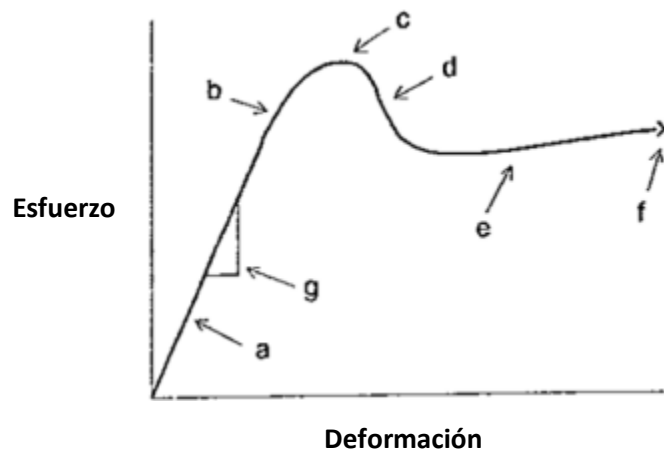
$$\text{La deformación} = \epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

$l_0$  = Longitud inicial de la probeta.

$l$  = Longitud final de la probeta.

Como se muestra en la *Figura 9* los materiales pueden tener diferentes comportamientos. El comportamiento elástico implica que al ser ejercida una fuerza sobre el material su conformación molecular comienza a cambiar, haciendo que los enlaces entre los átomos se deformen provocando a que el material se alargue, cuando esta fuerza se retira los enlaces regresan a su longitud original y por consiguiente el material regresa a su longitud previa al ejercer el esfuerzo <sup>(23)</sup>.

El comportamiento plástico implica que al ser retirada la fuerza, el material no regresa a su longitud original; mientras que el comportamiento dúctil (que es el que presenta la mayoría de los polímeros), significa la combinación entre elástico y plástico <sup>(23)</sup>.



**Figura 10. Grafico Esfuerzo vs Deformación para materiales dúctiles.**

En la *Figura 10* se señalan varios puntos dentro de los cuales se pueden ver diferentes comportamientos que tiene un material dúctil conforme aumenta el esfuerzo que se le ejerce al material <sup>(23)</sup>.

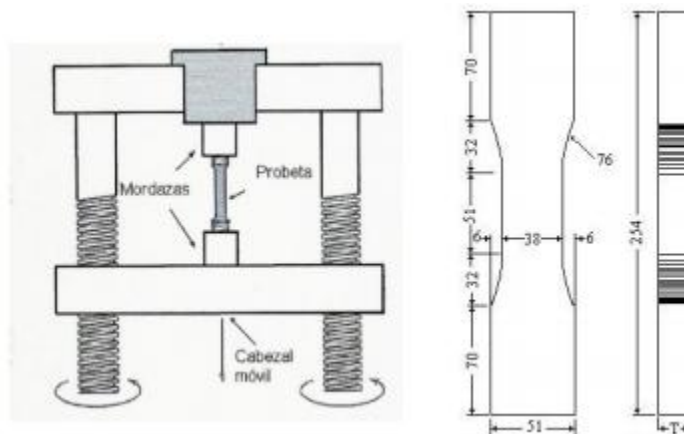
- Punto a- Zona de deformación elástica.
- Punto b- Punto de cedencia, en este punto, los enlaces moleculares comienzan a separarse de forma permanente de tal manera que al dejar de ejercer esfuerzo sobre el material, éste no regresa a su longitud original al 100 %.

- Punto c- Esfuerzo máximo, a partir de ese punto la deformación es completamente plástica y el material comienza a ceder.
- Punto d- Región de ablandamiento, en esta región, el material está cediendo.
- Punto e- Región de endurecimiento, el material comienza a generar microfracturas.
- Punto f- Punto de rotura o fractura, en este punto el material cede por completo y presenta fractura a nivel microscópico.
- Punto g- Módulo de elasticidad o módulo de Young, al tener el comportamiento elástico una tendencia lineal la pendiente de dicha línea recta es llamada módulo de Young, basado en la ley de Hooke, la cual expresa por la siguiente ecuación:

$$\text{Módulo de Elasticidad} = E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

El módulo de Young es un parámetro frecuentemente utilizado para la selección y caracterización de materiales poliméricos, los valores del módulo de Young sólo se pueden utilizar cuando se está trabajando en la zona elástica <sup>(23)</sup>.

Las pruebas de ASTM D638-08 consisten, básicamente, en someter una probeta de dimensiones estandarizadas a una deformación constante, midiendo el esfuerzo requerido <sup>(23)</sup>.



**Figura 11. Dimensiones para la probeta normalizada ASTM D638-08 y representación esquemática de la máquina de pruebas.**

Cabe mencionar que, dada la naturaleza semicristalina que presentan la mayoría de los polímeros su comportamiento plástico o elástico es sumamente

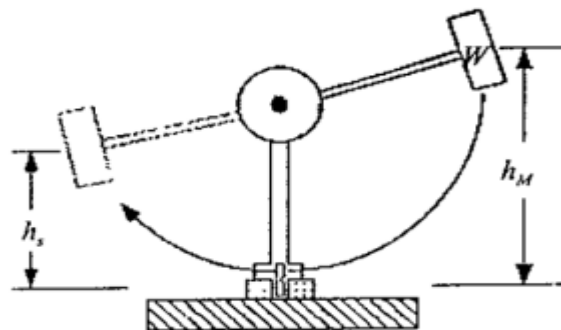
dependiente de la velocidad de deformación, por ejemplo si el polímero es deformado a una baja velocidad las cadenas comienzan a desenredarse poco a poco, favoreciendo así un comportamiento elástico del material, mientras que, si la deformación es a una alta velocidad las cadenas no podrán desenredarse poco a poco, por lo que abra una ruptura abrupta del material. Dada esta dependencia la norma indica que se pueden utilizar velocidades en un intervalo de 5 a 500 mm/min <sup>(23)</sup>.

## 2.6.2 Pruebas Izod de Resistencia al Impacto.

En esta prueba se determina la resistencia a la ruptura que tienen los materiales cuando se aplica una fuerza de forma puntual. Esta prueba es útil para poder realizar la caracterización de un polímero debido a que las resistencia al impacto está ligada a la composición, orientación y morfología por esa razón también es, utilizada como una prueba de control de calidad para detectar contaminación del material, degradación del material o incompatibilización <sup>(23)</sup>.

La prueba que normalmente se usa para determinar la resistencia al impacto es la prueba de impacto Izod ranurada y los parámetros que se utilizan para estandarizar esta prueba están indicados en la norma ASTM D256-08 <sup>(23)</sup>.

En las pruebas de Izod ranurada, se utiliza una probeta “ranurada”, la cual es impactada por un péndulo de masa y longitudes conocidas. Al hacer la medición, primero se mide el ángulo inicial y después se mide el ángulo final, después de ser impactada la probeta. <sup>(23)</sup>.



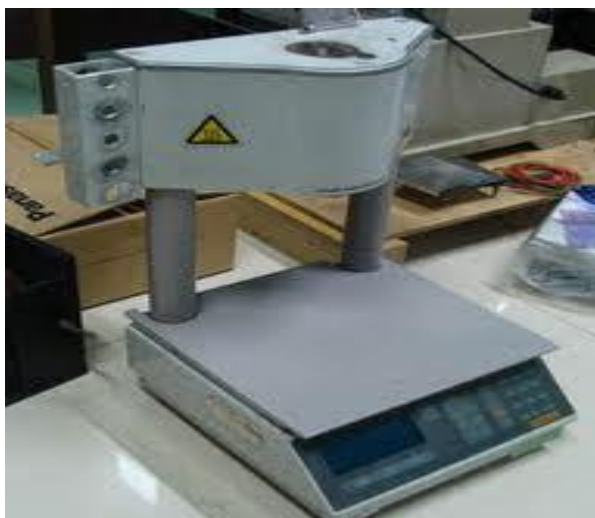
**Figura 12.**Máquina para pruebas de impacto Charpy Izod.

Las pruebas Izod ranurada, básicamente, determina un cambio de la energía potencial entre el péndulo sin impactar la probeta y el péndulo al haber ejercido una fuerza sobre la ranura de la probeta <sup>(23)</sup>.

## 2.7 Índice de Fluidez

Se utiliza como un método de control de calidad, así como una medida indirecta del peso molecular de las resinas termoplásticas. La determinación del índice de fluidez (MFI por sus siglas en inglés) se realiza obligando al polímero fundido a pasar a través de un orificio (1mm de diámetro y 10 mm de longitud), después de un tiempo de precalentamiento, a una temperatura específica para cada polímero) y con una carga determinada de acuerdo a la norma utilizada. El análisis es realizado de acuerdo a la norma ASTM D1238-10.

Una resina con un MFI alto tendrá un peso molecular bajo y, por tanto, las propiedades mecánicas del producto obtenido serán pobres (impacto y tracción). Sin embargo, los materiales con un MFI excesivamente bajo no son adecuados para moldeo por inyección, presentan viscosidades altas, lo que dificulta los procesos de sinterización y densificación, además requieren tiempos de ciclos muy largos, aunque son excelentes para los procesos de producción de perfiles y tubería por extrusión. El MFI guarda una relación inversa con el peso molecular <sup>(24)</sup>.



**Figura 13.**Equipo medidor de índice de fluidez. Modelo 4000.

## 2.8 Ultrasonido

Hoy en día, la rápida difusión de los materiales poliméricos en nuevos mercados requiere no sólo la innovación en nuevos procesos tecnológicos, sino también la mejora de las tecnologías existentes de procesamiento de polímeros, lo que les permite ampliar a nuevos campos de aplicación.

La extrusión es el método más ampliamente utilizado en la transformación de polímeros, esta operación es determinante en la productividad y la calidad del producto. Sin embargo, la resistencia al flujo a lo largo del extrusor es un impedimento, por lo que el desarrollo de nuevos métodos como la aplicación de ultrasonido se está llevando a cabo para reducir esta resistencia y la viscosidad del polímero para hacer más eficiente el proceso <sup>(25)</sup>.

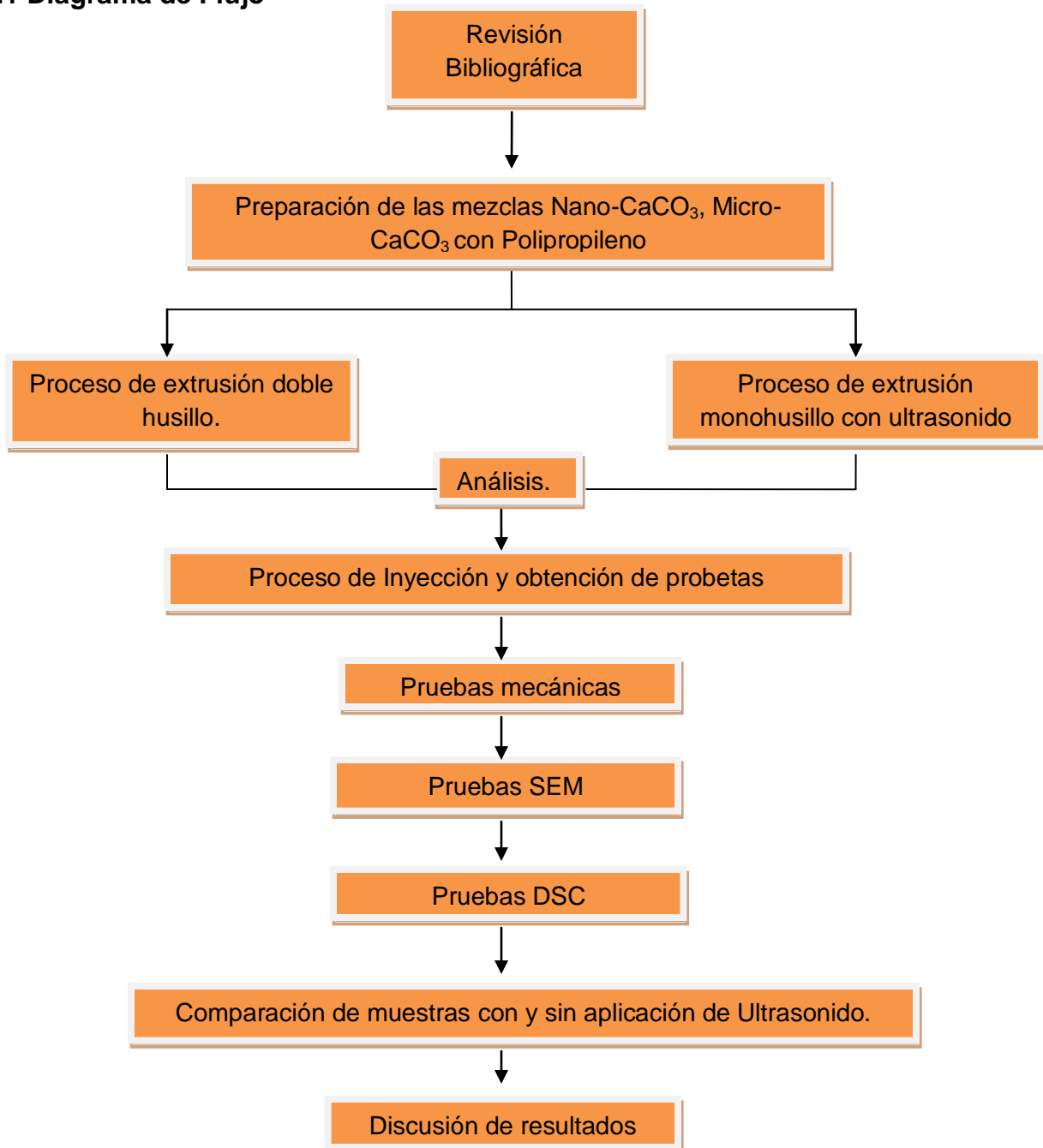
Por otro lado, los polímeros sufren degradación cuando se someten a irradiación de ultrasonido de alta intensidad. La ruptura de los enlaces químicos es debido a la cavitación en el medio. La cavitación es la formación, crecimiento y colapso de burbujas irradiadas que se forman, liberando ondas de choque de hasta 1000 bar de presión. El colapso de las burbujas produce enormes cantidades de calor a partir de la conversión de la energía cinética del movimiento de líquido <sup>(25)</sup>. Esto conduce a fuerzas de cizallamiento de magnitud suficiente que puede causar la ruptura de los enlaces. Las ondas de sonido no interactúan directamente con el polímero sino que actúan en el disolvente provocando el crecimiento y colapso rápido del micro burbujas resultantes en gradiente de cizallamiento alto <sup>(26)</sup>.

