ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

"Evaluación de Compuestos de Polipropileno y Carbonato de Calcio para aplicaciones industriales"

INFORME DE PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previo la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentada por:

Ángel Lenin Mendoza Rumiguano

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año 2011

A G R A D E C I M I E N T O

A todas las personas que de uno u otro modo colaboraron en la realización de este trabajo y en especial a ASEPLAS, LEMAT. A los señores, Tecnólogo Luis Vargas, Ing. Jenny Venegas e Ing. Javier Bermúdez.

D E D I C A T O R I A

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MI FAMILIA

A MIS AMIGOS

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Gustavo Guerrero M.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Ing. Javier Bermúdez R.
DIRECTOR DE PROYECTO

Ing. Rodrigo Perugachi B.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de este Informe de Proyecto de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

Ángel Lenin Mendoza Rumiguano

RESUMEN

Esta investigación consiste en estudiar las relaciones existentes entre la micro estructura, propiedades y las condiciones del procesado de los materiales compuestos a partir de polipropileno y carbonato de calcio con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas. Este estudio presenta una alternativa al uso del carbonato de calcio; específicamente por la relación costo/volumen implicada en el desarrollo de los compuestos a partir de poliolefinas en mezcla con Carbonato de Calcio para la industria de plástico.

El mezclado en fundido mediante extrusión e inyección de carbonato de calcio con polipropileno da como resultado un material compuesto con buenas propiedades mecánicas, al analizar la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, resistencia al impacto. Así mismo las propiedades reológicas, tales como el índice de fluidez, presentan condiciones aceptables para el procesamiento industrial. Lo anterior llevó a planificar, preparar y caracterizar una amplia gama de compuestos con el fin de evaluar tanto las propiedades mecánicas como las reológicas; con el fin de estudiar su viabilidad de producción desde un punto de vista tecnológico. La composición se llevó a cabo mediante un reómetro de torque, disponible en los laboratorios de la FIMCP, que garantiza una dispersión de las fases

constituyentes del compuesto. Para la caracterización del compuesto se elaboró probetas de acuerdo a la normativa aplicable, por el proceso de moldeo por inyección. En los compuestos desarrollados se evaluaron sus propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, resistencia al impacto); propiedades reológicas (índice de fluidez); propiedades térmicas (análisis termo gravimétrico).

Se siguió un diseño en el cual se preparó mezclas de PP con CaCO3.

	% PP	% CaCO3
MUESTRA 1	100	0
MUESTRA 2	95	5
MUESTRA 3	90	10
MUESTRA 4	80	20
MUESTRA 5	70	30

Para el desarrollo de los ensayos respectivos, se utilizó las siguientes normativas.

1. ASTM D-638 para determinar los valores de Resistencia a la Tracción.
2. ASTM D-256 para determinar los valores de Resistencia al Impacto.
3. ASTM D-1238 para determinar los valores de Índice de Fluidez.

Finalmente, se evaluaron los resultados correspondientes para determinar las mejores mezclas de los compuestos resultantes, a través de un estudio comparativo derivado del diseño experimental.

Las probetas se sometieron a ensayos de tensión mecánica para determinar los módulos de Young, deformación mecánica y energía de impacto; ensayos térmicos para determinar la temperatura de transición vítrea, cristalización y porcentaje de pérdida de masa de los diferentes compuestos; y ensayos de índice de fluidez.

Los ensayos mostraron que existen mejoras en sus propiedades mecánicas como en el módulo de elasticidad y esfuerzo de ruptura a medida que se adicione porcentaje de masa de carbonato de calcio en la matriz polimérica. Respecto a las propiedades térmicas existe estabilidad térmica de temperatura vítrea y temperatura de cristalización en todos los compuestos, lo cual es deseable en lo materiales poliméricos. En general, mostró una mejora en las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas e incluso mostró desmejoras en las propiedades de resistencia de impacto.

ÍNDICE GENERAL

Pág.

RESUMEN…… I

ÍNDICE GENERAL…….…. IV

ABREVIATURAS……..……VIII

SIMBOLOGÍA……IX

ÍNDICE DE FIGURAS……..……...X

ÍNDICE DE TABLAS……..……XII

INTRODUCCIÓN……1

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL….. ……..…….3

1.1. Planteamiento del Problema……3

1.2. Objetivos……..……..…….……...…….5

1.2.1. Objetivos Generales……...5

1.2.2. Objetivos Específicos…….....6

1.3. Metodología……7

1.4. Estructura de la tesis……..…….....8

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO…….....……...……..10

2.1. Generalidades……..…….……...10

2.2. Síntesis y Caracterización de los compuestos……18

2.3. Polímeros……. 20

2.4. Las poliolefinas…..…….……....22

2.5. Polipropileno…….…….……..25

2.5.1. Características y Propiedades del Polipropileno…….29

2.5.2. Estructura del Polipropileno……30

2.6. Procesamiento de materiales poliméricos…….……....32

2.6.1. Por Extrusión…….33

2.6.2. Por Inyección…….34

2.6.3. Por Soplado……...37

2.6.4. Por Compresión……38

2.7. Carbonato de Calcio en el Ecuador……..…….……...39

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL…..……..……....43

3.1. Descripción del Diseño Experimental…….…….....43

3.1.1. Materiales a utilizar…….……..44

3.1.2. Equipos……..…….46

3.2. Elaboración de experimentos……..…….55

3.2.1. Descripción del Diseño de Experimentos…….....56

3.2.2. Preparación de los compuestos de PP y CaCO3…….....57

3.2.3. Preparación de las probetas…….....58

3.3. Caracterización de los compuestos……..……59

3.3.1. Resistencia a Tracción ASTM D-638……..……59

3.3.2. Resistencia al impacto ASTM D-256……..…….....62

3.3.3. Índice de Fluidez ASTM D-1238……65

3.3.4. Análisis Termo Gravimétrico (TGA/DSC……..67

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS……70

4.1. Resistencia a la Tracción…….……71

4.2. Resistencia al Impacto……..……..74

4.3. Índice de Fluidez…….…….....77

4.4. Análisis Termo Gravimétrico de todos

los compuestos (TGA/DSC)……..80

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES…….……..86

5.1. Conclusiones…….……..……..…….....86

5.2. Recomendaciones……..……89

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

PP	Polipropileno
CaCO3	Carbonato de Calcio
PO	Poliolefinas
PE	Polietileno
ASTM	American Society for Testing and Materials
MFI	Índice de Fluidez
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis Termo Gravimétrico

SIMBOLOGÍA

g/10min	Unidades de Índice de Fluidez
g/cm^3	Unidades de Densidad.
rpm	Unidades de Velocidad Angular
MPa	Unidades de Presión.
Kg	Kilogramos
mm	Milímetros
$lb/pulg^2$	Libras sobre pulgadas cuadradas
µm	Micras
°C	Grados Centígrados
mm^2	Milímetros cuadrados
g	Gramos
J	Joule
KJ/m^2	Kilo Joule por metros cuadrados
seg	Segundos
min	Minutos
%	Porcentaje
Tc	Temperatura de Cristalización
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de Fusión

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 Representación Esquemática de un Polímero……20
Figura 2.2 Representación Esquemática de un Termoplástico Amorfo…....22
Figura 2.3 Consumo Mundial de las Poliolefinas por Año…….……25
Figura 2.4 Estructura del Polipropileno……..…….....26
Figura 2.5 Representaciones Isómeras del Polipropileno.…….....31
Figura 2.6 Dibujo Esquemático de la Extrusora……..……..…….....34
Figura 2.7 Secuencia de Operaciones para el Proceso
de Moldeo por Inyección……36
Figura 2.8 Secuencias de Pasos para el Moldeo
por Soplado...…….....37
Figura 2.9 Representación Esquemática de Moldeo
por Compresión.…….....39
Figura 3.1 Analizador de tamaño de partículas……47
Figura 3.2 Brabender.....48
Figura 3.3 Equipo Utilizado para Triturar la Mezcla...…..…….....49
Figura 3.4 Equipo Utilizado para Obtener las Probetas de
Tracción e Impacto…….……...……50
Figura 3.5 Equipo Utilizado para el Ensayo de
Resistencia de Impacto....……51
Figura 3.6 Equipo Utilizado para el Ensayo de
Resistencia a la Tracción……..……..….....52
Figura 3.7 Equipo Utilizado para el Ensayo de
Índice de Fluidez……..……..….....53
Figura 3.8 Equipo Utilizado para el Ensayo de TGA/DSC…….55
Figura 3.9 Esquema del Trabajo Realizado con Polipropileno y
Carbonato de Calcio..…….…….....57

Figura 3.10 Medidas de Probetas de Tensión Tipo I según la Norma ASTM D-638……..……...…….....60
Figura 3.11 Distancia L de la Probeta de Tensión…….....61
Figura 3.12 Medidas de la Probeta de Impacto……..…….....62
Figura 3.13 Dimensiones de una Probeta de Impacto Tipo Izod…..…….....64
Figura 3.14 Relación del Tornillo de Sujeción, Espécimen y Borde de Impacto……..……..……..…….....65
Figura 3.15 Tabla de Condiciones, Temperatura y Carga Estándar…..…….....67
Figura 4.1 Módulo de Elasticidad de los compuestos……...….....72
Figura 4.2 Esfuerzo de Ruptura Vs Porcentaje de CaCO3…….....73
Figura 4.3 Resultados del Ensayo de Impacto de los Compuestos……..……..……..……..…….....76
Figura 4.4 Resultados del Ensayo de MFI….....79
Figura 4.5 Índice de Fluidez……...……..……...79
Figura 4.6 Curvas de TGA de los compuestos…….....81
Figura 4.7 Resultados de la Prueba de TGA de los compuestos……..……..81
Figura 4.8 Resultados de las Curvas DSC……83

INDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1 Metodología de la Tesis.....7
Tabla 2 Propiedades del Polipropileno marca Braskem..……45
Tabla 3 Composición de Compuestos formados por la mezcla
de PP/CaCO3……..……57
Tabla 4 Proporción de los Compuestos realizados…….……71
Tabla 5 Módulos Elásticos obtenidos……..……72
Tabla 6 Esfuerzos de Ruptura obtenidos……..……73
Tabla 7 Resistencia al Impacto obtenida…….74
Tabla 8 Índice de Fluidez (MFI)……..……77
Tabla 9 Resultados de TGA de los compuestos……..….....82
Tabla 10 Resultados de los ensayos de DSC……..……..84

INTRODUCCIÓN

Desde inicios del siglo XX, la industria plástica, ha tenido una gran demanda por la sociedad de los materiales termoplásticos y especialmente los plásticos como el polipropileno y el polietileno por su bajo costo, alta reciclabilidad y a las diferentes aplicaciones. En Ecuador, ha habido un constante crecimiento de las importaciones de termoplásticos debido al alto consumo y a la industria petroquímica nacional.

En el desarrollo de este proyecto, se detallará los materiales y procedimientos utilizados para le preparación de las probetas y la metodología de usarse en este análisis; se revisará los fundamentos teóricos de los materiales termoplásticos utilizados en la industria explicando con mayor énfasis en el polipropileno; adicionalmente, se explicará de los rellenos más usados en la industria y sus principales propiedades y aplicaciones.

LEMAT, dentro de los diferentes proyectos propuestos, como es el caso de "Evaluación de compuestos de Polipropileno y Carbonato de Calcio para aplicaciones industriales", con el uso de equipos modernos en sus instalaciones ha decidido crear compuestos termoplásticos con materiales rellenos como es carbonato de calcio.

El presente trabajo permite el análisis de mezclas de plásticos y material inorgánico, específicamente polipropileno con carbonato de calcio con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas; y comparar las propiedades de PP puro respecto al PP con $CaCO_3$ en diferentes concentraciones. Este análisis permitirá determinar conclusiones muy importantes.

Para esto se evaluará las siguientes propiedades:

- Ensayo de Tracción ASTM D-638
- Ensayo de Impacto ASTM D-256
- Índice de Fluidez ASTM D-1238
- Análisis Termo Gravimétrico (TGA/DSC)

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.

1.1. Planteamiento del Problema

El uso de materiales como refuerzos en los materiales plásticos se ha hecho más frecuente en estos últimos años; el principal objetivo de usarse estos, es la reducción de costos de producción debido al incremento de la materia prima del plástico en el Ecuador. El país no cuenta con empresas petroquímicas y muchos casos esto se ve reflejado en los altos costos de importación que poseen las resinas vírgenes, pero los altos costos se pueden reducir si en los procesos de manufactura se usan rellenos utilizando carbonato de calcio existentes en nuestro país; esto resultaría atractivo no solo desde el punto de vista económico sino también desde el punto de vista ambiental, ya que se contaminaría menos el ambiente al consumir menos derivados plásticos.

El uso y producción de estos compuestos formados de PP y $CaCO_3$; se presenta como una alternativa a las empresas plásticas de nuestro país, debido a la gran abundancia, disponibilidad y bajo costo de $CaCO_3$ en el Ecuador; pero sobre todo al aumento de propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad; y resistencia de impacto.

En el presente trabajo se desarrollaran compuestos de polipropileno con carbonato de calcio por ser las materias primas de mayor aceptación en las industrias plásticas de nuestro país.