Con el PP y mediante la aplicación de ultrasonido la presión en la boquilla y la viscosidad aparente pueden ser disminuidas de forma evidente. El ultrasonido tiene efectos físicos y químicos en el polímero fundido. A medida que aumenta la intensidad de ultrasonido el peso molecular del PP se reduce, la orientación de las moléculas de PP a lo largo de la dirección del flujo se reduce (en estado fundido) y la cristalinidad de las muestras de PP (en estado sólido) se reduce también <sup>(27)</sup>.

## CAPÍTULO 3-DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las características de los materiales, técnicas y equipos que fueron empleados para obtener PP-nano-CaCO<sub>3</sub> y PP-micro-CaCO<sub>3</sub> así como los instrumentos de medición empleados para la determinación de propiedades y parámetros requeridos para la caracterización de los nanocompuestos.

### 3.1 Diagrama de Flujo



### 3.2 Materiales

- **Nano-Carbonato de Calcio (Saco 1).** Nano carbonato de calcio precipitado marca SHENGKE-501A. Tiene una estrecha distribución de tamaño de partícula y está recubierto con un ácido graso. Es ampliamente utilizado como un relleno funcional para plásticos. Presenta excelente compatibilidad con resinas de matriz de polímero y proporciona un alto brillo y excelente acabado superficial. Se puede mejorar la rigidez, resistencia al calor, resistencia al impacto y resistencia a la tracción de los productos. La apariencia es de polvo blanco, tipo cristal cubico, con tamaño medio de partículas de 60-90(nm) y gravedad específica 2.55 (g/cm<sup>3</sup>), con un pH 8.5-10.5.
- **Nano-Carbonato de calcio (Saco 2).** Nano carbonato de calcio precipitado marca SHENGKE-530. Es un carbonato de calcio precipitado ultrafino que tiene una estrecha distribución de tamaño de partícula. La superficie está recubierta con un ácido graso y tiene buena compatibilidad con resinas de matriz de polímero que proporciona una excelente dispersión cuando se combinan con polímeros. Puede mejorar las propiedades físicas de los compuestos de plástico, tales como rigidez, resistencia al calor y el impacto. Apariencia de polvo blanco, tipo de cristal cubico, tamaño medio de las partículas de 40-80(nm), gravedad específica 2.5 (g/cm<sup>3</sup>) y un valor de pH 8.5-10.5.
- **Micro-Carbonato de Calcio.** Recubierto con ácido esteárico marca OMYACARB 2T CG. Tiene una blancura de 92.9%, densidad 2.93 g / ml, un tamaño promedio de partícula 2-3 micras, punto de ebullición de 2850°C y una humedad de 0.1-0.2 %.
- **Polipropileno.** (homopolímero), polímero termoplástico, parcialmente cristalino, con una densidad de 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.3 Equipos

- Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio, longitud del husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm; barril de diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
- Extrusor, marca Haake Rheocord Rheometer monohusillo con diámetro de tornillo de 30 mm, potencia de motor de 1.5 HP; control de velocidad variable, control de temperatura de 4 zonas, L/d 24:1 mm.
- Cabezal mezclador estático compuesto por un cono interno y un cilindro externo, que al ser unidos forman un sistema compuesto por zonas de compresión y elongación. El sistema está provisto de 6 elementos piezoeléctricos de 50 W para la generación de ultrasonido.
- Generador de ultrasonido, marca TECSON, de máxima potencia de salida de 1200 W.
- Molino de cuchillas de baja velocidad marca “Colortronic” modelo M82L.
- Máquina de moldeo por inyección de la marca “MANNESMAN DEMAG” modelo ERGOTECH 50200 compact, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.
- Máquina de pruebas universales INSTRON, modelo 1125.
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) JEOL JSM- 7600F. Proporciona aumentos desde 25 hasta 1, 000,000X (impresos como una micrografía de 120 mm x 90 mm) con 1 nm (15 kV) de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras.
- Evaporador al vacío FINE COAT (ION SPUTTER JFC 100).
- Calorímetro diferencial de barrido, de la marca Dupont instruments modelo 910DSC.
- Medidor de índice de fluidez de la marca Dynisco, modelo 4001.



### 3.4 Procesamiento Micro-CaCO<sub>3</sub>, Nano-CaCO<sub>3</sub> con Polipropileno

En el presente trabajo se mezclaron PP/CaCO<sub>3</sub> a diferentes concentraciones. Para comparar de las mezclas procesadas sin y con ultrasonido.

Mezclas PP/CaCO<sub>3</sub> procesadas en el Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo.

N° Mezcla	PP	Nano-CaCO <sub>3</sub> (Saco 1)
1	600 g	0
2	600 g	5 phr
3	600 g	10 phr
4	600 g	20 phr
5	600 g	30 phr
6	600 g	40 phr
7	600 g	50 phr

N° Mezcla	PP	Nano-CaCO <sub>3</sub> (Saco 2)
2	600 g	5 phr
3	600 g	10 phr
4	600 g	20 phr
5	600 g	30 phr
6	600 g	40 phr
7	600 g	50 phr

N° Mezcla	PP	Micro-CaCO <sub>3</sub>
2	600 g	5phr
3	600 g	10phr
4	600 g	20phr
5	600 g	30phr
6	600 g	40phr
7	600 g	50phr

Parámetros de procesamiento:

- Velocidad: 50 RPM
- Temperatura de resistencia 1: 180°C
- Temperatura de resistencia 2: 200°C
- Temperatura de resistencia 3: 220°C
- Temperatura de cabezal: 220°C

- Tolva: 50 RPM

Nota:

La velocidad y la presión siempre fueron constantes aún con el incremento de carga de CaCO<sub>3</sub>. Antes de ingresar las mezclas a la tolva se deben agitar e ir vertiendo poco apoco. Entre más carga las muestras presentaban mayor porosidad.

Las muestras son molidas y posteriormente secadas a 220°C.

Secas y molidas son inyectadas con las siguientes condiciones:

- Temperatura de alimentación: 215°C
- Temperatura de compresión: 220°C
- Temperatura de dosificador: 225°C
- Temperatura de dado: 230°C
- Tiempo de inyección: 2.70(s)
- Presión de inyección: 14993(psi)
- Velocidad de inyección: 30(cm<sup>3</sup>/s)
- Tiempo de enfriamiento: 15(s)
- RPM: 60

Nota:

- La presión de inyección depende de la cargas de cada muestras (14892 – 15051 psi).



**Figura 14.** Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio.

Mezclas PP/CaCO<sub>3</sub> procesadas en el Extrusor monohusillo. Haake Rheocord. Modelo EU-3V. No. Serie. 81021-3 phase. El sistema está provisto de 6 elementos piezoeléctricos de 50 W para la generación de ultrasonido.

<b>N° Mezcla</b>	<b>PP</b>	<b>Nano-CaCO<sub>3</sub> (Saco)</b>
1	600 g	0
2	600 g	5 phr
3	600 g	10 phr
4	600 g	20 phr
5	600 g	30 phr
6	600 g	40 phr

<b>N° Mezcla</b>	<b>PP</b>	<b>Nano-CaCO<sub>3</sub> (Saco 2)</b>
2	600 g	5 phr
3	600 g	10 phr
4	600 g	20 phr
5	600 g	30 phr
6	600 g	40 phr
7	600 g	50 phr

<b>N° Mezcla</b>	<b>PP</b>	<b>Micro-CaCO<sub>3</sub> (Micro)</b>
2	600 g	5 phr
3	600 g	10 phr
4	600 g	20 phr
5	600 g	30 phr
6	600 g	40 phr

Las mezclas se hacen pasar por el extrusor monohusillo para tener una mezcla constante el cual opera a:

- Velocidad: 30 RPM (máx.)
- Temperatura de resistencia 1: 250°C
- Temperatura de resistencia 2: 260°C
- Temperatura de resistencia 3: 270°C
- Temperatura de cañón: 270°C
- Frecuencia: 40 kHz
- Amplitud: 100 volts

Notas:

- Hubo paro continuo en el extrusor monohusillo, por el exceso de  $\text{CaCO}_3$  en las mezclas de 50 phr.

Molidas las muestras pasan al proceso de inyección con las siguientes condiciones:

- Temperatura de alimentación:  $215^\circ\text{C}$
- Temperatura de compresión:  $220^\circ\text{C}$
- Temperatura de dosificador:  $225^\circ\text{C}$
- Temperatura de dado:  $225^\circ\text{C}$
- Tiempo de inyección: 2.70(s)
- Presión de inyección: 14993(psi)
- Velocidad de inyección:  $30(\text{cm}^3/\text{s})$
- Tiempo de enfriamiento: 15(s)
- rpm: 60

Diseño Experimental:

- La primer parte del experimento consistió en variar la concentración de nano- $\text{CaCO}_3$  y micro- $\text{CaCO}_3$  en el polipropileno.
- Las diferentes mezclas de nano y micro con polipropileno se produjeron en el extrusor monohusillo y doblehusillo.
- Con base al análisis de pruebas mecánicas se seleccionó aquellas que presentaron mejoría en sus propiedades.
- A todas las muestras obtenidas Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y de microscopia electrónica de barrido (SEM).

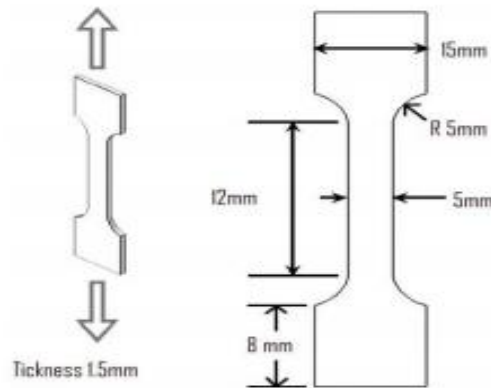


**Figura 15.** El extrusor marca Haake Rheocord Rheometer monohusillo tiene un cabezal con 6 piezoeléctricos que realizan una conversión de corriente alterna a ondas mecánicas, la cual proviene de un generador de onda cuadrada en el cual se pueden controlar la amplitud y la frecuencia de onda..

### 3.5 Caracterización de las Mezclas

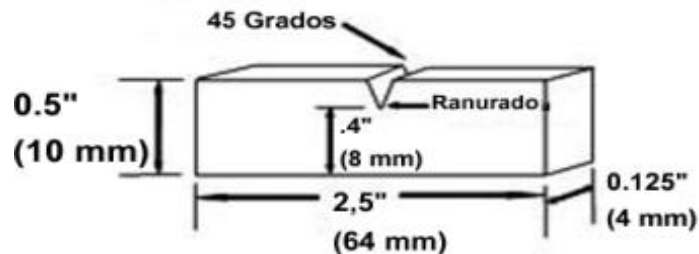
#### Pruebas Mecánicas

Las probetas que se obtuvieron fueron sometidas a caracterización en el equipo INSTRON modelo 1125 para la determinación de las propiedades mecánicas (Resistencia a Tensión, Deformación a Tensión, Deformación a la Fractura, Modulo de Young, Resistencia a Fractura y Tenacidad) de acuerdo a la norma ASTM D 1708-96. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una velocidad de deformación de 50 mm/min. Se analizaron cinco especímenes por muestra para obtener un valor promedio.



**Figura 16.** Dimensiones de la probeta.

Las pruebas de resistencia al impacto se realizó según la norma ASTM D256-97. Las dimensiones de la probeta se muestran en la *figura 17*.



**Figura 17.** Dimensiones de probeta normalizada ASTM D256-08.

### 3.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido permitió observar la morfología y también la dispersión de las partículas  $\text{CaCO}_3$ . Es necesario preparar las muestras para poder observarlas en el microscopio.

Se cortan pequeños trozos de las probetas a las cuales se les efectuó fractura y se colocan en porta muestras, utilizando como adhesivo una cinta conductora de carbono. Antes de la caracterización por FE-SEM se toman las muestras de  $\text{CaCO}_3/\text{PP}$  y se recubren con oro en un evaporador al vacío FINE COAT (ION SPUTTER JFC 100).

El SEM tiene una gran profundidad de campo, y permitirá un gran enfoque en las muestras, produciendo imágenes de alta resolución, lo que permitirá determinar la dispersión de las partículas.



**Figura 18.** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7600F



**Figura 19.** Evaporador al vacío JFC-1100 JEOL, las muestras de PP/CaCO<sub>3</sub> se están recubriendo de oro para realizar SEM.

## CAPITULO 4-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Pruebas Mecánicas

Para determinar los efectos que tienen el ultrasonido en las propiedades mecánicas y la dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero, se llevaron a cabo mezclas de PP-nanoCaCO<sub>3</sub> y PP-microCaCO<sub>3</sub> a diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub>, en un extrusor doble husillo y en un extrusor monohusillo, éste último adaptado con un cabezal que produce esfuerzos extensionales y que está provisto de elementos piezoeléctricos para generar ondas ultrasónicas. En la *Tabla 1* se muestran los resultados obtenidos de la extrusión con doble husillo.

	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m
PP extrudido	27.0	14.2	717	18.2	89	13	1002
2 saco1, 5 phr nano	26.5	13.1	773	19.0	131	26	624
3 saco1, 10 phr nano	26.7	11.2	815	19.6	141	30	702
4 saco1, 20 phr nano	24.9	9.4	865	18.4	76	16	501
5 saco1, 30 phr nano	24.0	7.7	943	18.8	60	12	358
6 saco1, 40 phr nano	23.9	6.5	1005	18.6	73	15	259
7 saco1, 50 phr nano	25.8	5.5	1225	19.6	51	12	180
2 saco2, 5 phr nano	24.6	12.8	714	19.2	174	34	931
3 saco2, 10 phr nano	26.2	11.4	806	18.7	114	24	620
4 saco2, 20 phr nano	25.2	9.6	853	20.5	112	30	473
5 saco2, 30 phr nano	24.0	8.5	876	20.0	219	44	395
6 saco2, 40 phr nano	23.3	8.2	915	17.3	77	15	247
7 saco2, 50 phr nano	24.2	6.2	1042	21.3	80	16	195
2 micro,5 phr	26.7	13.3	765	17.7	90	19	1173
3 micro,10 phr	25.7	13.2	796	20.0	172	36	1049
4 micro,20 phr	23.5	12.2	832	19.0	168	33	1009
5 micro,30 phr	24.9	9.7	1039	20.2	128	27	1100
6 micro,40 phr	20.4	11.8	829	17.3	35	6	277
7 micro,50 phr	21.4	10	950	20.0	17	3	356

**Tabla 1. Propiedades mecánicas a tensión. Extrusor doble husillo.**



Donde, por ejemplo 2 saco 1, 5 phr nano significa muestra 2 con carbonato del saco 1 y con una concentración de nano-carbonato de 5 phr.

En la *Tabla 2* se muestran los resultados obtenidos de la extrusión de monohusillo con ultrasonido.

	Resistencia a tensión MPa	Deformación tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m
PP extrudido	29.4	16.7	712	22	314	76	1059
2 saco1, 5 phr nano	24.9	16.5	649	8.8	579	108	169
3 saco1, 10 phr nano	24	15.4	695	19.3	699	137	233
4 saco1, 20 phr nano	22.7	12.6	751	17.7	328	58	140
5 saco1, 30 phr nano	21.8	9.9	811	16.3	19	4	93
6 saco1, 40 phr nano	19.8	6.2	841	19.8	6	1	62
2 saco2, 5 phr nano	24	15.7	670	23.6	734	147	154
3 saco2, 10 phr nano	23	15.5	661	20.7	693	126	114
4 saco2, 20 phr nano	22.5	12.2	772	16.4	150	27	64
5 saco2, 30 phr nano	22.2	9.6	848	12.8	34	7	92
6 saco2, 40 phr nano	20.7	6.8	881	20.7	7	1	126
7 saco2, 50 phr nano	19.3	4.7	948	19.3	5	1	65
2 micro,5 phr	25.4	16.5	686	24.4	742	154	190
3 micro,10 phr	24.6	15.9	729	21.1	779	157	287
4 micro,20 phr	22.7	11.7	795	13.1	520	91	275
5 micro,30 phr	23.8	13.8	707	18.3	492	94	134
6 micro, 40 phr	23.2	11.6	874	16.7	265	50	262

**Tabla 2. Propiedades mecánicas a tensión. Extrusor monohusillo-ultrasonido.**

Las *Figuras 20 a 31* muestran el desempeño de las mezclas con y sin ultrasonido durante las pruebas mecánicas.

Las mezclas de 50 phr para nano-CaCO<sub>3</sub> (saco 1) y micro-CaCO<sub>3</sub> no fueron procesadas por el paro continuo del extrusor monohusillo

#### 4.1.1 Módulo de Young (MPa)

El módulo de Young tiene un comportamiento que aumenta en función de la concentración de  $\text{CaCO}_3$ , los módulos elásticos de las mezclas PP/ $\text{CaCO}_3$  con ultrasonido de las Figuras 20, 21 y 22 son menores que las mezclas sin ultrasonido. El valor del módulo elástico entre mezclas con y sin ultrasonido varía entre 15-20 %.

Los materiales producidos por extrusión monohusillo (Tabla 2) son menos rígidos que los obtenidos con doble husillo (Tabla 1), probablemente por el desenmarañamiento de las cadenas moleculares por el efecto de las ondas de choque producidas por el ultrasonido, que generan cavitación y flujos de alto corte.

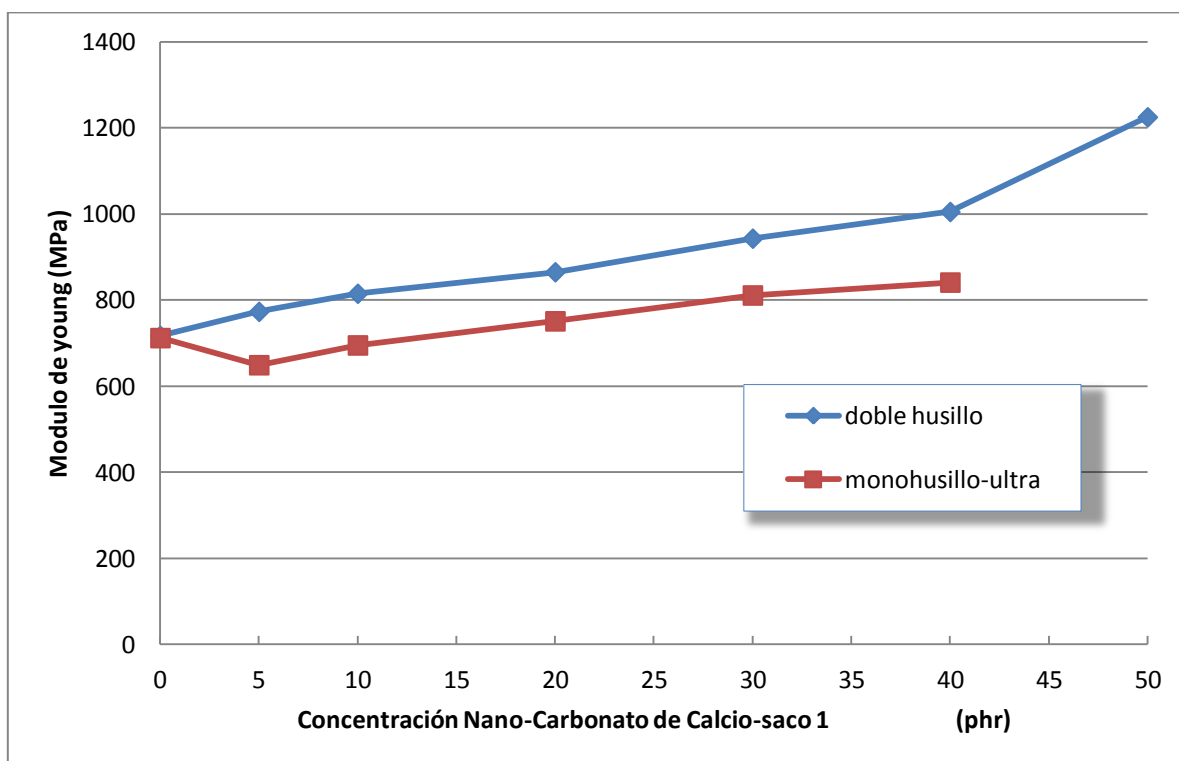
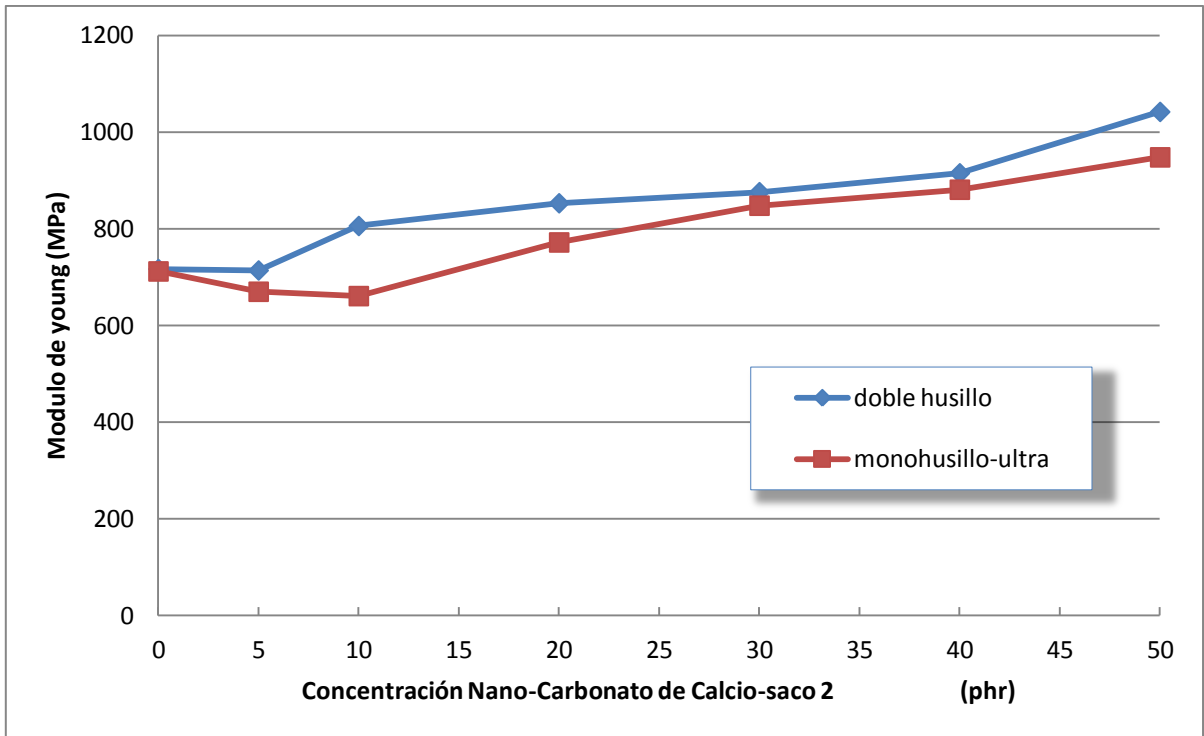
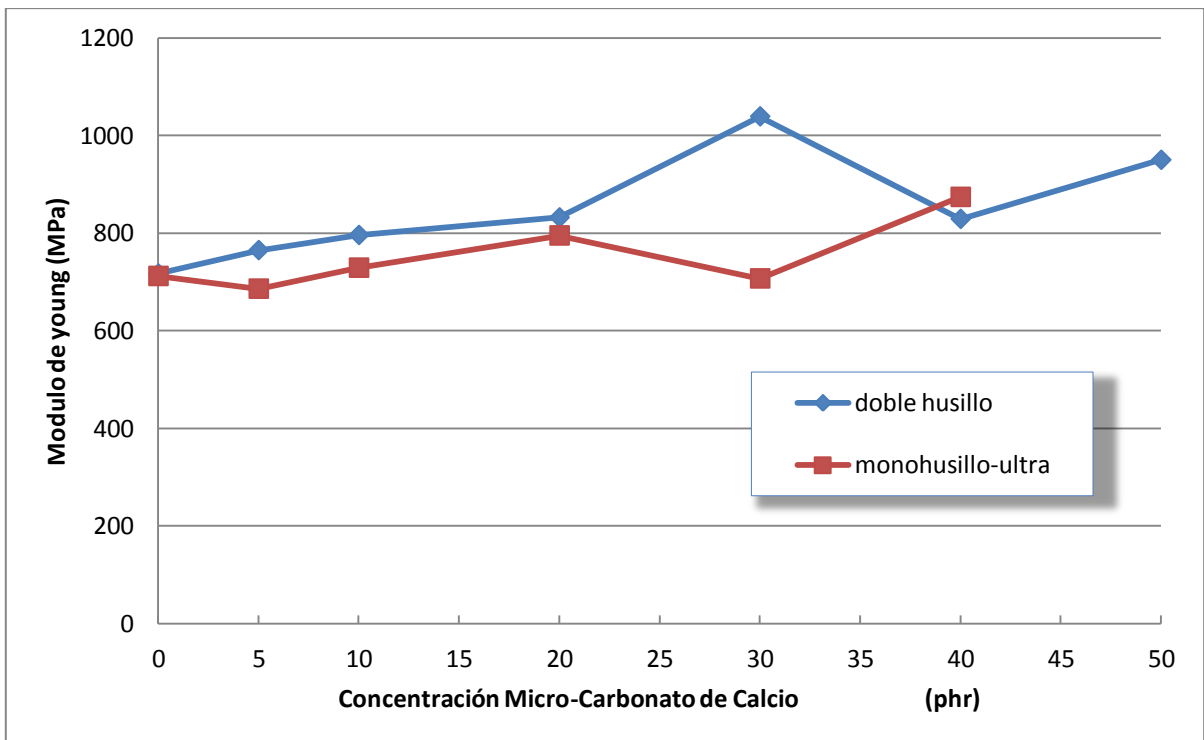