Las propiedades finales que tendrá el compuesto PP-$CaCO_3$ dependerán ampliamente del proceso de mezclado entre las fases del compuesto; para tener características multifuncionales como altas propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas. Para cumplir con esta función con eficiencia, se desarrollará la fundición de la mezcla en una maquina “Brabender” que trata de un reómetro de torque que cuenta con diferentes zonas de mezclados. Finalmente se evalúa el comportamiento de los ensayos de tracción, impacto, índice de fluidez y análisis termo gravimétrico de un compuesto formado con PP y $CaCO_3$.

En la Industria Ecuatoriana actualmente se usan rellenos minerales y especialmente con CaCO3, sin embargo pocas industrias utilizan CaCO3 en polipropileno y cuando lo utilizan en pocas proporciones; además no se conoce las propiedades de los productos a grandes proporciones.

La mayor producción de estos compuestos se desarrolla en países asiáticos como en China; posee una demanda de estos productos en las diferentes industrias plásticas.

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivos Generales.

El objetivo general de este proyecto es de generar, desarrollar y estudiar una amplia gama de materiales compuestos con polipropileno y carbonato de calcio; tal que el nuevo material compuesto contenga mejores propiedades mecánicas, reológicas y térmicas que el material base que es el polipropileno.

Es determinar la capacidad de mezclado del brabender mediante la evaluación mecánica de propiedades resultante en compuestos realizadas con

la misma, utilizando polipropileno con diferentes concentraciones de carbonato de calcio.

1.2.2. Objetivos Específicos.

- Comparar y evaluar las propiedades mecánicas como resistencia a la tracción y resistencia impacto; propiedades reológicas como índice de fluidez; y propiedades térmicas como análisis termo gravimétrico entre el polipropileno y el material compuesto obtenido mediante experimentación. Estas pruebas son especificadas a lo largo de la presentación del proyecto, partirán de probetas resultantes del mezclado en una máquina brabender de diseño especial que genera una mejor distribución y dispersión de la mezcla.

- Promover los beneficios a nivel ambiental que se obtendrían aplicando a los procesos este nuevo material compuesto.

1.3. Metodología.

A continuación se describe la metodología que se llevó a cabo en el presente proyecto.

TABLA 1

METODOLOGÍA DE LA TESIS

De acuerdo al primer paso del cuadro describe la selección del material del polipropileno como del carbonato de calcio, respecto al polipropileno se utilizó PP de marca Braskem proveniente de Brasil con una densidad de 0.91 g/cm^3, también se utilizó CaCO3 proveniente de la cantera de la comuna de San Antonio, ubicada en

Km 78 vía Guayaquil-Playas con un tamaño de grano de la partícula que varía de 1 a 10 μm; y posteriormente a su respectiva limpieza.

El segundo paso es la realización de las mezclas en diferentes proporciones como lo indica en el resumen del proyecto un total de 500 gramos por cada una de las mezclas correspondientes de manera manual. Posteriormente se procede a extruír en el Brabender, a continuación se tritura cada una de las mezclas previamente extruídas en un molino de martillo y finalmente se procede a elaborar las probetas tanto para el ensayo de resistencia de tracción como de resistencia al impacto con la ayuda de una máquina inyectora de plásticos.

Como último paso es la realización da las pruebas correspondientes para determinar los valores de las respectivas propiedades mecánicas, reológicas y térmicas anteriormente propuestas y así poder comparar con la muestra 100% polipropileno y obtener valiosas conclusiones.

1.4. Estructura de la Tesis.

El siguiente proyecto está formado por los siguientes capítulos:

El capítulo 1 se denomina Información General y describe el tema al tratar en forma global, esto nos ayudará a tener una idea general del desarrolló del trabajo.

El capítulo 2 se denomina Marco Teórico y describe las características, propiedades y estructura que poseen las resinas de polipropileno, también se hará una breve descripción de las formas de procesamiento de los materiales poliméricos como de la presencia de $CaCO_3$ en el Ecuador.

El capítulo 3 se denomina Parte Experimental y describe el diseño experimental al aplicarse, elaboración de experimento y los correspondientes ensayos a realizarse para tomar los datos y verificar sus propiedades.

El capítulo 4 se denomina Análisis de Resultados y describe los datos de los experimentos realizados con sus correspondientes análisis.

El capítulo 5 se denomina Conclusiones y Recomendaciones y describe el mejor resultado de acuerdo a los objetivos generales propuestos y proponer nuevas investigaciones.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Generalidades.

A lo largo del siglo XX la Ciencia de Polímeros se ha desarrollado de tal manera que se han obtenido materiales extraordinarios, básicos para los desarrollos tecnológicos de la actualidad, pero lo que mucha gente ignora es que siempre hemos vivido en la era de los polímeros. Incluso en las denominadas Edad de Piedra, Edad de Bronce o Edad de Hierro, los polímeros estaban presentes en mayor medida que los materiales que dieron nombre a dichas épocas, puesto que los polímeros forman la base de la vida animal y vegetal. Gran parte de lo que hay en el mundo son polímeros: fibras, resinas, proteínas, etc.

Los hombres primitivos ya utilizaron técnicas rudimentarias de tratamiento de polímeros para curtir las pieles de los animales y

transformarlas en cuero o para modelar caparazones de tortuga mediante la aplicación de calor. También aprendieron a procesar, teñir y tejer fibras naturales como la lana, la seda, el lino o el algodón.

Los polímeros, provienen del griego poli (mucho) y meros (unidades), reciben también el nombre de macro moléculas, debido al enorme tamaño de las moléculas que los componen. Estas moléculas gigantes tienen pesos moleculares más de miles veces mayores que los de moléculas pequeñas como el agua. Los polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos: los naturales o biopolímeros, que como su nombre indica se encuentran en la naturaleza; y los sintéticos, fabricados por el hombre.

Este trabajo propone como una posibilidad de investigación sobre el proceso de transformación del diseño de los compuestos de polipropileno en mezcla con carbonato de calcio y las nuevas propuestas de desarrollo implementadas en base artículos indexados y notas de la web. A nivel general se pueden referenciar formatos electrónicos como las revistas digitales, los periódicos y los boletines electrónicos; igualmente se mencionan los libros

electrónicos y sus colecciones, que comúnmente son citadas como bibliotecas electrónicas. También busca presentar un estudio realizado sobre el estado del arte de los compuestos fabricados a partir de carbonato de calcio y polipropileno, de acuerdo a las exigencias que debe cumplir según las normas especificadas. Para lograr este propósito se inició con una recopilación de todas las referencias citadas en diversos artículos. Para esto fue necesario definir unos referentes teóricos mínimos que permitieran abordar el estudio que se pretende realizar.

La tecnología de los polímeros comenzó de forma empírica, debido a la falta de conocimientos científicos en la materia. Los polímeros más utilizados eran entre otros el algodón, el lino, la lana, la seda, el cuero, las láminas de celulosa (papel), el caucho natural, la gutapercha (utilizada para impermeabilizar prendas), y la balata una sustancia similar al caucho que se obtiene del látex.

Aunque antes de 1920 la lista de polímeros sintetizados para usos de la industria era de por lo menos diez, la segunda guerra mundial quizás fue el desencadenante para el aprovechamiento a nivel masivo de estos recursos. De acuerdo a lo anterior, el crecimiento de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX en

adelante, ha sido extraordinaria y no presenta signos de decrecimiento, si se considera las ventajas de los polímeros sobre sus materiales competidores como los metales y las cerámicas, es razonable llegar a deducir que el mercado de los materiales, será dominado por los primeros [1].

Los materiales poliméricos se produce hace más de un siglo y el crecimiento de su consumo ha ido acompañado del desarrollo tecnológico y de nuevos materiales; y se emplea para producir una gran variedad de productos cotidianos que van desde los envases, componentes en la industria, vivienda y textil, hasta materiales de aplicación específica en tecnología informática, médica o aeroespacial [2].

En 1992, Thio et al. [3] uso tres tipos de partículas de $CaCO_3$ con diámetros promedio de 0.07, 0.7 y 3.5 mm para endurecer una matriz de PP. Se informó que el diámetro de las partículas de 0.7 mm mejoran la resistencia de impacto cuatro veces más que la matriz sin carga de $CaCO_3$. Los principales mecanismos de endurecimientos fueron: descementado interfacial y la deformación plástica del ligamento entre las partículas y deflexión crack.

Bartczak et al. [3] HDPE templado, con una fuerza de impacto dentada de 50 J/m utilizando estearato de calcio $CaCO_3$ modificada por partículas con un diámetro promedio de 3.50, 0.70 y 0.44 mm, y obtuvó una longitud del ligamento crítica 0.6 mm para el comienzo de la transición frágil-dúctil. Las observaciones en microscopia electrónica de barrido (MEB), mostraron que el proceso de fractura de la morfología de la zona en los compuestos de HDPE/$CaCO_3$ era muy similar a la del HDPE puro e indicó que los dos tenían la misma deformación y mecanismos de falla.

Recientemente, las nanopartículas de $CaCO_3$ comercialmente disponibles son utilizadas para endurecer los polímeros que contienen pequeñas y grandes cantidades de $CaCO_3$. Aunque las partículas pequeñas y uniformes se creen que son más eficaces en el endurecimiento de la matriz que la de mayor tamaño de nanopartículas, incluso si se tratará de la superficie modificada y preparada puede causar una disminución significativa en dureza. Por lo tanto una dispersión uniforme en la matriz polimérica es un primer desafío importante para el endurecimiento efectivo del PP.

Chan eat [4], preparó compuestos formados con PP y $CaCO_3$ e hizo derretir la mezcla en un mezclador de Haake, en la cual encontró

que la dispersión de las nanopartículas de $CaCO_3$ en PP era buena cuando la carga fue inferior a 9.2% de volumen. La incorporación de nanopartículas $CaCO_3$ en la matriz polimérica resultó que aumentará la resistencia al impacto en alrededor de dos veces, utilizando extrusora de doble husillo para compuestos de PP con partículas de $CaCO_3$. Los objetivos de este estudio fueron para endurecer la mezcla y mejorar la dispersión del PP con estas partículas rígidas e inorgánicas de $CaCO_3$.

Sin embargo, se comprobó por medio de observaciones de microscopia electrónica de barrido, que las nanopartículas de carbonato de calcio mostraron una pobre dispersión en la matriz del PP después del proceso de fusión por extrusión. Posteriormente, se optó por un modificador no iónico para mejorar la dispersión de las nanopartículas de $CaCO_3$ en la matriz. Los efectos de este modificador fueron mejorar la calidad y la eficiencia de la dispersión en el endurecimiento de PP con $CaCO_3$. En la cual se concluyó la existencia de una interacción entre las partículas de $CaCO_3$ y PP y discutió el mecanismo de endurecimiento [3].

Últimamente alguna de las investigaciones realizadas existe un renovado interés de los materiales poliméricos como el polipropileno con el carbonato de calcio por su bajo costo relativo que tiene el

carbonato de calcio respecto al polipropileno. Por la versatilidad del polipropileno a mejorado sus propiedades físicas y mecánicas. Se realizó estudios entre el polipropileno puro y carbonato de calcio en un rango del 5 al 20% y se verificó que el polipropileno con el carbonato de calcio mejora la resistencia a la tracción y depende del grado de tamaño de grano del CaCO3, al porcentaje de CaCO3 presente en la mezcla y al procesamiento de la mezcla [4].

Se puede mencionar algunas de las ventajas de los polímeros a continuación:

- Resistencia y dureza.
- La habilidad para absorber energía.
- Ligeros.
- Bajo costo de fabricación.

En cuanto a las principales desventajas, que se busca mejorar, cabe mencionar:

- Baja resistencia a altas temperaturas.
- Mejorar la resistencia al impacto y la de tensión.
- Mejorar la estabilidad y rigidez en la matriz polimérica.
- Fragilidad a baja temperatura.
- Baja resistencia al desgaste y a la abrasión.

La importancia de los polímeros sintéticos es tan grande que sin ellos nuestra calidad de vida se reduciría a niveles alarmantes. Así, los objetivos de la investigación científico-técnica se centran en la búsqueda de nuevos materiales capaces de satisfacer los requerimientos del mercado y que sean respetuosos con el medio ambiente. En la actualidad se está trabajando cada vez en la investigación y desarrollo de campos relacionados con la ciencia o la tecnología de los polímeros, siendo innumerables los avances tecnológicos conseguidos en este sector, por lo que se ha dado por llamar a nuestro tiempo “la era de los polímeros”.

Para este proyecto se utilizó una extrusora de doble husillo simple (Brabender) con una velocidad de ensayo de 150 rpm, para que exista una adecuada mezcla de PP con $CaCO_3$ y un tamaño de grano de 1 a 10 μm debido a los equipos que existen en el laboratorio, también se desarrolló con porcentajes de $CaCO_3$ (5-10-20-30%) en función de la relación volumen/costo; para el desarrollo de los ensayos y caracterización de los compuestos se utilizó las normas ASTM anteriormente mencionadas. (Resumen)

2.2. Síntesis y Caracterización de los Compuestos.

La caracterización de un material cargado con partículas rígidas es compleja por el gran número de factores que afectan a su comportamiento mecánico final. De este modo, la composición química, la pureza, la forma, el tamaño medio y la distribución de tamaños, la fracción en volumen, el área superficial específica, la energía libre superficial y las propiedades térmicas de las partículas utilizadas condicionan la micro estructura así como las propiedades térmicas, mecánicas y a fractura de estos compuestos [5].

Como características de las pruebas realizadas tenemos que la influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas a tracción y a fractura de compuestos de polipropileno es en muchos casos contradictoria. En este sentido se ha observado un aumento del módulo de elasticidad y de la resistencia mecánica al disminuir el tamaño medio de partícula, a la vez que el alargamiento a rotura aumentaba.

Otro factor importante en el comportamiento mecánico de materiales termoplásticos cargados con partículas rígidas es la concentración de tensiones alrededor de las partículas. Las inclusiones rígidas inducen concentración de tensiones en

sistemas poliméricos heterogéneos, la magnitud de las cuales depende de la geometría de las partículas, de las propiedades de los componentes y de la adhesión interfacial. Así mismo, un mayor tamaño de partículas produce una mayor concentración de tensiones, al aumentar su volumen efectivo. Por su parte, se ha indicado que elevadas concentraciones de tensiones en los alrededores de las partículas provocan un detrimento de la resistencia al impacto del compuesto.

Además a bajas velocidades de deformación, la incorporación de partículas rígidas en el polipropileno ocasiona un incremento de la energía necesaria para el inicio de la propagación de la grieta, aunque en muchas ocasiones se alcanza un máximo de tenacidad a un determinado nivel de carga. También, a velocidades de impacto, se reportan valores óptimos de la resistencia al impacto Charpy para compuestos de PP con carbonato de calcio.

2.3. Polímeros.

Un polímero (del griego *poly*, muchos, y *meres*, partes o segmentos) es un producto constituido por moléculas de cadenas largas, por lo común de varios millares de átomos de

longitud, formadas por una secuencia de unidades moleculares menores llamadas monómeros. Esas sustancias macro moleculares tienen propiedades completamente diferentes a los monómeros que las componen. Los polímeros se fabrican a partir de la modificación de productos naturales o por síntesis de materiales intermedios; dependiendo de la estructura química de sus enlaces se dividen en termoplásticos y termoestables

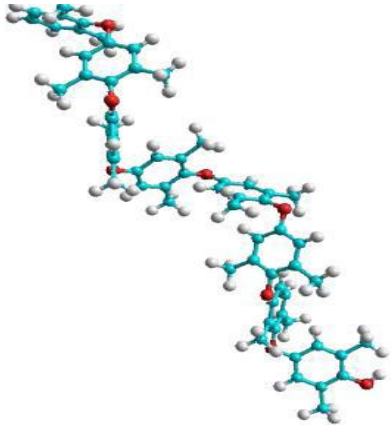


FIGURA 2.1 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN POLÍMERO

Los termoplásticos son sensibles a los cambios de temperatura, ya que a medida que esta aumenta, los enlaces secundarios que mantienen unidas las cadenas disminuyen haciendo que el polímero aumente su fluidez facilitando su deformación cuando

se aplica un esfuerzo y favoreciendo el procesamiento. Se dividen en amorfos y semi cristalinos.

Los termoplásticos amorfos poseen una estructura molecular aleatoria a toda temperatura y tiene una sola temperatura característica llamada temperatura vítrea (Tg), en la cual las cadenas poliméricas tienen suficiente energía térmica para rotar alrededor de los enlaces entre carbonos facilitando el movimiento molecular, debido a esto el módulo del polímero cae abruptamente.

Por debajo de esta temperatura, la estructura del polímero es similar a la de un vidrio y por encima, debido a la alta fluencia, presenta altas elongaciones con esfuerzos relativamente bajos de ahí que esta zona sea llamada región cauchosa. Estos polímeros no tienen temperatura de fusión (Tm) debido a que ya poseen una distribución aleatoria durante cualquier intervalo de temperatura.

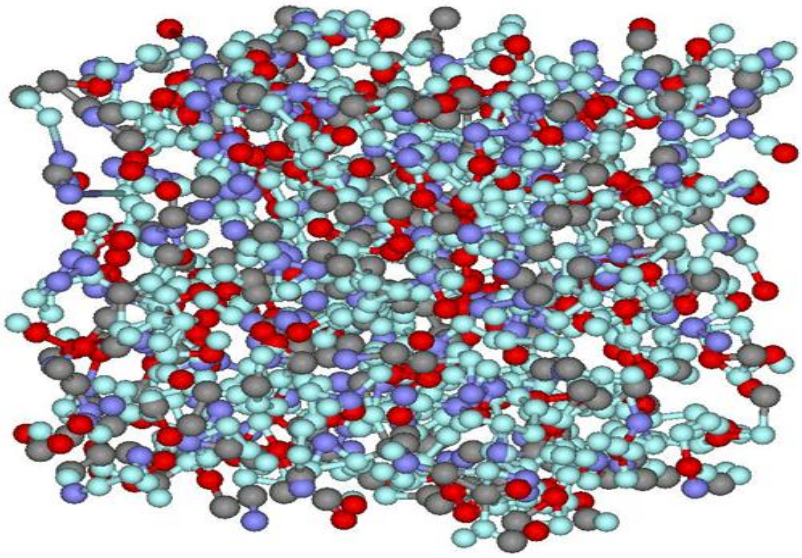


FIGURA 2.2 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN TERMOPLÁSTICO AMORFO

2.4. Las Poliolefinas.

Entre los polímeros de mayor consumo con extensas y potenciales aplicaciones se encuentran las poliolefinas (PO) en sus formas de termoplásticos y elastómeros; esto como consecuencia de su alta disponibilidad en el mercado y por su amplio rango de propiedades y bajo costo. En los últimos años, estos materiales han despertado gran interés por su utilización en el campo de las polimezclas y en materiales compuestos (compósitos).

Las poliolefinas (PO) constituyen una interesante familia de materiales poliméricos. En ella encontramos materiales de uso

masivo como lo son el polipropileno (PP) y el polietileno (PE) además de materiales especiales como son los elastómeros olefínicos, el etilenopropileno (EPR), etc. En base a los volúmenes anuales de producción, las poliolefinas son en gran medida la clase más importante de materiales plásticos. El desarrollo de las PO representa una aventura única en la historia de materiales en general. Su mercado en un principio y por los primeros 20 años de su existencia era decepcionante en términos de los volúmenes obtenidos, de la calidad, y la flexibilidad de los materiales. Se carecía de una tecnología versátil que produjera polímeros con buenas propiedades [6].

Se puede indicar hoy, incluso en vista de la universalidad de materiales, que su posición es única en su capacidad de unir de forma perfecta los requisitos básicos para el crecimiento acertado de un material: (1) balance de costo/utilización y (2) producción económica con la consideración dada a los factores ambientales.

La base de su desarrollo dinámico y su enorme potencial radica en:

- Su flexibilidad con respecto a sus características y a sus usos físicos y mecánicos.

- Su no toxicidad y bioaceptabilidad.
- Los ahorros de la energía durante su producción y uso, en comparación con otros materiales.
- Su bajo costo y las materias primas fácilmente disponibles.
- Su producción económica, versátil, y no contaminante.

Las poliolefinas más utilizadas son: PE y PP; su extenso uso es en gran parte debido a sus excelentes propiedades mecánicas, el bajo costo de los monómeros, y la facilidad de su producción, de fabricación, y de procesamiento [6]. La explosión en su desarrollo dinámico, que aún se encuentra en marcha, comenzó en los años 70.

Aparece aún más impresionante si se compara su crecimiento con el crecimiento de todos los materiales plásticos, como queda representado en la figura 2.3.

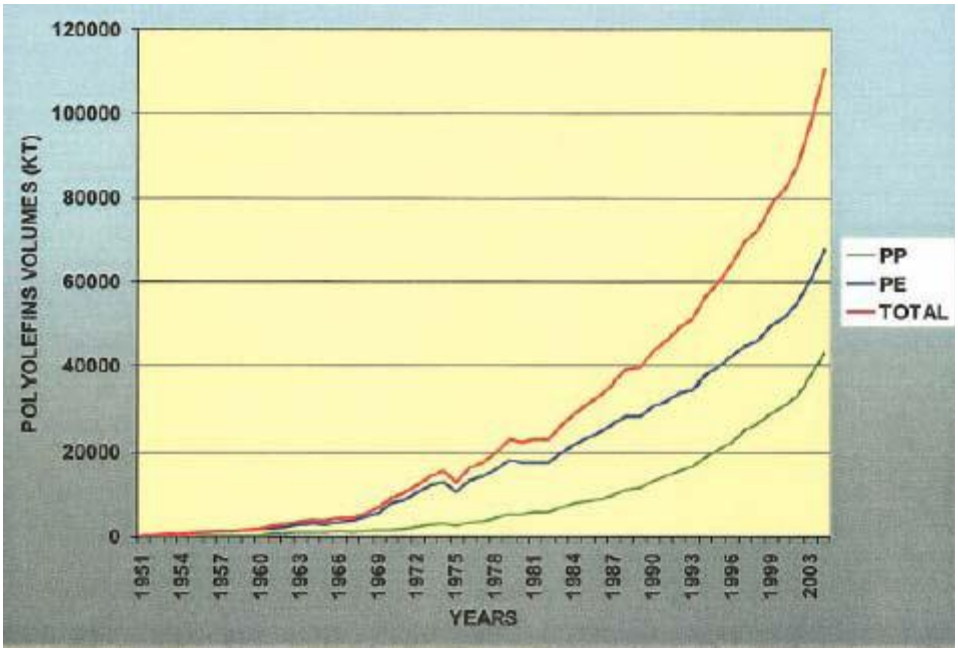


FIGURA 2.3 CONSUMO MUNDIAL DE LAS POLIOLEFINAS POR AÑO

2.5. Polipropileno.

El polipropileno (PP) es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando polipropileno en presencia de un catalizador estéreo específico. El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental [6].

Esta es una de las características atractivas frente a materiales.

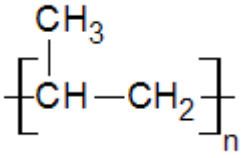


FIGURA 2.4 ESTRUCTURA DEL POLIPROPILENO.

La polimerización catalítica del polipropileno fue descubierta por el italiano Giulio Natta en 1954 y marcó un notable hito tanto por su interés científico, como por sus importantes aplicaciones en el ámbito industrial. Empleando catalizadores selectivos, se obtuvó un polímero altamente cristalino formado por la alineación ordenada de moléculas de polipropileno monómero. Los altos rendimientos de reacción permitieron su rápida explotación comercial. Aunque el polipropileno fue dado a conocer a través de patentes y publicaciones en 1954, su desarrollo comercial comenzó en 1957 por la empresa italiana Montecatini. Pocos años más tarde, otras empresas, entre ellas I.C.I. y Shell también fabricaron el PP.

Este descubrimiento impulsó la investigación de los sistemas catalíticos estéreo específicos para la polimerización de olefinas

y le otorgó a Natta, junto al alemán Karl Ziegler, el premio Nobel de química en 1963 [7].

Hoy en día, el polipropileno es uno de los termoplásticos más vendidos en el mundo, con una demanda anual estimada de 40 millones de toneladas. Sus incrementos anuales de consumo han sido próximos al 10% durante las últimas décadas, confirmando su grado de aceptación en los mercados. La buena acogida que ha estado directamente relacionada con su versatilidad, sus buenas propiedades físicas, mecánicas y la competitividad económica de sus procesos de producción.

Varios puntos fuertes lo confirman como material idóneo para muchas aplicaciones:

- Baja densidad.
- Alta dureza.
- Resistencia a la abrasión.
- Alta rigidez.
- Buena resistencia térmica.
- Excelente resistencia química.

Por la excelente relación entre sus prestaciones y su precio, el polipropileno ha sustituido gradualmente a materiales como el vidrio, los metales o la madera, así como polímeros de amplio

uso general (ABS y PVC). Las principales compañías petroleras del mundo producen polipropileno, bien sea por participación directa, o por medio de filiales. En el transcurso de los últimos años el volumen de negocio del polipropileno ha ido creciendo de manera significativa, tanto en el mundo como dentro del grupo.

El polipropileno isotáctico es de uso práctico en muchas áreas, tales como los electrodomésticos, construcción y otras aplicaciones industriales. Sin embargo, el PP es de primera clase sensible y frágil bajo severas condiciones de deformación, como a bajas temperaturas o altas tasas de impacto, que ha limitado su rango más amplio de uso de la ingeniería. La mezcla de PP con caucho es una manera eficaz para aumentar su dureza, pero un inconveniente de endurecimiento de goma es la importante pérdida de tanta resistencia a la tracción y la rigidez de los PP.

Uno de los grandes avances de la humanidad fue el descubrimiento que se podía alterar la naturaleza de los materiales mediante la aplicación de calor. Los cerámicos fueron los primeros materiales inorgánicos en ser alterados por el ser humano.

2.5.1. Características y Propiedades del Polipropileno.

El polipropileno (PP), es un polímero termoplástico de gran consumo y sus aplicaciones han crecido significativamente debido a que es un polímero muy versátil, es decir, posee una gran capacidad a ser modificado y diseñado para distintas aplicaciones específicas. Debido a su comportamiento térmico y reológico, cuando se encuentra fundido, puede ser procesado en alto intervalo de condiciones que van desde el moldeo por inyección hasta el soplado. Su baja densidad aproximadamente de 0.90 g/cm^3 le asegura una creciente penetración en el mercado, tanto por sus propiedades mecánicas como por su baja relación costo/volumen. Los productos de polipropileno poseen una mejor flexibilidad y simplicidad para el reciclado, debido a su alta resistencia química y medio ambiental, y a su baja densidad que favorece la separación de otros materiales.