Figura 20. Módulo de Young (MPa) de la mezcla PP/ $\text{CaCO}_3$  (Saco 1)



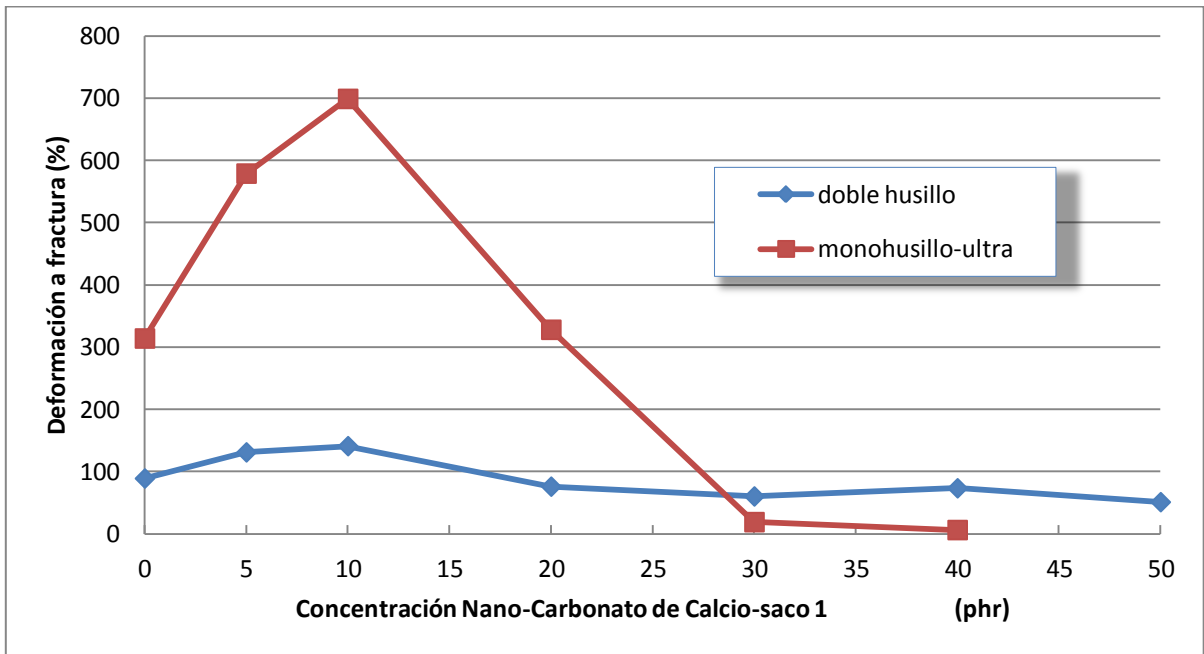
**Figura 21. Módulo de Young (MPa) de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Saco 2)**



**Figura 22. Modulo de Young (MPa) de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Micro)**

#### 4.1.2 Deformación a Fractura (%)

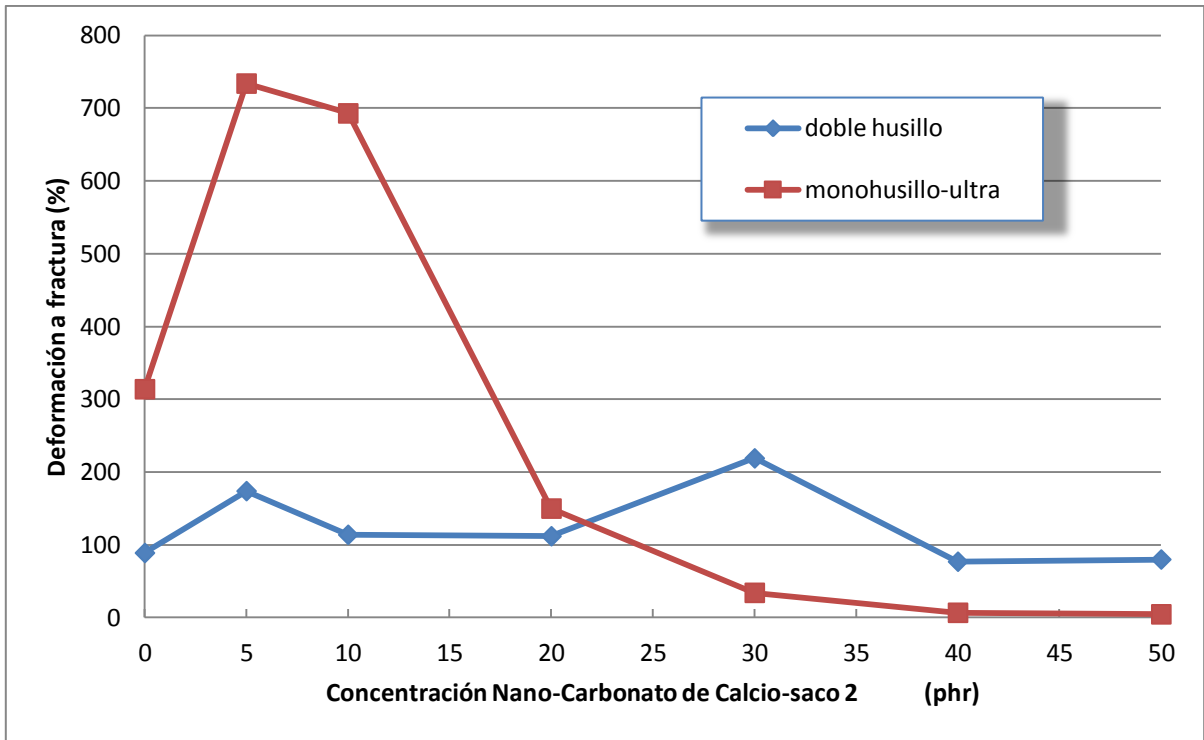
El comportamiento que presentan los tres diferentes tipos de carbonatos (saco-1, saco-2 y micro) en las Figuras 23, 24 y 25 con la aplicación de ultrasonido mejoran los valores de deformación a partir del PP puro. Al aumentar la concentración del  $\text{CaCO}_3$  la deformación tiende a disminuir, como se muestra, por declinación de la propiedad a partir de 10 phr, en las tres Figuras.



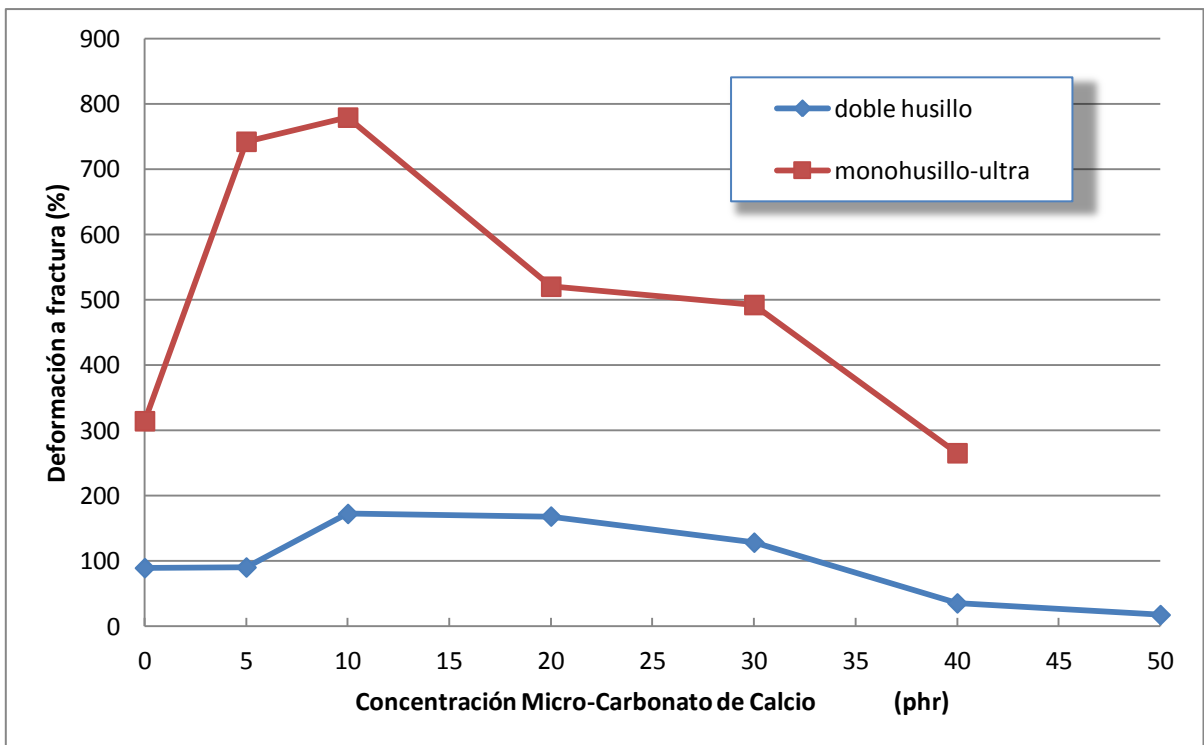
**Figura 23. Deformación a Fractura (MPa) de la mezcla PP/ $\text{CaCO}_3$  (Saco 1)**

Es interesante hacer notar que el carbonato con menor tamaño de partícula (saco 2) presenta los valores más altos, ver Figura 24, a una concentración de 5 phr y que se intersecta con los valores determinados para el proceso con doble husillo en los 20 phr. El nano-carbonato con mayor tamaño de partícula (saco 1) se intersecta con los del doble husillo hasta los 30 phr. Por otro lado, el carbonato micrométrico procesado con monohusillo presenta, para todas las concentraciones del experimento siempre valores superiores a los obtenidos por el proceso de doble husillo.