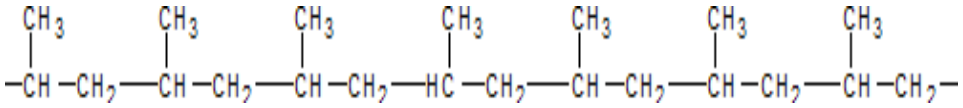
Las propiedades físicas, químicas y mecánicas del polipropileno le permiten ser aplicados en una gran variedad de productos formados mediante proceso de

extrusión o inyección. El polipropileno es una poliolefina que se sintetiza mediante catálisis a partir del polipropileno para formar un homopolímeros o copolímeros con otras olefinas.

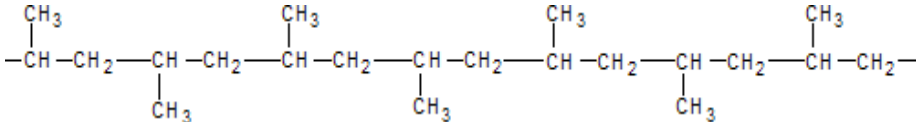
El polipropileno ofrece un buen equilibrio entre propiedades térmicas y químicas, teniendo presente sus moderadas propiedades mecánicas. Se caracteriza por tener una excelente resistencia a la flexión, una buena resistencia a las fisuras por tensión, excelente resistencia química, buena resistencia al impacto por encima de 0ºC, buena estabilidad química, baja densidad y bajo costo de producción [8].

2.5.2. Estructura del Polipropileno.

El polipropileno es un polímero lineal similar al polietileno, solo que uno de los carbonos de la unidad monomérica está unido a un grupo metilo. Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno (figura 2.5):



Isotáctica.



Sindiotáctica

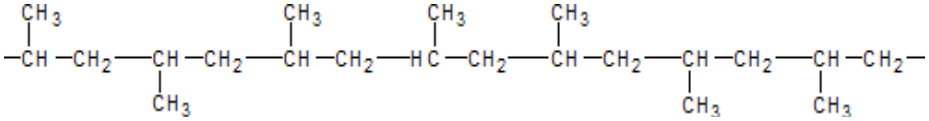


FIGURA 2.5 REPRESENTACIOMES ISÒMERICAS DEL POLIPROPILENO

Atáctica.

Estas se diferencian por la posición de los grupos metilos con respecto a la cadena principal del polímero.

Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material unas propiedades físicas excepcionales. La forma atáctica, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad. Los procesos industriales

más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el que ha despertado mayor interés comercial

2.6. Procesamiento de Materiales Poliméricos.

Es uno de los métodos más importantes utilizados para transformar los *pellets* poliméricos en productos con forma definida como láminas, varillas, secciones extrusionadas, tubos o piezas moldeadas finales. El proceso depende, en cierta medida, de si el polímero es un termoplástico o termoestable.

Los termoplásticos normalmente se calientan hasta reblandecerse y se les da forma antes de enfriar. Los materiales termoestables no están completamente polimerizados antes de procesarlos a su forma final, en el proceso de conformado ocurre una reacción química de entre cruzamiento de las cadenas del polímero en una red de material polimérico. La polimerización final puede tener lugar por la aplicación de calor y presión o por una acción catalítica a temperatura ambiente o a temperaturas superiores.

Los procesos utilizados más importantes para termoplásticos y termofijos son:

- Por extrusión.
- Por inyección.
- Por soplado.
- Por compresión.

2.6.1. Por Extrusión.

Es uno de los procesos más importantes utilizados para los termoplásticos. Algunos de los productos manufacturados por este proceso son tubos, varillas, láminas y todo tipo de formas. La máquina extrusora se utiliza también para realizar materiales compuestos plásticos para la producción en bruto sin conformar, como pellets y para la recuperación de residuos de materiales termoplásticos. En el proceso de extrusión la resina de termoplástico se introduce en un cilindro caliente y mediante un tornillo rotatorio se fuerza al plástico fusionado a través de una abertura o aberturas en un molde adecuado para generar formas continúas. Después de salir del molde la pieza debe enfriarse por debajo de su temperatura de transición para asegurar la estabilidad dimensional. El enfriamiento se realiza generalmente por chorro de aire o mediante un sistema

de refrigeración. En la figura 2.6 se muestra esquemáticamente una extrusora, indicando las diferentes zonas funcionales: tolva, zona de transporte del sólido, retraso en el comienzo de la fusión, zona de fusión y zona de bombeo del fundido.

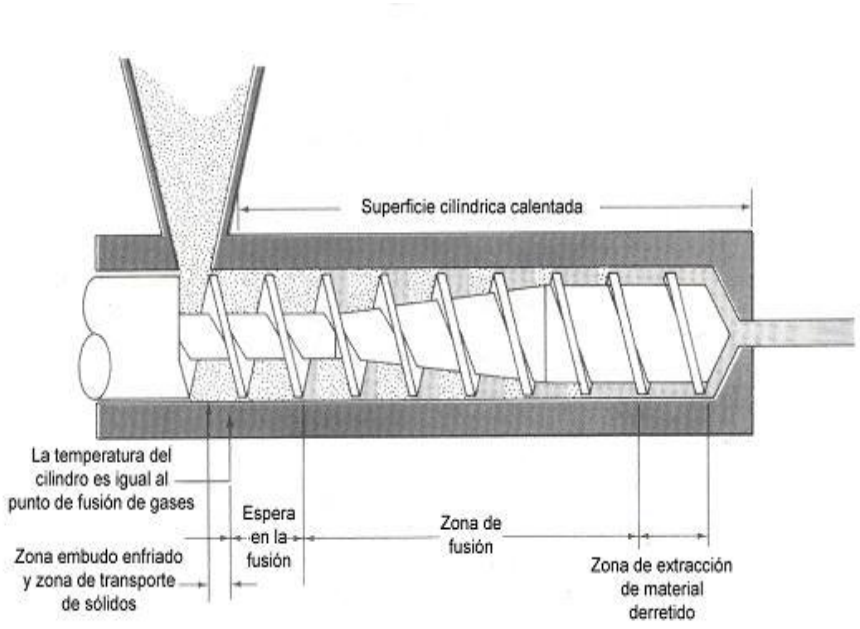


FIGURA 2.6. DIBUJO ESQUEMATICO DE LA EXTRUSORA

2.6.2. Por Inyección.

En este proceso, se introducen pellets plásticos desde una tolva, a través de un orificio, al cilindro de inyección

sobre la superficie de un tornillo rotativo que los lleva hacia el molde. La rotación del tornillo empuja los gránulos contra las paredes calientes del cilindro, produciendo su fusión debido al calor de compresión, fricción y al calor de las paredes del cilindro. Cuando se fusiona suficiente material plástico en la parte final del tornillo, el tornillo para y por un movimiento de percusión inyecta el material fusionado a través de un orificio de colada y entonces lo introduce dentro de las cavidades del molde. El tornillo mantiene la presión del material plástico introducido en el molde durante un periodo corto de tiempo para permitir su solidificación y entonces se retrae. El molde se enfría con agua para enfriar rápidamente la pieza plástica. Finalmente se abre el molde y la pieza es expulsada del molde con aire o con eyectores de puntas empujados por muelles. Entonces se cierra el molde y se comienza nuevamente el ciclo.

En la Figura 2.7 se observa la secuencia para el proceso de moldeo por inyección en la cual: (a) se reparten los gránulos de plástico mediante un tambor en un tornillo giratorio (b) se funden los gránulos de plástico mientras

se desplazan a lo largo del tornillo giratorio y cuando hay suficiente material fundido al final del tornillo, el tornillo para de rotar. (c) el tambor del tornillo se adelanta con un movimiento de percusión e inyecta el plástico fundido a través de una abertura dentro de un sistema de canales y puertas dentro de la cavidad de un molde cerrado. (d) el tambor del tornillo es retirado y la pieza acabada de plástico expulsada. (e) matriz abierta del molde mostrando las piezas de plástico retiradas debajo.

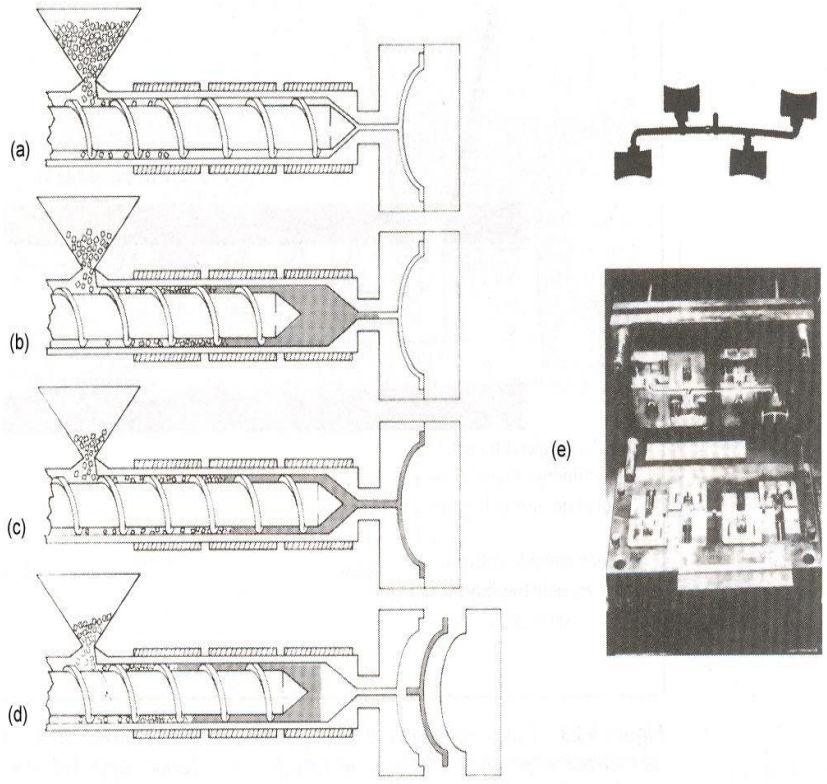


FIGURA 2.7 SECUENCIA DE OPERACIONES PARA EL PROCESO DE MOLDEO POR INYECCION

2.6.3. Por Soplado.

En este método de procesamiento se sitúa un cilindro o tubo de plástico calentado entre las mandíbulas de un molde. Se cierra el molde para aprisionar los bordes del cilindro y se insufla aire comprimido, forzando al plástico contra las paredes del molde. En la figura 2.8 se observa los pasos para el moldeo por soplado en donde: (a) Se introduce una sección de tubo en el molde. (b) se cierra el molde y en la parte inferior del tubo se prieta por el molde. (c) se echa aire a presión a través del molde dentro del tubo, que se expande para llenar el molde y la pieza es enfriada mientras se mantiene la presión del aire. A = línea de aire, B = matriz, C = molde, D = sección del tubo.

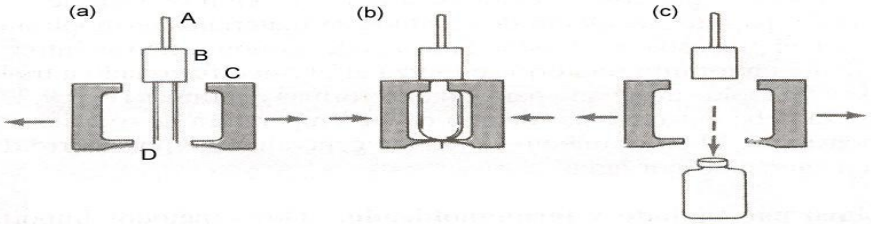


FIGURA 2.8. SECUENCIA DE PASOS PARA EL MOLDEO POR SOPLADO

2.6.4. Por Compresión.

Se utiliza para el conformado de resinas termoestables. En este proceso se carga la resina plástica, que puede estar precalentada, en un molde caliente que tiene una o más cavidades. Se fuerza la parte superior del molde a descender sobre la resina plástica y la presión aplicada y el calor funden la resina y fuerza a la resina licuada a llenar la cavidad o cavidades. Se necesita calor continuo para completar el entre cruzamiento de la resina termoestable y entonces la pieza es expulsada del molde. El material de exceso es recortado posteriormente de la pieza. En la figura 2.9 se ve la representación del moldeo por compresión en donde: (a) sección de un molde abierto que contiene una preforma en polvo en la cavidad del molde. (b) Sección del molde cerrado mostrando la pieza moldeada y el sobrante.

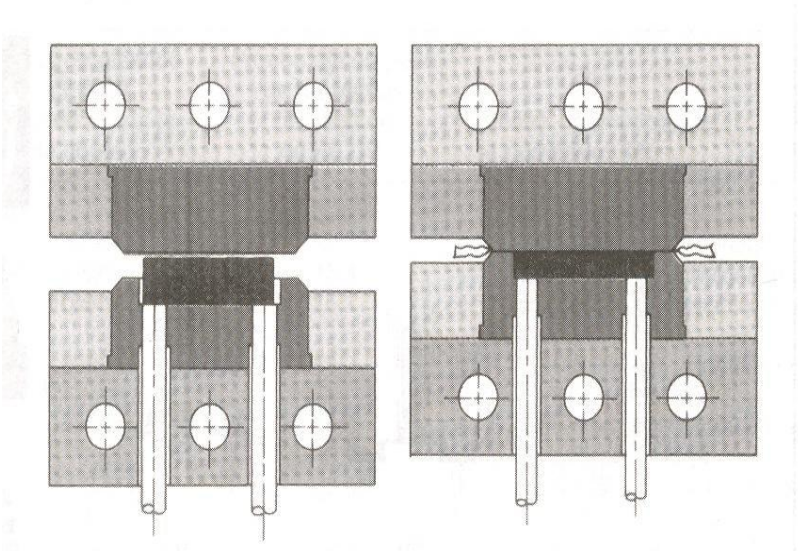


FIGURA 2.9. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE MOLDEO POR COMPRESIÓN

2.7. Carbonato de Calcio en el Ecuador.

El Ecuador es un país que posee una gran diversidad de minerales por lo que resulta necesario aprovechar este potencial para ayudar al desarrollo de diferentes industrias, en la elaboración de diferentes productos y en la aplicación de los mismos para otras actividades, tal es el caso del carbonato de calcio.

En el Ecuador, la DINAGE ha establecido la magnitud de explotación de este recurso entre los entre los 3.600.000 y

4.000.000 durante los últimos años, de esta, una proporción aproximadamente el 60% es utilizada para producir carbonato de calcio. En la actualidad existen seis empresas que absorben el mercado nacional, las empresas son las siguientes [9]:

- Cecal.
- Explosa.
- San Luis.
- Precal.
- Codemet.
- Covitan.

Las empresas que iniciaron la producción de carbonato de calcio, fueron Precal y Cecal, ubicadas en la provincia de Pichincha a finales de la década del 70; entre los años de 1995 y el 2000 el líder en producción total fue Codemet con el 25%, seguido de Covitan con el 24.1%, Explosa con el 10.1%, San Luis con el 9.98% y Cecal con el 7.1%. [9]

En la provincia del Guayas existen 20 canteras que se dedican a la explotación de este yacimiento de caliza y que se encuentran ubicadas en su mayoría en las zonas de Playas, Chongón, Pascuales y Gómez Rendón.

San Antonio, cantón ubicado en el Km 78 vía Playas, debido a su situación geográfica, se caracteriza por tener minas donde se extrae carbonato de calcio de alta pureza, lo que garantiza que el producto sea de gran calidad.

Los costos de producción no son muy elevados porque en el Ecuador no se producen carbonatos de calcio técnicos o precipitados, los procesos de molienda son los únicos a los que las empresas locales han estado acostumbradas. Los mayores costos de producción en la molienda son: materia prima que es la caliza, el pago de las tarifas eléctricas, mano de obra y servicio de mantenimiento; generalmente suelen ser más costosos fabricar granulometrías muy pequeñas, ya que pasa por varios filtros hasta ser del tamaño adecuado [9].

Respecto al precio de venta no presenta una variabilidad alta de un año a otro año, los precios bajos del producto en el mercado tienen su base en que los costos de producción no son elevados sobre todo en Ecuador. Los precios de venta están basados en el precio mínimo y un margen de utilidad, el precio mínimo está basado a su vez, directamente en el estimado de costos, el precio mínimo es igual al costo variable unitario e indica que bajo ciertas circunstancias es posible vender a un precio tal que

permita recuperar los factores utilizados directamente en la producción [9].

Mediante un estudio de mercado [10], se determinó que los precios de carbonato de calcio variaban de acuerdo a su granulometría y a su calidad, que depende de donde ha sido extraída la piedra caliza y al proceso de molienda. Se encontró que para el tipo de malla número 40, su precio fluctúa entre 0.80 y 1.25 centavos de dólar y para malla número 200, su precio fluctúa entre 1.50 y 3 dólar por saco de 45 kilos que es la presentación más comúnmente utilizada.

Debido a su composición química el $CaCO_3$ es de gran utilidad en la elaboración de productos que tienen una gran diversidad de aplicaciones en la industria del papel, del plástico, del aseo, de caucho, de pinturas, en la industria farmacéutica, cosmética, alimenticia, en la agricultura y en la acuicultura. Otra de sus importantes usos constituye la industria del jabón detergente en barra y la elaboración de dentífricos. Se utiliza en la industria de los cauchos sintéticos naturales y en los compuestos sirve como refuerzo [9].

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Descripción del Diseño Experimental.

Este trabajo se centra en desarrollar un material compuesto que contenga PP en mezcla con $CaCO_3$. Lo que se espera de este compuesto es que mejore las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de la matriz polimérica.

El tipo de diseño que se utilizó fue modificando la concentración de $CaCO_3$ en la matriz polimérica, en un rango del 5% al 30% de $CaCO_3$ en la mezcla total.

Las propiedades mecánicas que se analizaron fueron:

- Resistencia al impacto.
- Resistencia a la tracción.

Las propiedades reológicas que se analizaron fueron:

- Índice de fluidez.

Las propiedades térmicas que se analizaron fueron:

- Análisis Termo Gravimétrico.

3.1.1. Materiales a utilizar.

En este apartado, se describe las principales características de los materiales que se han utilizado para la realización de la parte experimental del trabajo. Para cada uno de ellos se indica las principales características y se presenta los valores de sus propiedades mecánicas más importantes. También se presenta la información suministrada por los fabricantes o proveedores de los productos de las diferentes materias primas.

Se utilizó como material de relleno carbonato de calcio, y el tipo de resina utilizado fue polipropileno.

La obtención del CaCO3 no fue ningún problema ya que existe en los laboratorios de LEMAT, por una donación de una cantera de la comuna de San Antonio ubicada en el Km 78 vía Playas. El peso específico del carbonato de calcio es

el orden de 2.6 - 2.7 g/cm^3 y su respectivo tamaño de grano fluctúa de 1 a 10 µm.

El PP usado es virgen, es decir, sin procesar, marca BRASKEM, proveniente de Brasil, este polímero posee una fluidez media que permite la dispersión y la procesabilidad del material compuesto. Este material se encuentra en forma de granzas de color blanco semi transparente, sus propiedades se muestran en tabla.

TABLA 2. PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO MARCA BRASKEM

Densidad (g/cm^3)	0.91
Temperatura de Fusión (°C)	160
Alargamiento de Ruptura (%)	650
Resistencia a la Ruptura (Kg/cm^2)	300
Resistencia a la Tracción (N/mm^2)	33
Resistencia al Impacto (KJ/m^2)	10
Módulo Elástico (N/mm^2)	1300

3.1.2. Equipos.

En este apartado se describen los equipos que se han empleado para la realización experimental. Incluyen los equipos de laboratorio para la preparación y tratamiento del compuesto, también aquellos utilizados para la transformación, y los equipos empleados para la caracterización de los compuestos.

Los equipos que se utilizaron para el desarrollo del proyecto son los que se describen a continuación:

Mastersizer.

Se ha empleado un equipo de nombre mastersizer, sirve para determinar el tamaño de grano de la partícula de cualquier, en este caso del CaCO3, en el cual se necesita conocer los índices de refracción tanto del CaCO3, como del dispersante y tener conocimiento del aditivo que se va utilizar para que no se aglomeren las partículas; puede ser para sólidos o partículas. Facilitado por el laboratorio de reología de LEMAT.

FIGURA 3.1 ANALIZADOR DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS

Plastografo Brabender.

Este equipo es utilizado para definir diferentes parámetros en el procesamiento de los polímeros como: tiempo de degradación a una temperatura dada, torque necesario para hacer fluir el material, temperatura óptima de trabajo, velocidad de trabajo entre otros; sirve para que la mezcla sea homogénea, debido a su diseño y a la cantidad de la muestra que se debe colocar, que es de 40 a 50 gramos. Su marca es Plastographp, de origen Alemán, facilitado por el laboratorio de plásticos de ASEPLAS-ESPOL.

FIGURA 3.2 BRABENDER

Molino de Cuchillas.

Se ha empleado un molino de cuchillas para reducir el tamaño de los materiales compuestos a tamaño de pellets o polvo, para que puedan ser transformados por inyección. El molino consta de cuchillas cortantes giratorias. En la parte inferior de la cámara se encuentra una rejilla para regular el tamaño de corte del material. En la parte superior se encuentra una tolva de alimentación. La alimentación será de manera manual, facilitado en el laboratorio de plásticos de ASEPLAS-ESPOL.

FIGURA 3.3 EQUIPO UTILIZADO PARA TRITURAR LA MEZCLA

Máquina de Inyección.

Los materiales que se conformaron mediante moldeo por inyección. El equipo de inyección EMPC-9000 (Easy Micro Process Controller), proveniente de China; permite obtener probetas normalizadas para ensayos mecánicos de tensión, impacto y dureza. La inyección se ha realizado en un molde de acero de acuerdo a la norma ASTM 3641, facilitado en el laboratorio de plásticos de ASEPLAS-ESPOL.

FIGURA 3.4 EQUIPO UTILIZADO PARA OBTENER LAS PROBETAS DE TRACCIÓN E IMPACTO.

Péndulo de Impacto.

Este equipo es de marca Tinius Olsen y consiste de una base maciza en la cual es montado un tornillo de sujeción para agarrar al espécimen y al cual será conectado, a través de una armadura rígida y rodamientos, un martillo tipo péndulo. La máquina tiene también un mecanismo para agarrar y lanzar el péndulo y un mecanismo para indicar la energía de rompimiento del espécimen, facilitado por el laboratorio de plásticos de ASEPLAS-ESPOL.

FIGURA 3.5 EQUIPO UTILIZADO PARA EL ENSAYO DE RESISTENCIA DE IMPACTO

Máquina Universal para ensayos mecánicos.

Los ensayos de las propiedades de tracción se realizaron en una máquina universal para ensayos de tracción de marca Shimadzu, modelo AG-IS, capacidad máxima 10 KN. Las propiedades a la tracción incluyen: fuerza máxima, esfuerzo máximo, esfuerzo de fluencia, porcentaje de deformación y esfuerzo de ruptura. Los datos de los ensayos son registrados y tratados de una forma automática por un programa informático; que registra los valores fuerza-

deformación, se encuentra en el laboratorio de LEMAT-ESPOL.

Para el ensayo de tracción se utiliza un puente con dos apoyos que permite regular la distancia entre apoyos. La probeta a ensayar se coloca entre los dos apoyos y un punzón en la parte superior se sitúa sobre la pieza a ensayar.

FIGURA 3.6 MÁQUINA UNIVERSAL

Plastómetro.

La medida del grado de fluidez de los materiales fundidos se ha realizado mediante un plastómetro marca Tinius Olsen, modelo MP-993, facilitado por ASEPLAS. El plastómetro está formado por un cilindro calentado por calefacción eléctrica por un sistema de control de temperatura en el punto de

entrada del material y tiene una boquilla en su parte interior. El material a fundir se introduce en un cilindro en el interior que posee una tobera desmontable en la parte inferior, por donde fluye el material fundido. El flujo del material a través del orificio de una tobera es inducido por la presión de un émbolo de peso estándar para ejercer una presión determinada sobre el material fundido. La determinación del índice de fluidez consiste en medir el peso del material fundido que ha salido por el orificio de la tobera durante 10 minutos.

FIGURA 3.7 EQUIPO UTILIZADO PARA ENSAYO DE ÍNDICE DE FLUIDEZ

Termobalanza (TGA/DSC).

La prueba de termo gravimetría se ha realizado con el equipo de Marca TA, modelo SDT Q600, este se compone de una balanza de alta precisión, un horno de calentamiento por radiación y un termopar. La atmosfera puede ser inerte (nitrógeno o argón) o reactiva (aire); el caudal del gas puede ser regulable.

En los ensayos de DSC, este equipo permite evaluar los procesos térmicos que experimentan los materiales cuando son sometidos a ensayos realizados a velocidad de calentamiento constante. La diferencia suministrada a la muestra y a la muestra de referencia, ambas expuestas al mismo programa de temperaturas, es registrada y procesada de forma automática por el equipo mediante un programa informático. Esta técnica permite evaluar el comportamiento de materiales termoplásticos, tales como su identificación, y composición en caso de mezclas, el porcentaje de cristalinidad y su capacidad calorífica, entre otros. La velocidad de calentamiento realizado para el ensayo ha sido de 20 °C/min. Los ensayos se han realizado en atmosfera inerte con nitrógeno.

FIGURA 3.8 EQUIPO UTILIZADO PARA EL ENSAYO DE TGA/DSC

3.2. Elaboración de experimentos.

La parte experimental de este proyecto ha consistido en la caracterización de los compuestos obtenidos, se describen las metodologías experimentales empleadas para la elaboración de los diferentes compuestos y la caracterización de sus propiedades.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

Descripción del diseño de experimentos.

Se desarrolló un esquema de la preparación y caracterización de los compuestos, para obtener un enfoque global desde la selección del material, mezclado, proceso, transformación del compuesto, caracterización del compuesto y los resultados de los ensayos realizados.

Preparación de los compuestos de PP y CaCO3.

- Mezclado.
- Extrusión de las mezclas.
- Molido de las mezclas.
- Molido por inyección de las mezclas.
- Evaluación de las mezclas.