Aquí, al parecer, el efecto del tamaño de partícula que también tiene una consecuencia importante en la conducta a la deformación a fractura, a menor tamaño de partícula se alcanza rápidamente el umbral de percolación de la mezcla.



**Figura 24. Deformación a Fractura (MPa) de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Saco 2)**



**Figura 25. Deformación a Fractura (MPa) de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Micro)**

### 4.1.3 Tenacidad (MPa)

Con la aplicación de ultrasonido, a concentraciones bajas de  $\text{CaCO}_3$ , la tenacidad tiende a aumentar hasta en un 80%, como se muestra en las Figuras 26, 27 y 28.

Siendo la tenacidad la capacidad de absorción de esfuerzos hasta la fractura del material, área bajo la curva en una gráfica de esfuerzo vs deformación, es importante resaltar que el proceso con monohusillo-ultrasonido presenta, por mucho, mejores valores que el proceso con doble husillo a concentraciones bajas de carga (hasta 15 phr), para las tres clases de carbonato.

También, hay que destacar el efecto del ultrasonido para el polímero sin cargas, ya que se incrementa el valor de la tenacidad de 16 a 78 MPa, es decir el polímero por sí sólo puede soportar ahora más esfuerzos antes de fracturarse.

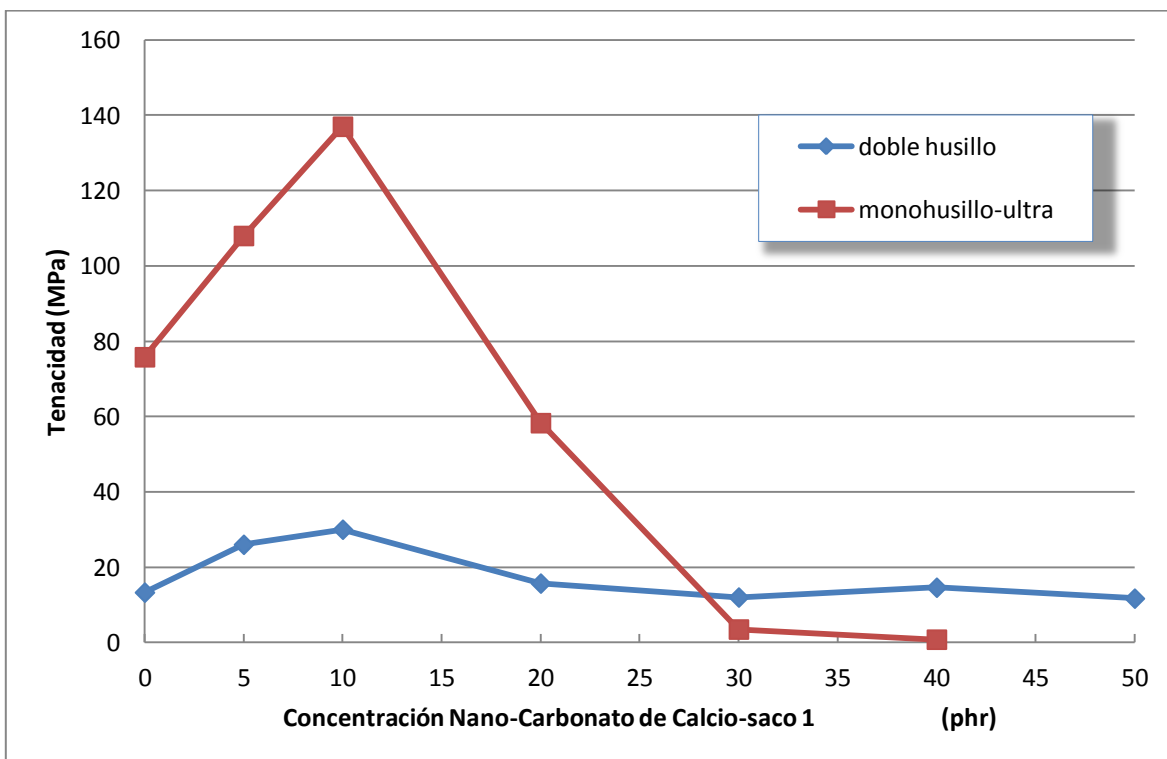
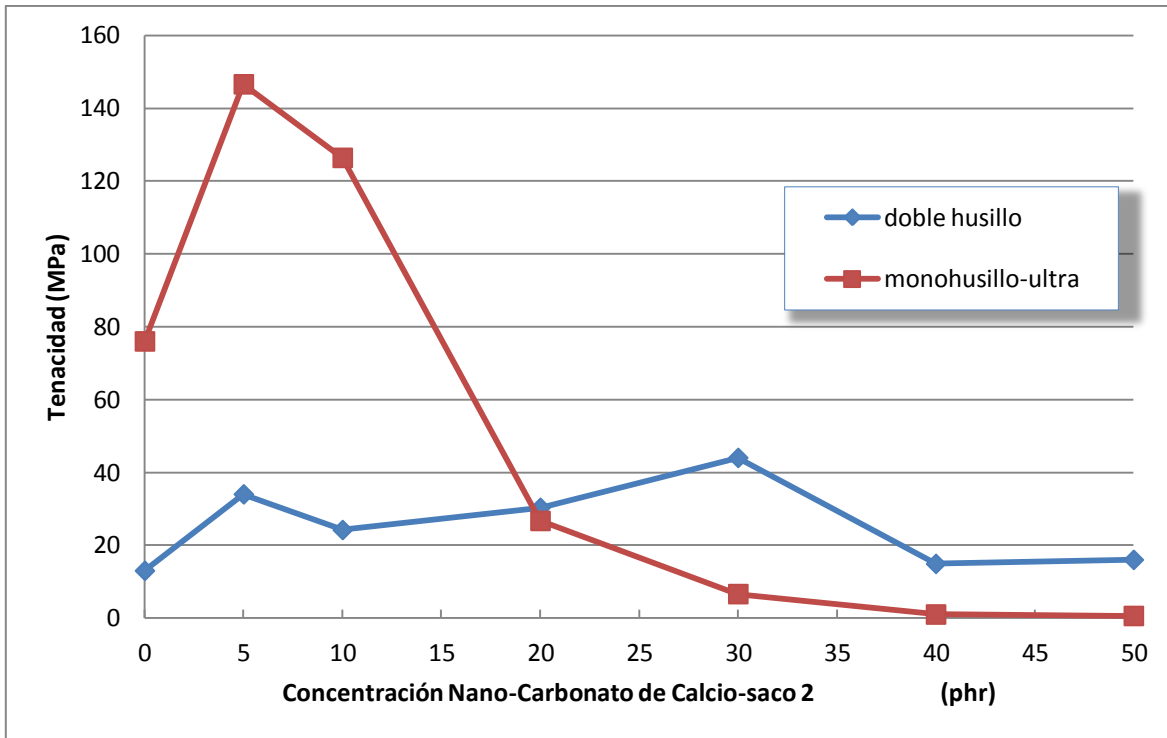
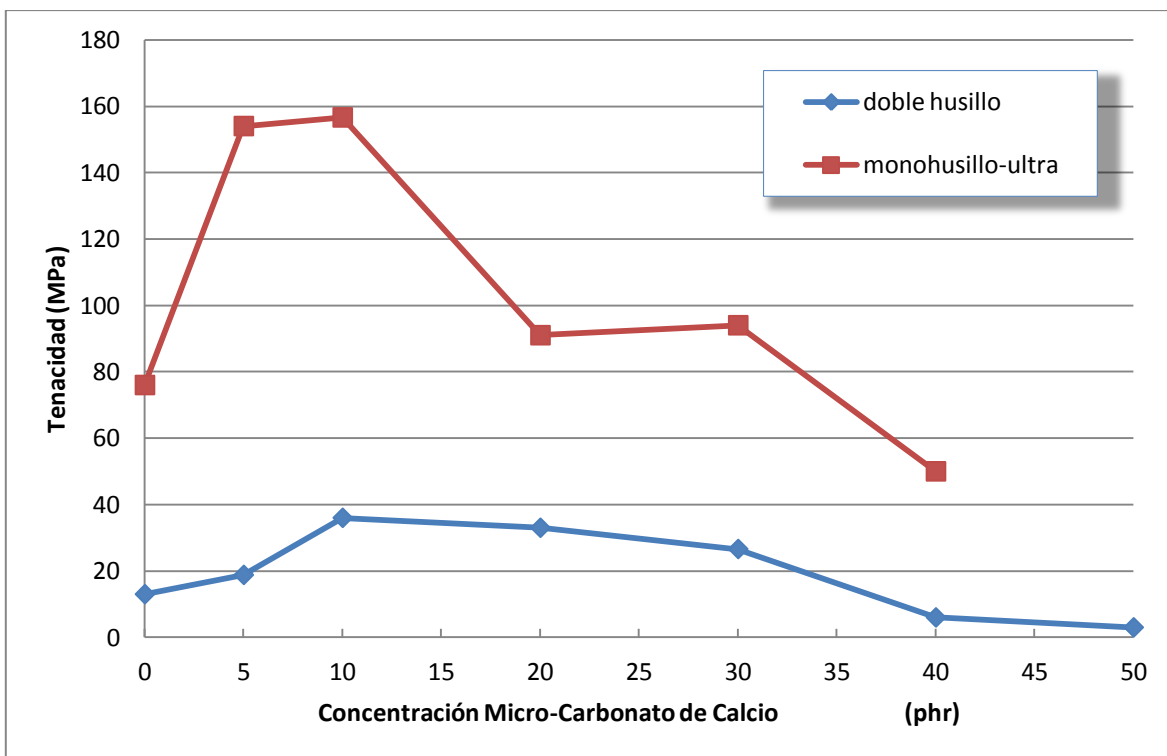


Figura 26. Tenacidad (MPa) de la mezcla PP/ $\text{CaCO}_3$  (Saco 1)



**Figura 27. Tenacidad (MPa) de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Saco 2)**



**Figura 28. Tenacidad (MPa) de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Micro)**

#### 4.1.4 Impacto Izod Ranurado (J/m)

En las Figuras 29, 30, 31 se observa que la resistencia al impacto de las mezclas es menor respecto al PP puro, y que el procesamiento con doble husillo produce mejores resultados que el de monohusillo-ultrasonido, en todo el rango de concentraciones de carbonato de calcio, tanto nano como micro.

Por los resultados, a la concentración de 5 phr, por el proceso de monohusillo-ultrasonido, ya se ha alcanzado la distancia crítica entre partículas donde la propagación de la grieta, por el efecto del impacto del martillo, se lleva a cabo fácilmente. Las Figuras 29 y 30 muestran que el diferente tamaño de partícula entre los nano-carbonatos no influye de manera importante en la propiedad. Sin embargo, en la Figura 31 se presenta una estabilidad en la propiedad hasta 30 phr de micro-carbonato cuando se procesa la mezcla con doble husillo. Se intuye que en este sistema con menor dispersión la distancia crítica entre partículas se alcanza más allá de los 30 phr.