3.2.1. Descripción del Diseño Experimentos.

A continuación se presenta un esquema de la preparación y caracterización de los compuestos.

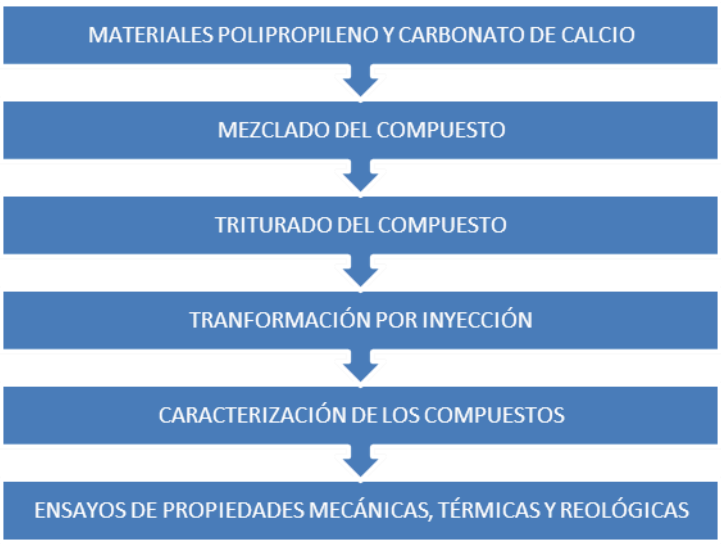


FIGURA 3.9 ESQUEMA DEL TRABAJO REALIZADO CON POLIPROPILENO Y CARBONATO DE CALCIO

3.2.2. Preparación de los compuestos de PP y CaCO3.

Para estudiar la influencia del carbonato de calcio en las propiedades del polipropileno se han preparado compuestos formados por la mezcla de polipropileno con distintos porcentajes de carbonato de calcio.

TABLA 3 COMPOSICIÓN DE COMPUESTOS FORMADOS POR LA MEZCLA DE PP/CaCO3

	% PP	% CaCO3
MUESTRA 1	100	0
MUESTRA 2	95	5

MUESTRA 3	90	10
MUESTRA 4	80	20
MUESTRA 5	70	30

Para preparar los compuestos a diferentes porcentajes, primero se realizó la mezcla de forma manual con un total de mezcla de 500 gramos, posteriormente fue llevada a un plastografo para extruír las mezclas en proporciones de 40 gramos en un tiempo de 30 minutos cada proporción con una velocidad de tornillo de 150 rpm para mejorar la dispersión de las partículas y 190°C en las tres zonas de trabajo, como son alimentación, plastificación y dosificación.

Terminado de extruír todas las mezclas, se procede a triturar los compuestos con la ayuda de un molino de cuchillas, para tener las mezclas en forma de pellets o polvo, y fueron posteriormente inyectadas.

3.2.3. Preparación de las probetas.

Para iniciar el proceso de elaboración de las probetas se debe de tener encendida por lo menos 30 minutos para que las zonas de calentamiento se encuentren en la temperatura especificadas por el operador.

Los parámetros como temperatura, presión y velocidades deben ser ingresados y depende de la experiencia del operador y la capacidad de la máquina. Se ingresa material molido por una tolva, posteriormente se ingresa los parámetros tanto en el cierre del molde como en la abierta del molde.

Una vez inyectado el material da como resultado las probetas normalizadas en serie, tanto de tracción como de impacto, finalmente realizar las respectivas pruebas anteriormente mencionadas.

3.3. Caracterización de los compuestos.

Se presenta el resultado de los compuestos para el desarrollo del presente proyecto. La caracterización se realiza en base de las especificaciones suministradas y de los resultados del trabajo experimental mediante técnicas calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico, propiedades mecánicas y reológicas.

3.3.1. Resistencia a la tracción. ASTM D-638

Este ensayo de tensión para compuestos formados de PP con CaCO3. Para realizar los ensayos correspondientes a la

caracterización mecánica, se utilizaron probetas normalizadas de tipo I de la norma ASTM D-638, cuyas dimensiones se describe en el gráfico siguiente.

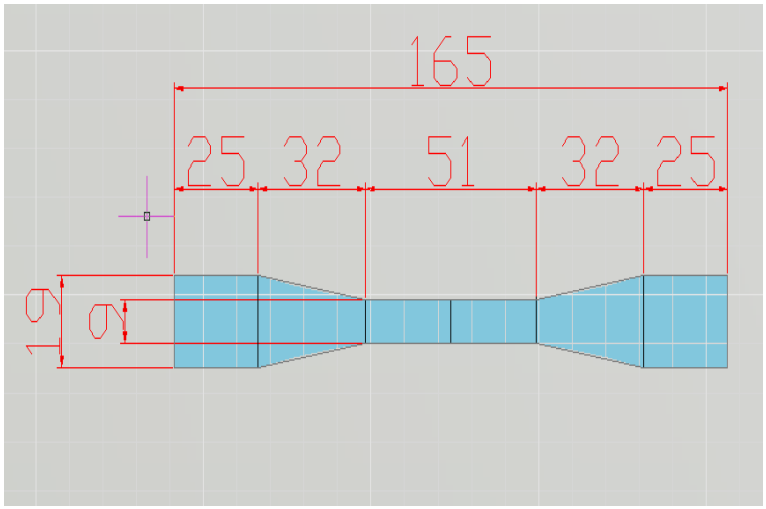


FIGURA 3.10 MEDIDAS DE PROBETAS DE TENSIÓN TIPO I SEGÚN LA NORMA ASTM D-638

Teniendo un espesor de 32 mm ± 0.4 mm.

Con este ensayo se espera obtener el esfuerzo máximo, el esfuerzo de ruptura y la elongación correspondiente, para lo cual se realizó 5 probetas por cada mezcla para realizar el ensayo correspondiente, para obtener una aproximación de los datos obtenidos, según las especificaciones de la norma,

se decidió realizar 8 probetas por la probabilidad que se rompa fuera de la longitud L (Figura 3.11)

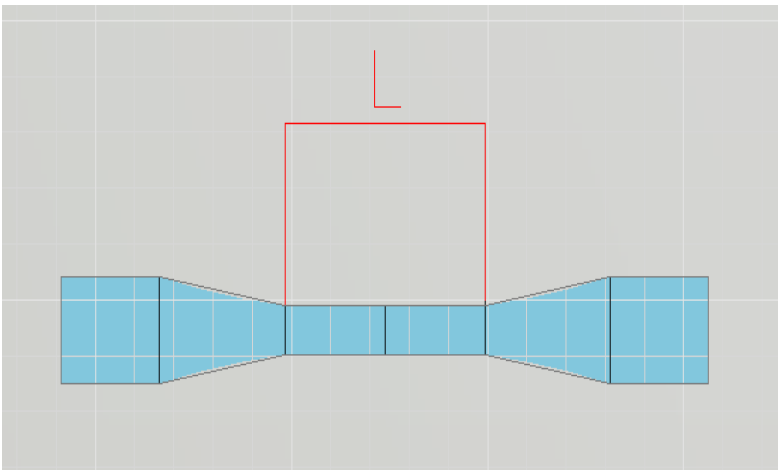


FIGURA 3.11 DISTANCIA L DE LA PROBETA DE TENSIÓN

Velocidad de ensayo.

La velocidad de las pruebas será una velocidad relativa de movimiento de las muelas. Para la realización de la prueba se trabajó con una velocidad de deformación de 100 mm/min y con una temperatura de 24.5°C, en una máquina de tracción de marca Shimadzu, modelo AG-IS, capacidad máxima 10 KN.

3.3.2. Resistencia al Impacto. ASTM D256

En los ensayos de impacto se mide como el material se comporta al absorber energía rápidamente, pero en circunstancias reales, debido que los materiales se someten a fuerzas de impacto para lo cual se necesita medir cuan rápido el material absorbe fuerzas este tipo de fuerzas este tipo de fuerzas.

Con este ensayo estandarizado se trata de medir el comportamiento del material con golpes, colisiones o caídas.

Para realizar este ensayo se rige en la norma ASTM D256-06, que proporciona 4 métodos diferentes los cuales miden diferentes rangos de energía de impacto, el que debemos usar depende del tipo de material a ser ensayado.

El método usado para este ensayo es el método A, de acuerdo a la norma que indica que este método se usa para materiales que posee de impacto mayor a 27 J/m.

Para la realización de las pruebas se utilizó una maquina Izod marca Instron, facilitado por ASEPLAS, en que consta de un brazo que posee un brazo determinado, y tiene un movimiento de péndulo con una velocidad tal que mida la

cantidad de energía absorbida por el mismo. En la parte superior posee un panel electrónico donde se ingresa el espesor de la probeta y posteriormente arroja los resultados de la prueba.

Las dimensiones geométricas del espécimen o probeta esta detallada por el gráfico siguiente.

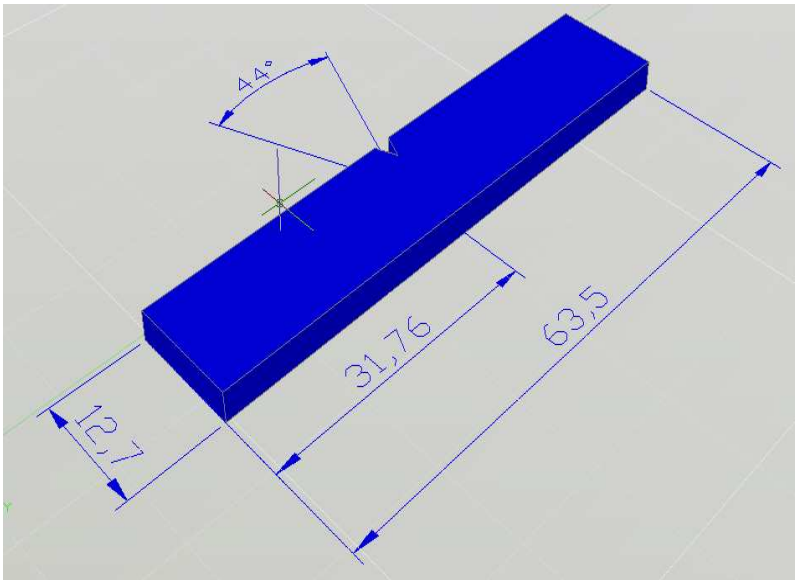


FIGURA 3.12 MEDIDAS DE LA PROBETA DE IMPACTO

El espesor de la probeta es de 2.9 mm.

Las consideraciones que debe tener para realizar las pruebas, que las superficies laterales deben ser paralelas, estar completamente lisas y planas, se debe revisar las probetas antes de realizar las pruebas.

Las probetas de las pruebas se realizará conforme a las dimensiones y geometría, excepto en los siguientes puntos como se indica en la figura.

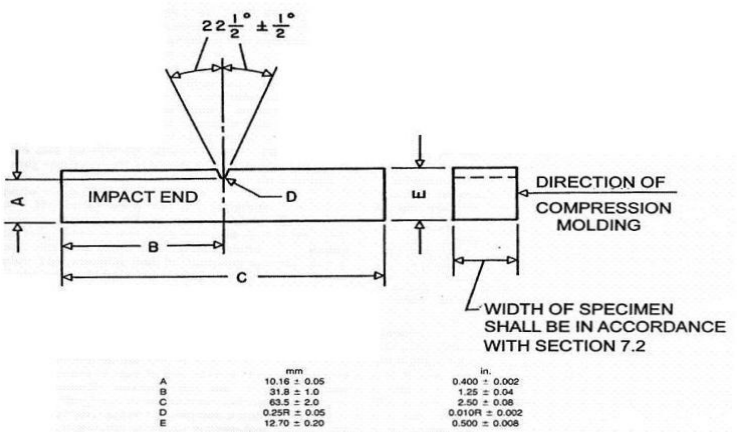


FIGURA 3.13 DIMENSIONES DE UNA PROBETA DE PRUEBA DE IMPACTO TIPO IZOD

La posición de la probeta esta detallada en el gráfico a continuación.

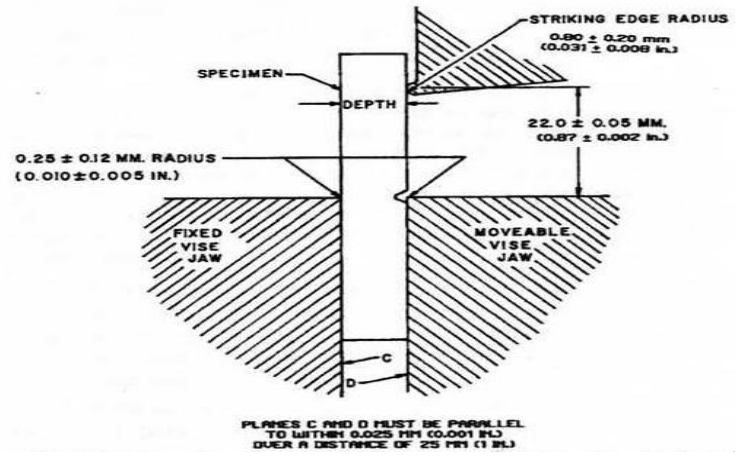


FIGURA 3.14 RELACIÓN DEL TORNILLO DE SUJECIÓN, ESPÉCIMEN Y BORDE DE IMPACTO.