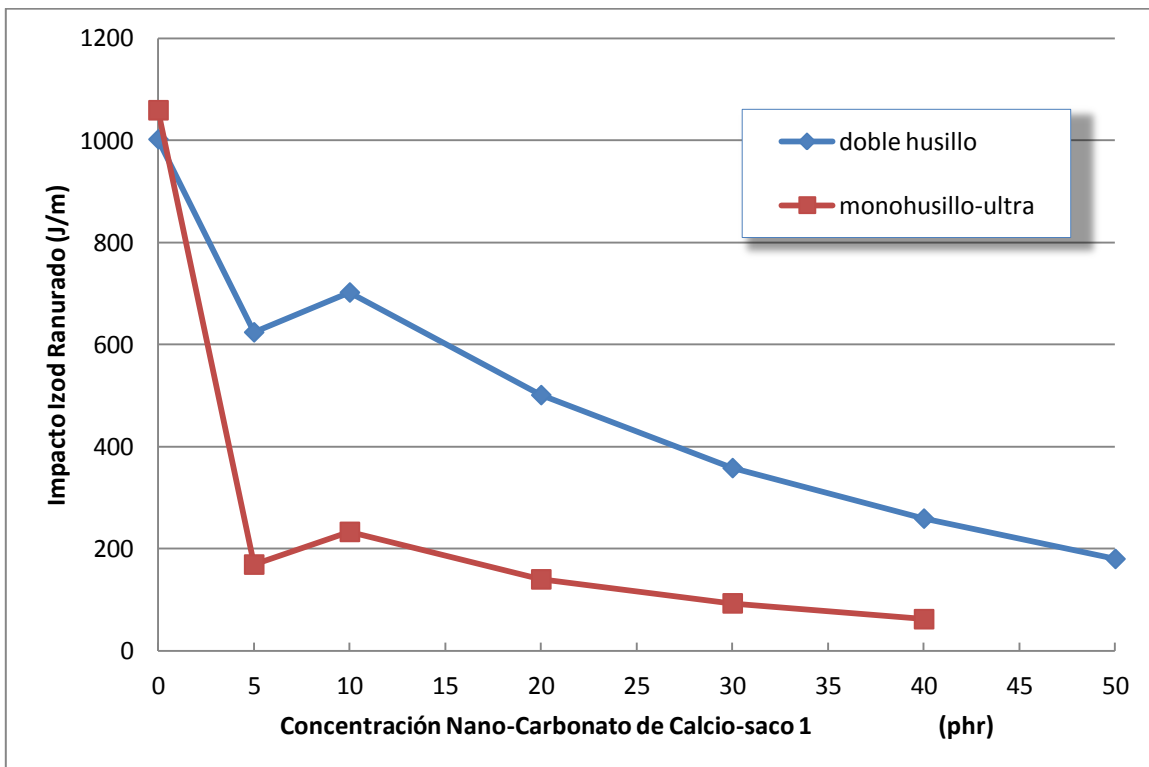


Figura 29. Impacto Izod Ranurado J/m de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Saco 1)



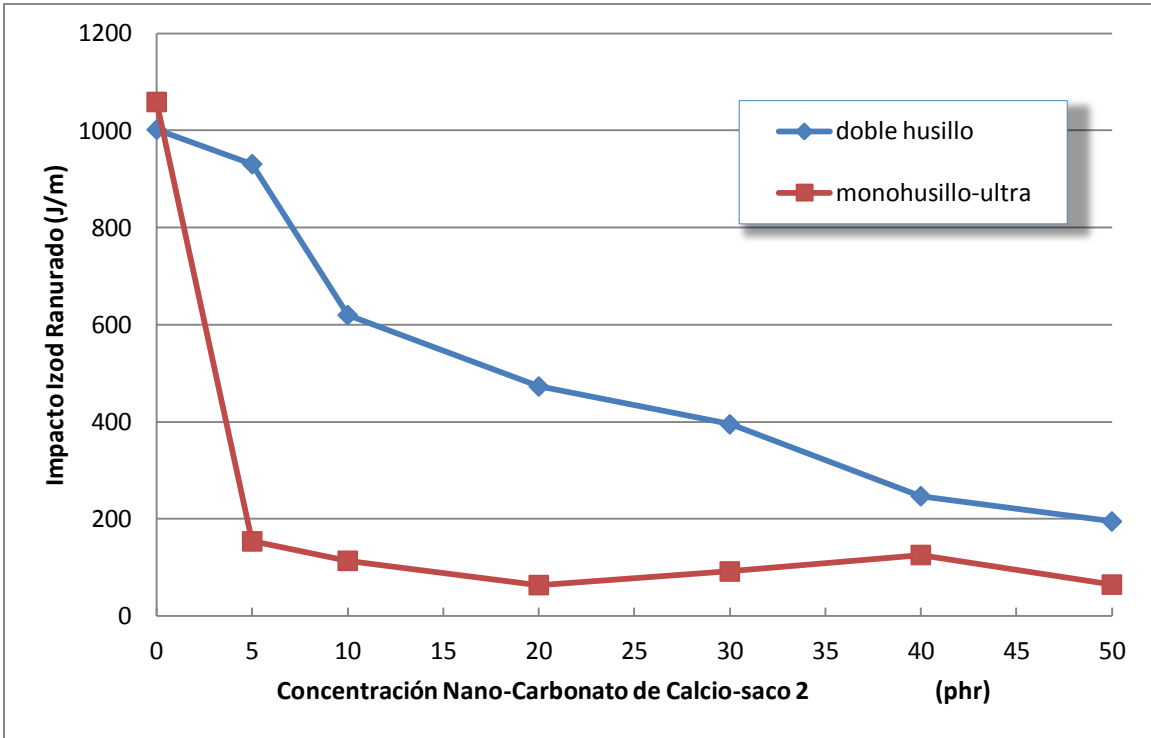


Figura 30. Impacto Izod Ranurado J/m de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Saco 2)

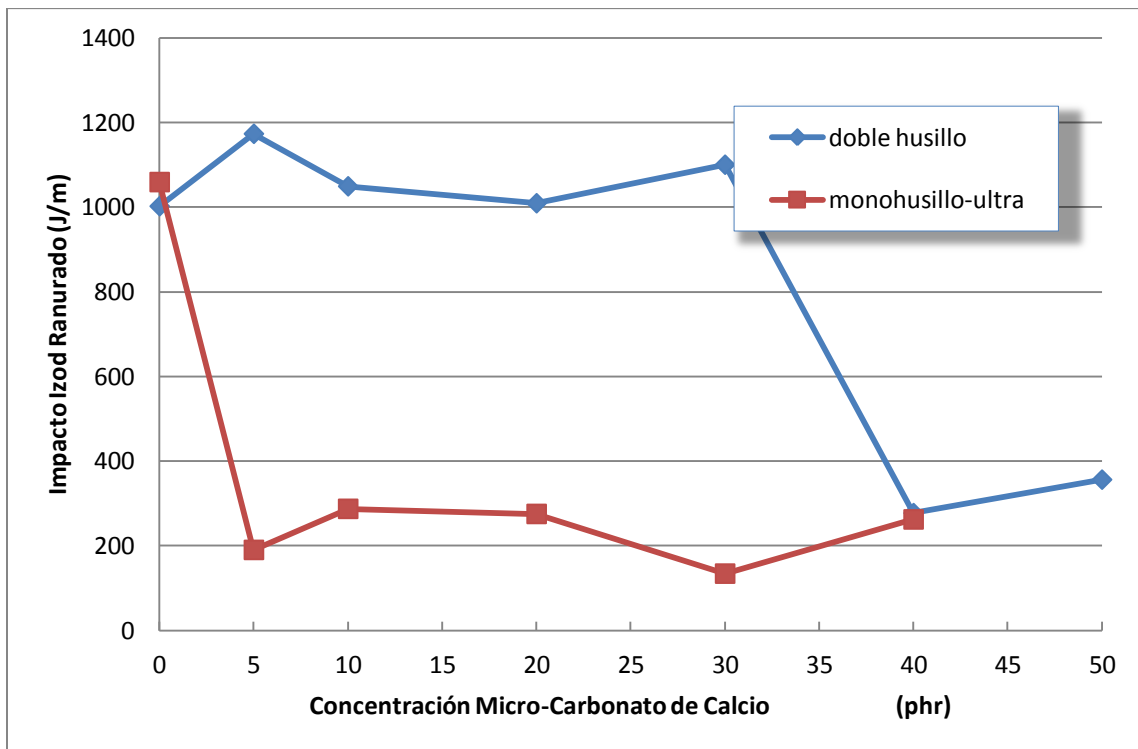
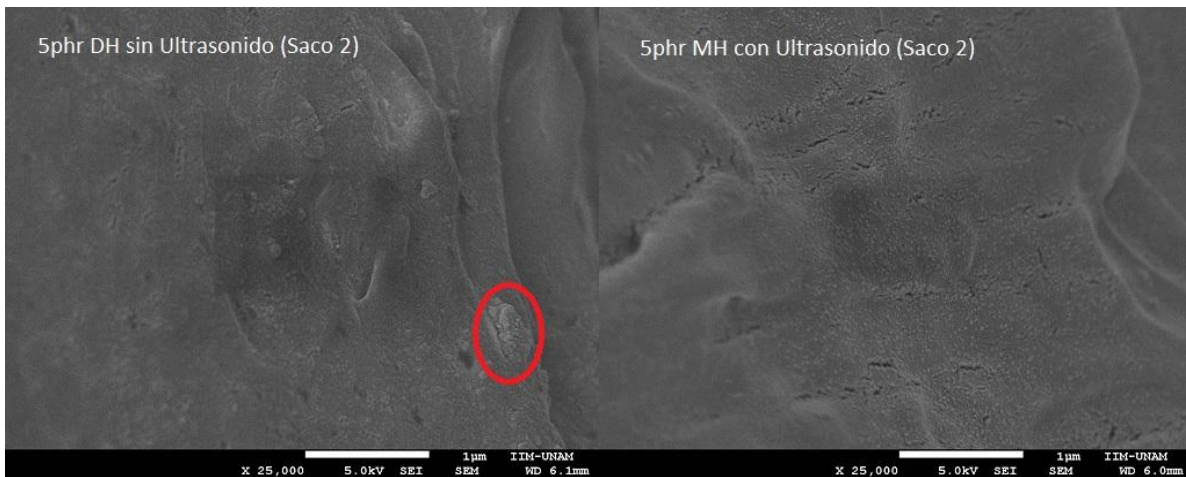


Figura 31. Impacto Izod Ranurado J/m de la mezcla PP/CaCO<sub>3</sub> (Micro)

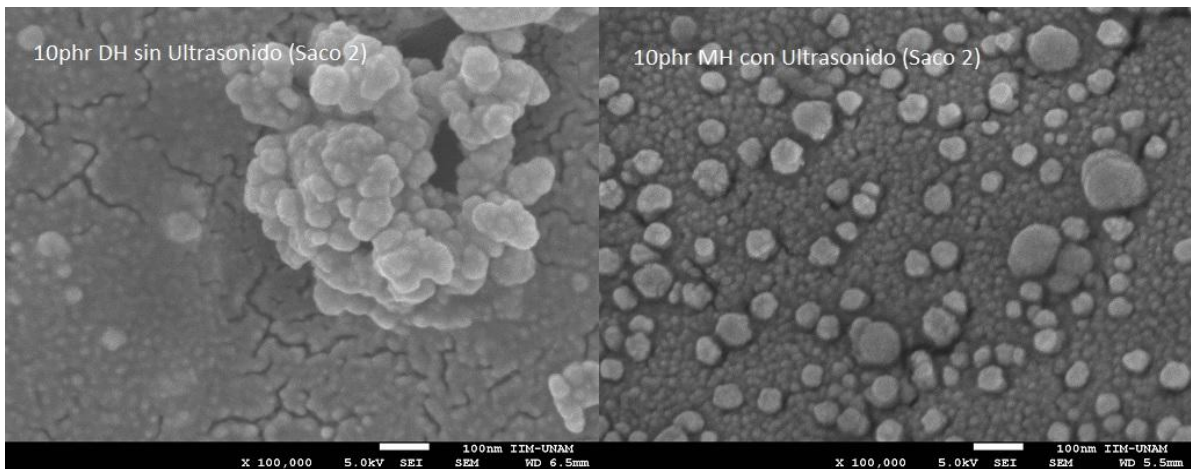
## 4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En las *Figuras 31 a 36* se muestran algunas micrografías obtenidas por SEM, éstas corresponden a las superficies de las muestras de PP/CaCO<sub>3</sub> (saco 2) que fueron fracturadas en el ensaye de Impacto Izod. En general, es evidente y se puede observar que las mezclas procesadas por extrusión con doble husillo presentan mayor aglomeración de partículas y que las mezclas procesadas por extrusión monohusillo-ultrasonido exponen mejor dispersión y distribución de las partículas de CaCO<sub>3</sub> en el PP.

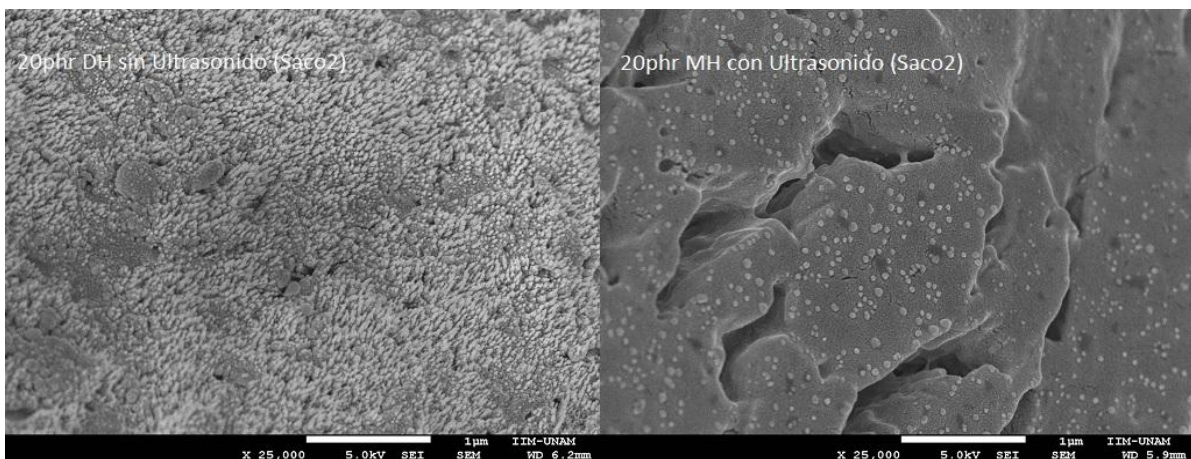
Para el caso del ensaye de Impacto Izod, donde la velocidad de deformación es de 1.2 m/s, es suficiente una concentración de 5 phr para que la propiedad disminuya abruptamente. En la *Figura 32* se observa que la distribución y dispersión de las partículas de carbonato es mucho mejor con ultrasonido, al parecer ahora se tienen más puntos de concentración de esfuerzos que actúan sobre un área muy pequeña y el material de la mezcla no es capaz de absorber rápidamente la energía suministrada por el golpe del martillo y falla prematuramente.



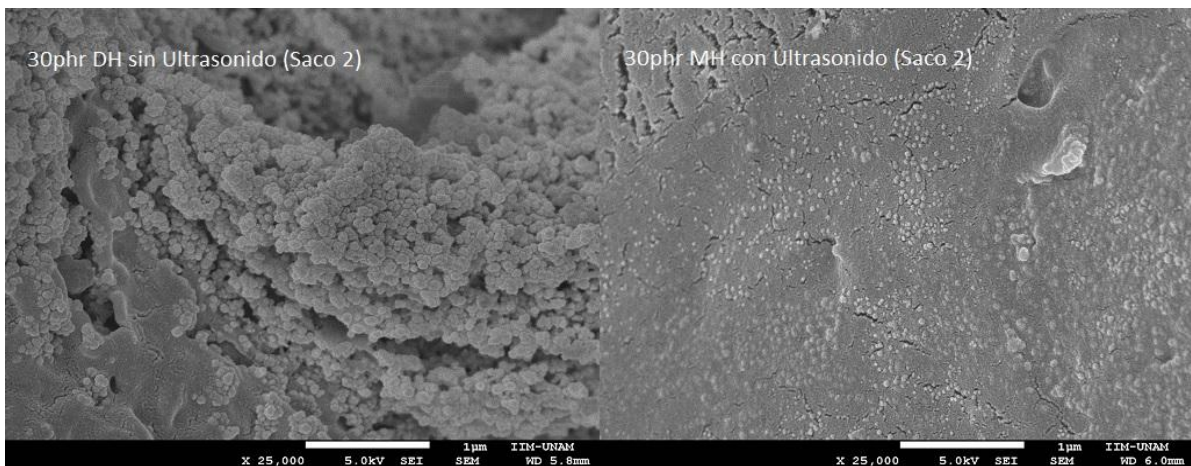
**Figura 32.** Micrografías mezcla 5 phr, CaCO<sub>3</sub> (saco2)/PP respectivamente sin y con ultrasonido.



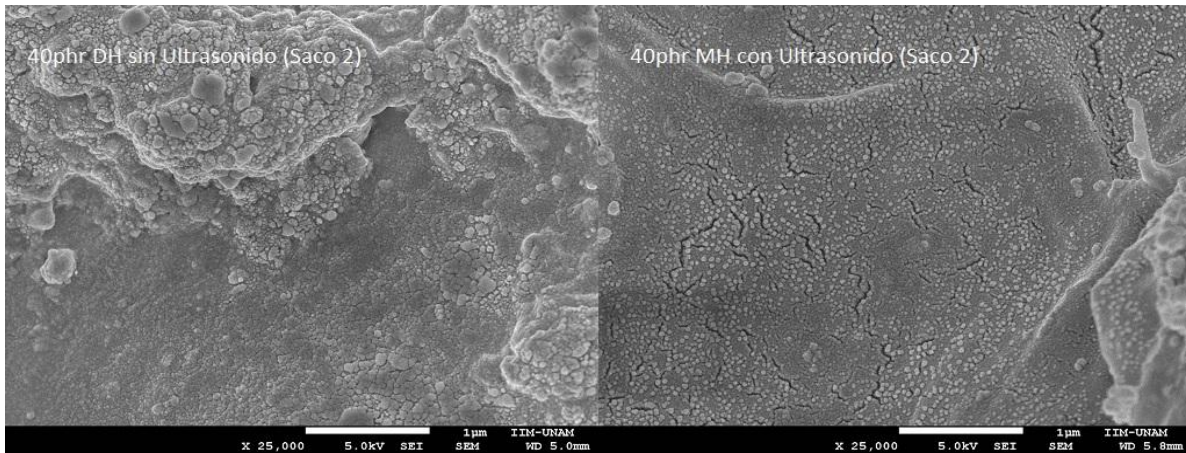
**Figura 32.** Micrografías mezcla 10 phr, CaCO<sub>3</sub> (saco2)/PP respectivamente sin y con ultrasonido.



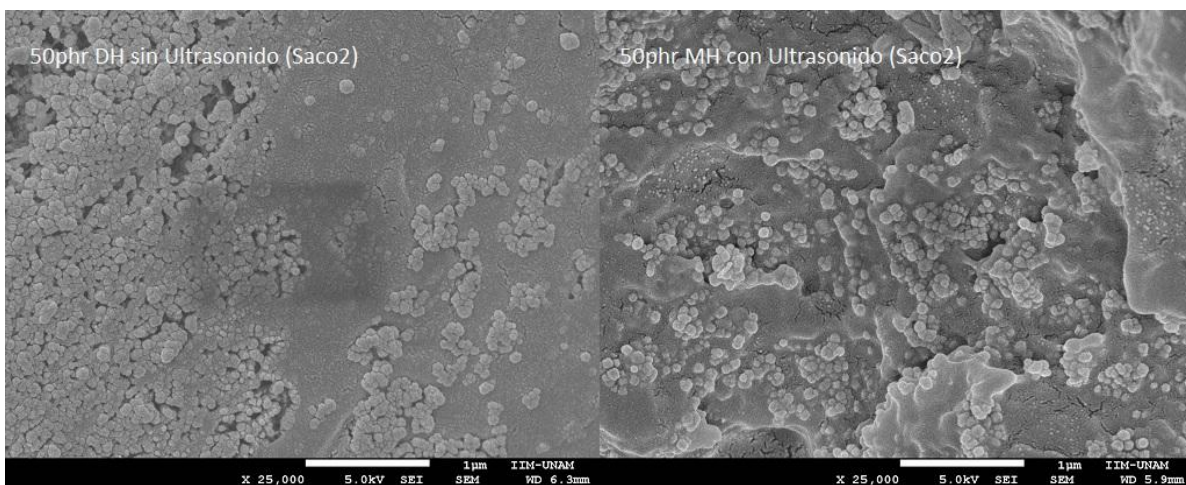
**Figura 33.** Micrografías mezcla 20 phr, CaCO<sub>3</sub> (saco2)/PP respectivamente sin y con ultrasonido.



**Figura 34.** Micrografías mezcla 30 phr, CaCO<sub>3</sub> (saco2)/PP respectivamente sin y con ultrasonido.



**Figura 35.** Micrografías mezcla 40 phr, CaCO<sub>3</sub> (saco2)/PP respectivamente sin y con ultrasonido.



**Figura 36.** Micrografías mezcla 50 phr, CaCO<sub>3</sub> (saco2)/PP respectivamente sin y con ultrasonido.

En el caso del ensaye de tensión, donde la velocidad de deformación es de 50 mm/min, en las *Figuras 24 y 27* a 5 phr de carbonato (saco 2) se tiene el mejor valor en la determinación de deformación a la fractura y tenacidad del material, por el contrario, a concentración de 20 phr de nano-carbonato de estas dos propiedades disminuyen rápidamente y presentan los mismos valores del material procesado con doble husillo. La *Figura 33* muestra las morfologías del material procesado con doble husillo (sin ultrasonido) y el material procesado con monohusillo-ultrasonido con una concentración de 20 phr de nano-carbonato, es claro que son bastante diferentes y que la muestra procesada con ultrasonido tiene mejor distribución de las partículas de carbonato. Aquí, a esta velocidad de prueba, la matriz polimérica es capaz de reorganizarse a través de la formación de huecos y alineamiento de las cadenas moleculares y de absorber la energía

suministrada por la deformación de la prueba. Es evidente que la velocidad de prueba y concentración de nano-carbonato influyen directamente en las propiedades mencionadas.

A concentraciones de 40 phr todavía el efecto del ultrasonido es evidente, distribuye y dispersa los aglomerados de nano-carbonato de calcio, sin embargo, a 50 phr, el ultrasonido sólo distribuye los aglomerados de partículas pero es ya incapaz de dispersarlas, ver *Figuras 35 y 36*.

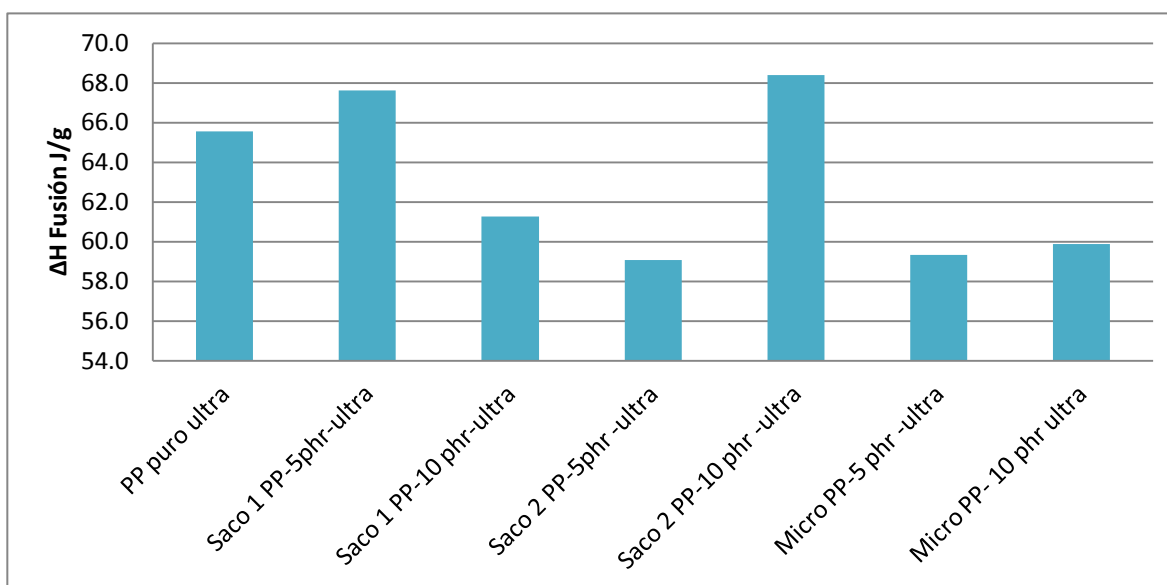
### 4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Tratando de complementar la explicación de los grandes cambios sobre las propiedades mecánicas por la utilización de ultrasonido en el proceso de extrusión, se analizaron mediante DCS las mezclas de nano-PP/CaCO<sub>3</sub> y micro-PP/CaCO<sub>3</sub> a 5 y 10 phr con la aplicación de ultrasonido.

El porcentaje de cristalinidad se obtiene a partir de la relación entre la entalpia teórica correspondiente al 100% de cristalinidad de cada uno de los materiales y los valores obtenidos por el análisis DCS.

$$\%Cristalinidad = \left[ \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f \text{ te\u00f3rico}}} \right] \times 100$$

Para el PP isot\u00e1ctico a una temperatura de fusi\u00f3n de 188\u00b0C se tiene una entalpia  $\Delta H_{f \text{ te\u00f3rico}}=8200 \text{ J/mol}$  (por unidad repetitiva-42 g/mol); es decir se tiene un valor de la entalpia de 195.23 J/g.



**Figura 37.** Comportamiento de la  $\Delta H_{\text{fusi\u00f3n}}$  PP/CaCO<sub>3</sub>. a) DSC para PP (puro) con ultrasonido. b) DSC para PP/nano-CaCO<sub>3</sub> (saco 1) 5 phr y 10phr. c) DSC para PP/nano-CaCO<sub>3</sub> (saco 2) 5 phr y 10 phr. DSC para PP/micro-CaCO<sub>3</sub> 5 phr y 10 phr. Condiciones de operaci\u00f3n a 25 -300\u00b0C, 10 \u00b0C/min y en atm\u00f3sfera de nitr\u00f3geno.