3.3.3. Índice de Fluidez. ASTM D-1238

La prueba de índice de fluidez es un método para una rápida determinación de las propiedades de fluidez de las masas de termoplásticos. El material al ser calentado empieza a fluir por el orificio; el primer material saliente se descarta. Si la masa no tiene burbujas, se cortan con una espátula o cuchilla trozos a espacios de tiempo constante y se pesan. Este es el método apropiado para poliolefinas.

El índice de fluidez no es más que la masa en gramos de un fundido de plástico que se hace pasar a través de una boquilla normalizada durante 10 minutos. Con una fuerza del pistón y temperatura determinadas.

Los resultados de las mediciones, para una misma serie de materiales permiten sacar conclusiones sobre el peso molecular medio. Un índice de fluidez alto indica que la capacidad de fluir del material es mayor y un bajo grado de polimerización.

El peso que utiliza el pistón para presionar el material depende del tipo de material a usarse, para el polipropileno

se pueden usar pesos de 2.16 y de 10 Kg. Para este ensayo se utilizó un peso de 2.16 Kg y con una temperatura de 190°C. Se empleó una boquilla normalizada de 2.095 mm de diámetro y 8 mm de longitud. Se tomaron un mínimo de 10 medidas en un intervalo de 10 minutos, que fueron promediadas para el cálculo del índice de fluidez, según la norma ASTM D-1238

Las condiciones del procedimiento se detallan a continuación:

D 1238

TABLE 1 Standard Test Conditions, Temperature, and Load

Condition		Temperature, °C	Total Load Including Piston, kg	Approximate Pressure	
Obsolete-For-reference only	Standard Designation			kPa	psi
A	125/0.325	125	0.325	44.8	6.5
B	125/2.16	125	2.16	298.2	43.25
C	150/2.16	150	2.16	298.2	43.25
D	190/0.325	190	0.325	44.8	6.5
E	190/2.16	190	2.16	298.2	43.25
F	190/21.60	190	21.60	2982.2	432.5
G	200/5.0	200	5.0	689.5	100.0
H	230/1.2	230	1.2	165.4	24.0
I	230/3.8	230	3.8	524.0	76.0
J	265/12.5	265	12.5	1723.7	250.0
K	275/0.325	275	0.325	44.8	6.5
L	230/2.16	230	2.16	298.2	43.25
M	190/1.05	190	1.05	144.7	21.0
N	190/10.0	190	10.0	1379.0	200.0
O	300/1.2	300	1.2	165.4	24.0
P	190/5.0	190	5.0	689.5	100.0
Q	235/1.0	235	1.0	138.2	20.05
R	235/2.16	235	2.16	298.2	43.25
S	235/5.0	235	5.0	689.5	100.0
T	250/2.16	250	2.16	298.2	43.25
U	310/12.5	310	12.5	1723.7	250.0
V	210/2.16	210	2.16	298.2	43.25
W	285/2.16	285	2.16	298.2	43.25
X	315/5.0	315	5.0	689.5	100.0

FIGURA 3.15 TABLA DE CONDICIONES, TEMPERATURA Y CARGA ESTÁNDAR

3.3.4. Análisis Termo Gravimétrico.

El análisis termo gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido son técnicas utilizadas en el campo de los materiales poliméricos que permiten obtener información sobre cambios de pérdidas de masas, transformaciones de fases así como propiedades térmicas relacionados con aspectos morfológicos y de procesado entre otros.

El equipo utilizado para los ensayos de TGA/DSC es un analizador térmico marca TA, se trabajó con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min desde una temperatura de 40°C hasta 900°C, utilizando nitrógeno como gas inerte. Las muestras fueron tomadas a partir de la zona próxima al punto de inyección de las probetas inyectadas, con un peso comprendido entre 6 y 10 mg, con tiempo total de duración de cada ensayo de 90 minutos, se realizó dos ensayos por cada mezcla y se selecciona los mejores resultados.

A partir de los termogramas obtenidos se han determinado para cada material los siguientes parámetros: temperatura de cristalización (*Tc*), tomada como la del máximo del pico exotérmico; la cantidad *Tk*-*Tc*, donde *Tk* es la temperatura de

la intersección entre la línea base y la pendiente inicial de la exoterma; la anchura a media altura (Δ*w*) del pico exotérmico de cristalización; la temperatura de fusión (*Tm*), tomada como el máximo del pico endotérmico y la entalpía de fusión (Δ*Hm*), siendo el área del pico endotérmico.

A partir de los valores de entalpía de fusión *(*Δ*Hm*) pudo estimarse el contenido de fase cristalina o cristalinidad (*Xm*) de los materiales, a partir de la siguiente expresión:

$$Xm = \Delta Hm / \Delta Ho$$

Donde Δ*Ho* es un valor teórico de la entalpia de fusión del polipropileno supuesto 100% cristalino y monodisperso, de valor 207.1 J/g.

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Se evaluaron las propiedades de las 5 mezclas bajo las siguientes normativas:

- Resistencia a la tracción. ASTM D-638
- Resistencia al impacto. ASTM D-256
- Índice de fluidez. ASTM D-1238
- Análisis termo gravimétrico. (TGA/DSC)

En la siguiente sección se presentará los resultados obtenidos.

Se realizaron 5 mezclas con diferentes porcentajes de carbonato de calcio. La proporción final del compuesto es la que se muestra en la siguiente tabla:

TABLA 4. PROPORCIÓN DE LOS COMPUESTOS REALIZADOS.

	% PP	% CaCO3
MUESTRA 1	100	0
MUESTRA 2	95	5
MUESTRA 3	90	10
MUESTRA 4	80	20
MUESTRA 5	70	30

El presente trabajo se concentrará esencialmente en el efecto del carbonato de calcio sobre las propiedades de compuestos de polipropileno reforzado con partículas de CaCO3.

4.1. Resistencia a la tracción.

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la tracción, según la norma ASTM D-638.

TABLA 5. MÓDULOS ELASTICOS OBTENIDOS

Resultados de la variación del Módulo Elástico. (MPa)						
CaCO3 (%)	**Ensayo1**	**Ensayo 2**	**Ensayo 3**	**Ensayo 4**	**Ensayo 5**	**Media**
0	392.97	346.12	406.70	346.82	408.93	380.31

5	677.74	769.12	609.77	752.42	741.69	710.15
10	585.61	527.40	511.17	504.51	598.19	545.38
20	830.60	885.78	761.90	698.58	824.65	800.32
30	571.51	695.88	711.25	687.30	696.71	672.53

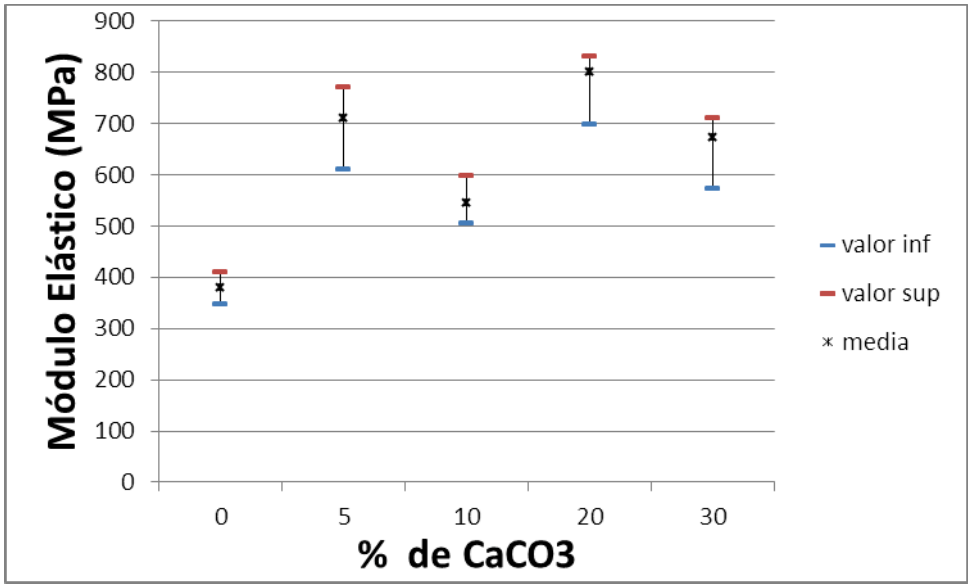


FIGURA 4.1 MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LOS COMPUESTOS

En la figura 4.1 se puede apreciar que existe un aumento del módulo elástico a medida que aumenta la concentración de CaCO3 en la matriz polimérica. En la figura 4.2 se puede apreciar un crecimiento del esfuerzo de ruptura con la misma tendencia. Este crecimiento del módulo elástico surge debido a que el CaCO3 es un material particulado con propiedades rígidas mejores que las termoplásticas, por lo que al ser dispersado dentro de la matriz polimérica se

restringela elongación de la matriz provocando un decrecimiento en su elongación y aumenta el módulo elástico y del esfuerzo de ruptura.

TABLA 6. ESFUERZOS DE RUPTURA OBTENIDOS

Resultados de la variación del Esfuerzo de Ruptura. (MPa)						
CaCO3 (%)	**Ensayo1**	**Ensayo 2**	**Ensayo 3**	**Ensayo 4**	**Ensayo 5**	**Media**
0	22.1176	22.4825	22.0254	16.3097	26.6650	22.52
5	32.4657	26.7878	30.7295	29.2852	22.9934	28.45
10	30.3531	31.3595	32.4227	30.3992	31.1060	31.13
20	24.7373	24.5529	30.4760	29.1700	22.2021	26.23
30	29.7923	29.8614	30.5759	29.5541	28.4555	29.65

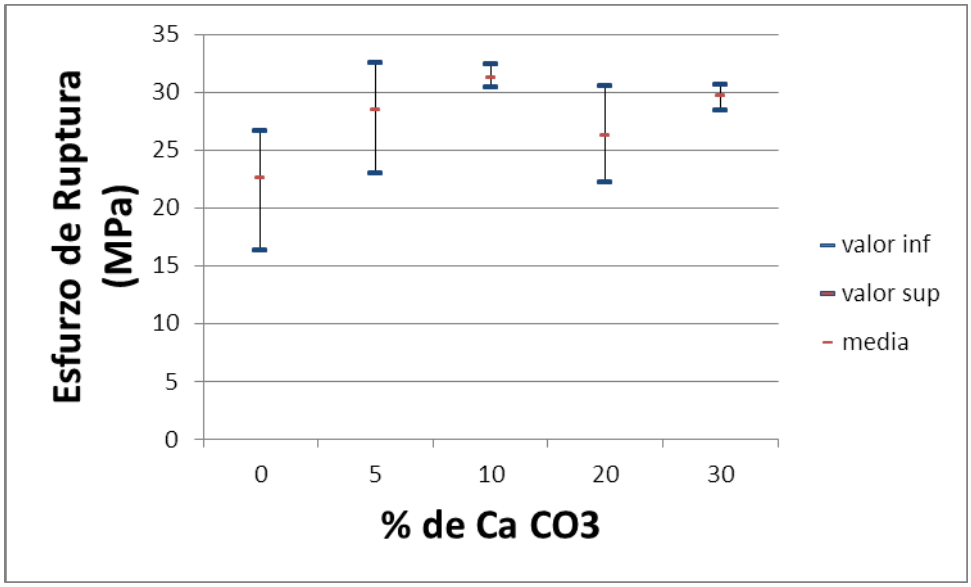


FIGURA 4.2 ESFUERZO DE RUPTURA VS PORCENTAJE CaCO3

En el análisis de resultados, se puede mencionar que para obtener mejoras de las propiedades mecánicas adicionando CaCO3 en grandes proporciones, depende de una correcta distribución y dispersión de CaCO3 en la matriz polimérica, porque pueden aglomerarse las partículas de CaCO3, produciendo concentradores de esfuerzo al momento de aplicar la carga, por consiguiente produciendo la falla del material

4.2. Resistencia de Impacto.

Con los ensayos de impacto se obtuvó los siguientes resultados.