En la *Figura 37* y *Tabla 3* se muestran las entalpias de fusi\u00f3n y cristalinidad de las mezclas que mostraron grandes cambios en las propiedades mec\u00e1nicas.

*Tabla 3.* Resultados de % de cristalizaci\u00f3n.

Muestra PP	$\Delta H$ fusión J/g	T fusión °C	% Cristalinidad
PP puro ultra	65.6	170.1	33.5
Saco 1 PP-5phr-ultra	67.6	167.3	34.6
Saco 1 PP-10phr-ultra	61.3	169.4	31.3
Saco 2 PP-5phr -ultra	59.1	168.8	30.2
Saco 2 PP-10phr -ultra	68.4	169.6	35.0
Micro PP-5phr -ultra	59.3	168.9	30.3
Micro PP- 10phr ultra	59.9	169.2	30.6

**Tabla 3. % Cristalización mezclas 5 phr y 10 phr de PP/nano-CaCO<sub>3</sub> y PP/ micro-CaCO<sub>3</sub> con ultrasonido. Con una  $\Delta H_f$  teórico=195.23 J/g a 188°C.**

En la *Tabla 3* se observa que la adición de nano-CaCO<sub>3</sub> y el proceso de extrusión monohusillo-ultrasonido, para efectos prácticos, tienen un efecto mínimo en el comportamiento de cristalización de la matriz de polipropileno.

#### 4.4 Índice de Fluidez

El análisis de fluidez es realizado de acuerdo a la norma ASTM D1238-10, método A, donde básicamente se mide el flujo del material a través de un orificio después de un tiempo de precalentamiento, a una temperatura determinada, y con una carga específica. El índice de fluidez (MFI) es un indicador indirecto del peso molecular y esta inversamente relacionado con él. Por otro lado, un MFI grande significa que fluye rápidamente por las venas de un molde y polímeros con MFI mayores de 15 son utilizados comúnmente en la industria de transformación de plásticos, por el proceso de inyección.

Con la aplicación de ultrasonido sobre el PP las cadenas poliméricas son desenmarañadas y algunas veces fracturadas dando cadenas más cortas, cuando la ruptura es homolítica, y más largas cuando la ruptura es heterolítica y se recombinan entre ellas.

Muestra	MFI (g/10min) 285°C/2.16Kg.
PP <sub>(PURO)</sub> (SIN ULTRASONIDO)	1.8
PP <sub>(PURO)</sub> (ULTRASONIDO)	3.6
5phr PP/nano-CaCO <sub>3</sub> (saco 1) (ULTRASONIDO)	>30
10phr PP/nano-CaCO <sub>3</sub> (saco 1) (ULTRASONIDO)	14.4
5phr PP/nano-CaCO <sub>3</sub> (saco 2) (ULTRASONIDO)	10.9
10phr PP/nano-CaCO <sub>3</sub> (saco 2) (ULTRASONIDO)	>30
5phr PP/micro-CaCO <sub>3</sub> (ULTRASONIDO)	15.7
10phr PP/micro-CaCO <sub>3</sub> (ULTRASONIDO)	17.1

**Tabla 4.** Índice de Fluidez del nano-CO<sub>3</sub> y micro-CaCO<sub>3</sub> a 5 phr y 10 phr.

En la *Tabla 4* se muestran los resultados de la determinación del MFI para el polipropileno virgen, procesado sin ultrasonido; para el polipropileno puro procesado con ultrasonido y para las mezclas procesadas con extrusión monohusillo-ultrasonido, nano-CaCO<sub>3</sub>(saco 1), nano-CaCO<sub>3</sub> (saco 2) y , micro-CaCO<sub>3</sub>.

La aplicación de ultrasonido en el proceso de extrusión modifica el índice de fluidez del polipropileno de 1.8 a 3.6, lo que indica que el polímero fluye más fácilmente y que pudo sufrir desenmarañamiento y ruptura de cadenas moleculares. Hay que aclarar que este índice no revela la distribución de pesos moleculares. Cuando este polímero con ultrasonido con un índice de 3.6 es formulado con nano-carbonato de calcio, aumenta de manera considerable hasta alcanzar valores de MFI más allá de 30. Cuando es formulado con micro-carbonato (10 phr) tiene un MFI de 17. Lo anterior muestra claramente el efecto del tamaño de partícula del carbonato de calcio sobre el comportamiento



viscoelástico de las mezclas, menor tamaño de partícula hace que las mezclas PP/nano-CaCO<sub>3</sub> fluyan más fácilmente y esta propiedad puede ser aprovechada, como se mencionó anteriormente, por ejemplo para producir con estos materiales artículos de geometrías complejas, por el proceso de inyección, ya que llenarán mejor los moldes que con un polipropileno virgen.

## CONCLUSIONES

- Los parámetros de procesamiento que se obtuvieron para el extrusor monohusillo en las mezclas de PP/CaCO<sub>3</sub> son los siguientes:  
Velocidad: 30 RPM (máx.).  
Temperatura de resistencia 1: 250°C.  
Temperatura de resistencia 2: 260°C.  
Temperatura de resistencia 3: 270°C.  
Temperatura de cañón: 270°C.  
Frecuencia: 40 kHz.  
Amplitud: 100 volts.
- Los compuestos con PP-Carbonato de Calcio se procesan sin dificultades con el extrusor de doble-husillo.
- Los compuestos con PP-Carbonato de Calcio a 5 phr, 10 phr, 20phr 30 phr y 40 phr de concentración se procesan sin dificultades. A 50 phr de concentración existe mayor tiempo de procesamiento y paro continuo del extrusor-monohusillo.
- Los compuestos de PP-carbonato de calcio procesados por extrusión monohusillo-ultrasonido presentan mejores propiedades a la deformación a fractura y tenacidad.
- La utilización de ultrasonido mejora notablemente la dispersión y distribución de las partículas CaCO<sub>3</sub> para concentraciones 5 phr, 10 phr, 20phr, 30phr y 40 phr, sin embargo, para 50 phr el ultrasonido sólo distribuye los aglomerados.
- El uso de ultrasonido no mejora la propiedad de impacto, sino al contrario la disminuye.
- La aplicación de ultrasonido en el proceso de extrusión mejora la fluidez del polímero.
- El uso de nano-carbonatos incrementa el índice de fluidez notablemente.

## OBSERVACIONES

- Los compuestos con PP-Carbonato de Calcio a bajas concentraciones procesados por extrusión-monohusillo (ultrasonido), son más eficientes con respecto al consumo de energía, tiempos de operación, costos y mejora de propiedades.
- El cabezal mezclador estático-ultrasonido puede acoplarse a cualquier extrusor monohusillo.
- La adición de  $\text{CaCO}_3$  al PP es económicamente muy viable, la materia prima utilizada es de bajo costo.
- Los compuestos con PP-Carbonato de Calcio son reciclables.

## RECOMENDACIONES

- En base a la mejora de resultados de dispersión por medio del extrusor-monohusillo con ultrasonido se sugiere puede utilizar otro valor de frecuencia y amplitud para 50 phr y saber si existe mayor dispersión de las partículas de  $\text{CaCO}_3$ .

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Y. Li, Q.F. Fang, Z.G. Yi, K. Zheng.** 2002. *A study of internal friction in polypropylene (PP) filled with nanometer-scale CaCO<sub>3</sub> particles*, Materials Science and Engineering a 370, pp. 268–272.
2. **Marisa C.G. Rocha, Antonio H.M.F.T. Silva, Fernanda M.B. Coutinho, Ana Lucia N. Silva.** 2005. *Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design*, Polymer Testing, pp. 1049–1053.
3. **S. Karamipour, H. Ebadi-Dehaghani, D. Ashouri, S. Mousavian.** 2010. *Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene*, Polymer Testing, pp. 110-117.
4. **Shipeng Zhu, Jinyao Chen, Yuan Zuo, Huilin Li, Ya Cao.**2011. *Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors*, Applied Clay Science 52, pp.171–178.
5. **Chin-Ming Chan, Jingshen Wu, Jian-Xiong Li, Ying-Kit.** 2002. *Polypropylene/calcium carbonates nanocomposites*. Department of Chemical Engineering, Polymer, pp. 2981-2992.
6. **J.L. Zhang, S.L. Bai , D.L. Liu , Q.X. Zhang , Z.Z. Yu.** 2006. *Caustic study on stress singularities in polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites with nonionic modifier*, Composites Science and Technology, pp. 238–243.
7. **Yong Lin, Haibin Chen, Chi-Ming Chan, Jingshen Wu.** 2010. *Effects of coating amount and particle concentration on the impact toughness of polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites*, European Polymer Journal, pp. 294–304.
8. **B. Cotterell, J.Y.H. Chia, K. Hbaieb.**2006. *Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites*, Engineering Fracture Mechanics 74, pp. 1054–1078.
9. **Robert J. Young and Peter A. Lovell.** 2011. *Introduction to Polymers*. Third Edition. CRC Press; Taylor & Francis Group, pp. 3, 4, 6, 9.
10. **Andrew Peacock. Allison Calhoun.**2006. *Polymer Chemistry. Properties and Applications*. Hanser Gardner Publications, Inc. München, Germany. Carl Hanser Verlag, Munich 2, pp.285, 286.

11. **Rubin, I., I.** 1990. *Handbook of plastic materials and technology*. John Wiley & Sons, Inc. USA, pp.433-455
  
12. **John Brydson.** 1999. *Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann. Linacre House, Jordan Hill. Seventh Edition, pp 250-261.
  
13. **Sebastian Teir, Sanni Eloneva, Ron Zevenhoven.** 2005. *Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide*, Energy Conversion and Management 46, pp. 2954–2979.
  
14. **Jiuxin Jiang, Jie Liu, Chang Liu, Gaowen Zhang, Xinghou Gong, Jianing Liu.** 2011. *Roles of oleic acid during micropore dispersing preparation of nano-calcium carbonate particles*, Applied Surface Science 257, pp.7047–7053.
  
15. **Irvin I.** 1990. *Handbook of Plastic Materials and technology*. Rubin Editor Robinson I. Plastics Corporation/ a Wiley- Interscience, John Wiley y sons, inc.pag.693, 694,695.
  
16. **Manchinelly Cano Claudia.** 2010. *Extrusión de Perfiles de Materiales Nanocompuestos a base de Politereftalato de Etileno (PET)*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, pp.29-36.
  
17. **Béla Pukánszky.** 2004. *Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future*, European Polymer Journal , pp. 645–662.
  
18. **K. Chrissafis, D. Bikiaris.** 2011. *Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers*, Thermochemica Acta 523,pp. 1– 24.
19. **Wiley- VCH.** 2012. *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*. Edited by Vikas Mittal. Wiley- VCH Verlas & Co. KGaA, Boschst. Germany. pp 2-4.
  
20. **P.Stevens, Malcolm.** 1999. *Polymer Chemistry*. second. New York : Oxford University Press, 1999. p. 161.
  
21. **Salomone, C. Joseph.** 1999. *Concise Polymeric Materials* enciclopedia.CRC Press.USA.1999, pp.275, 1178-1179, 1183).

22. **Wunderlich, B.** Thermal Analysis of Polymeric Materials. Springer. USA, 2005, PP.463-468.
23. **Arias Jaime Luis.** *Procesamiento y Formulación y Nanocompuestos de Polietilereftalato y Polipropileno Reciclado.* Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2010, pp.44-48.
24. **Maribel Beltrán y Antonio Macilla.** *Tecnología de Polímeros.* Publicaciones Universidad de Alicante, editorial UNE. 2012, pp.238.
25. **Jayanta Chakraborty, Jayashri Sarkar, Ravi Kumar, Giridhar Madras.** **2004.** *Ultrasonic degradation of polybutadiene.* 2004, Polymer Degradation and Stability, pp. 555-558.
26. **Jinyao Chen a, Yingzi Chen , Huilin Li , Shih-Yaw Lai , Jinder Jow.** **2011.** Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt. *Ultrasonics Sonochemistry.* shanghai : s.n., 2011, pp. 66-71.
27. **D. R. FRANCA, C.K. JEN, K. T. NGUYEN, and R. GENDRON.** *Ultrasonic In-Line Monitoring of Polymer Extrusion..* 1997, Industrial Materials Institute National Research Council of Canada.