TABLA 7. RESISTENCIA AL IMPACTO OBTENIDA

CaCO3 (%)	Espeso de la Probeta (mm)	Energía de Impacto (J/m)	Resistencia de Impacto (KJ/m^2)
0%	2.9	94.60	30.94
	2.9	92.68	
	2.9	95.54	
	2.9	84.05	
	2.9	81.73	
5%	2.9	47.86	17.33
	2.9	51.80	
	2.9	47.20	
	2.9	51.08	
	2.9	53.31	

10%	2.9	45.87	17.12
	2.9	49.18	
	2.9	46.76	
	2.9	48.52	
	2.9	57.83	
20%	2.9	60.19	19.14
	2.9	60.27	
	2.9	46.32	
	2.9	62.45	
	2.9	48.30	
30%	2.9	65.36	20.72
	2.9	60.77	
	2.9	52.66	
	2.9	61.27	
	2.9	60.39	

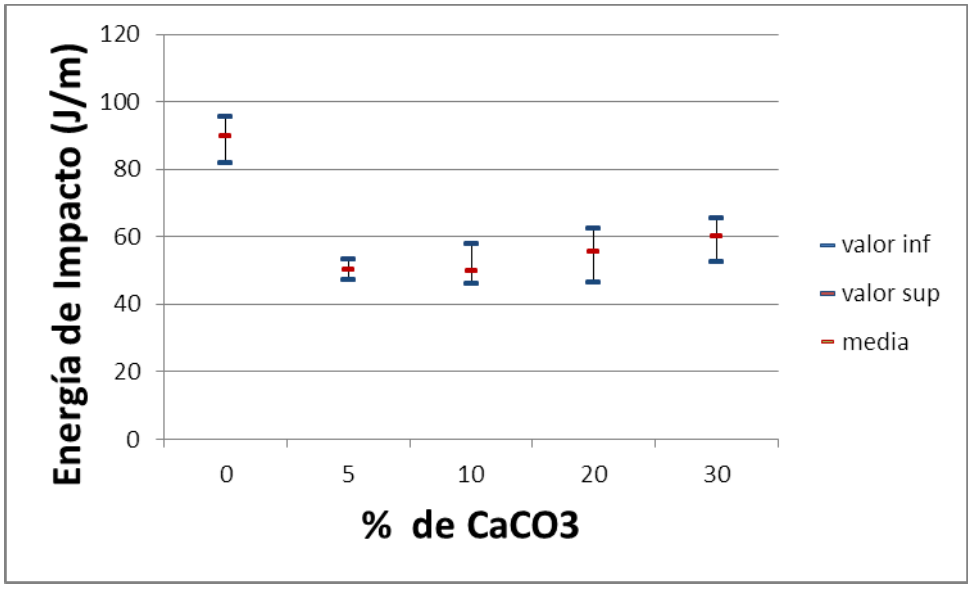


FIGURA 4.3 RESULTADOS DEL ENSAYO DE IMPACTO DE LOS COMPUESTOS

En los resultados obtenidos se puede observar que a medida se incrementa la concentración de CaCO3 la energía de impacto se aproxima a la energía de impacto del PP puro, el cual es un material rígido y a mayor proporción entrega lo mejor de las propiedades de relleno, a nivel macro las propiedades tensiles aumentan debido al aumento de rigidez del compuesto, en cambio a nivel micro las propiedades de impacto comienza a disminuir debido que genera concentradores de esfuerzos debido a ínfimos aglormeramientos dentro del compuesto; por lo que las grietas se propagan dentro del compuesto y por consiguiente produciendo la falla del material por fractura, originando la caída de energía de impacto.

4.3. Índice de Fluidez.

En la tabla 8 se muestra los resultados obtenidos de la prueba de índice de fluidez.

TABLA 8. ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

CaCO3 (%)	Número de corte.	Peso de corte. (g)	Flow Rate (g/10min)	Promedio Flow Rate (g/10min)
0%	1	0.26	13.225	13.941
			13.839	
			14.050	
			14.694	
5%	1	0.30	16.293	17.969
			17.253	
			17.691	
			20.638	
10%	1	0.32	16.248	25.261

			25.464	
			28.114	
			31.217	
20%	**1**	**0.28**	**22.307**	**24.411**
			23.214	
			25.741	
			26.380	
30%	**1**	**0.40**	**41.542**	**37.834**
			40.417	
			38.637	
			30.742	

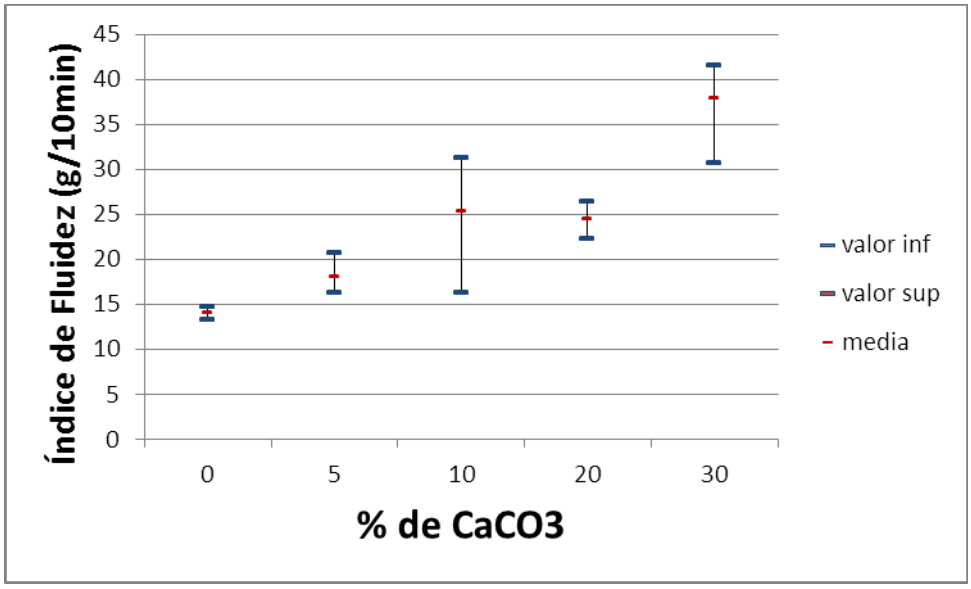


FIGURA 4.4 RESULTADOS DEL ENSAYO DE MFI

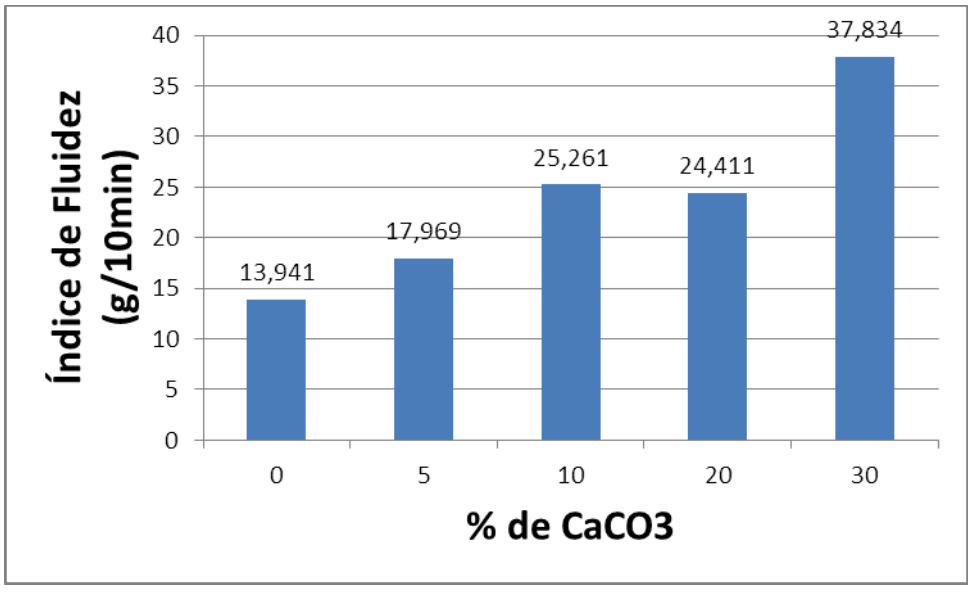


FIGURA 4.5 ÍNDICE DE FLUIDEZ

En la figura 4.4 y figura 4.5 se presenta la variación de los valores de siguientes muestras, en el cual arrojaron un aumento de esta propiedad a medida que aumenta la concentración de carbonato de calcio, respecto al PP puro, debido a una mejor dispersión de las partículas de $CaCO_3$. Esto se debe a la disminución de la viscosidad del material cargado, el porcentaje de carga de mineral es inversamente proporcional al índice de fluidez, debido a temperaturas de procesamiento (190 °C) y al tamaño de grano del $CaCO_3$ el material se funde en la matriz polimérica, es decir el PP con el $CaCO_3$, haciendo menos viscosa la mezcla, afectando por consiguiente al índice de fluidez, aumentándolo.

4.4. Análisis Termo Gravimétrico.

En la figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de análisis termo gravimétrico de los diferentes compuestos.

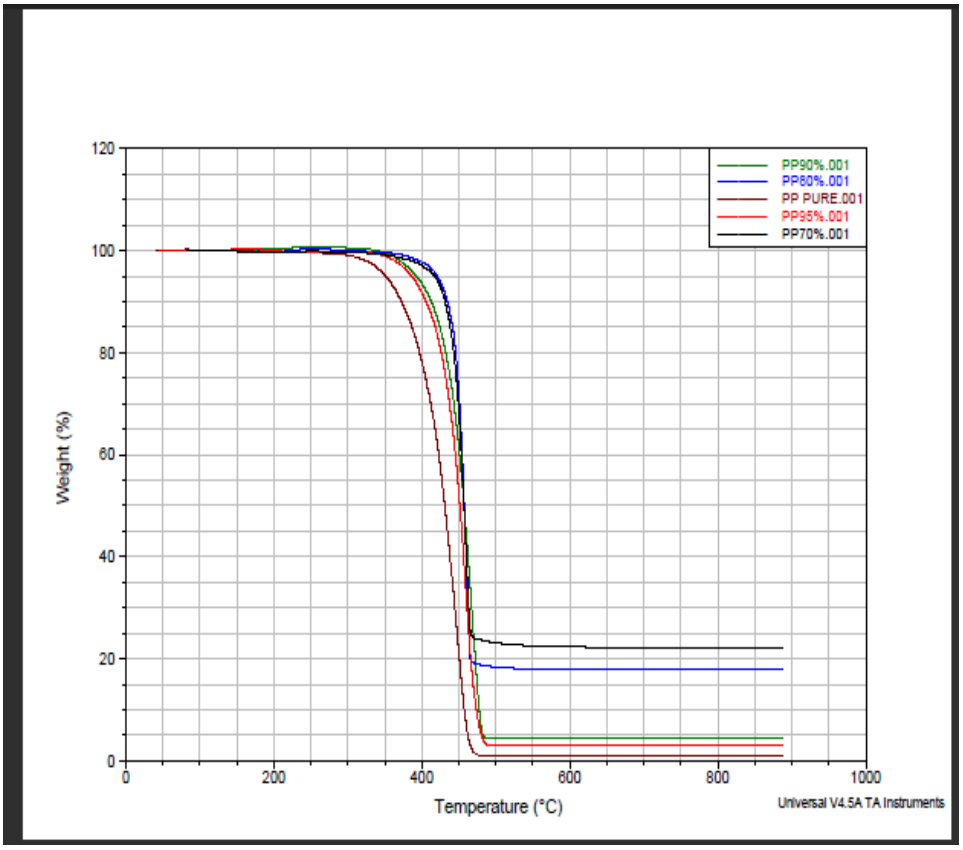


FIGURA 4.6 CURVAS DE TGA DE LOS COMPUESTOS

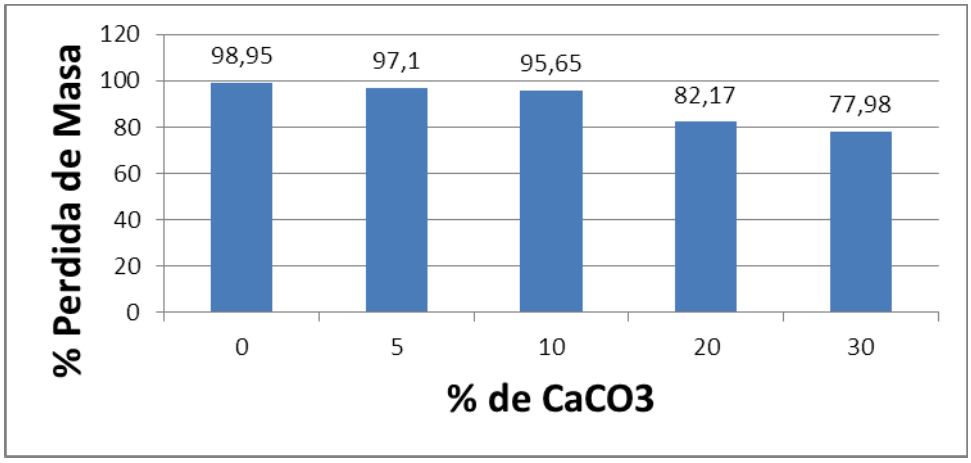


FIGURA 4.7 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE TGA DE LOS COMPUESTOS

En los gráficos 4.6 y 4.7 se puede determinar la disminución de pérdida de masa del compuesto a medida que aumenta la concentración de CaCO3 respecto al PP puro que es la máxima pérdida de masa, debido que la temperatura de descomposición del CaCO3 fluctúa entre 700°C y 750°C.

En la tabla 9 se muestra los datos de los resultados del análisis termo gravimétrico de todas las muestras, se verifica las respectivas temperaturas relacionadas con la temperaturas máximas de descomposición y las temperaturas cuando el compuesto pierde inicialmente el 5% de masa, en el cual a medida que aumenta la concentración del carbonato aumenta las temperaturas tanto la máxima y la temperatura cuando pierde el 5% de masa total.

TABLA 9 RESULTADOS DE TGA DE LOS COMPUESTOS.

CaCo3 (%)	**$T_{95\%}$ (°C)**	**Tmax (°C)**	**Total de Pérdida de Masa (%)**
0%	351.05	450.19	98.95
5%	386.40	462.18	97.10
10%	392.61	463.21	95.65

20%	420.71	464.64	82.17
30%	416.80	463.54	77.98

Calorimetría Diferencial de Barrido.

En la figura 4.8 se puede observar el comportamiento de los diferentes compuestos y sus respectivas temperaturas de cristalización y temperaturas de transición.

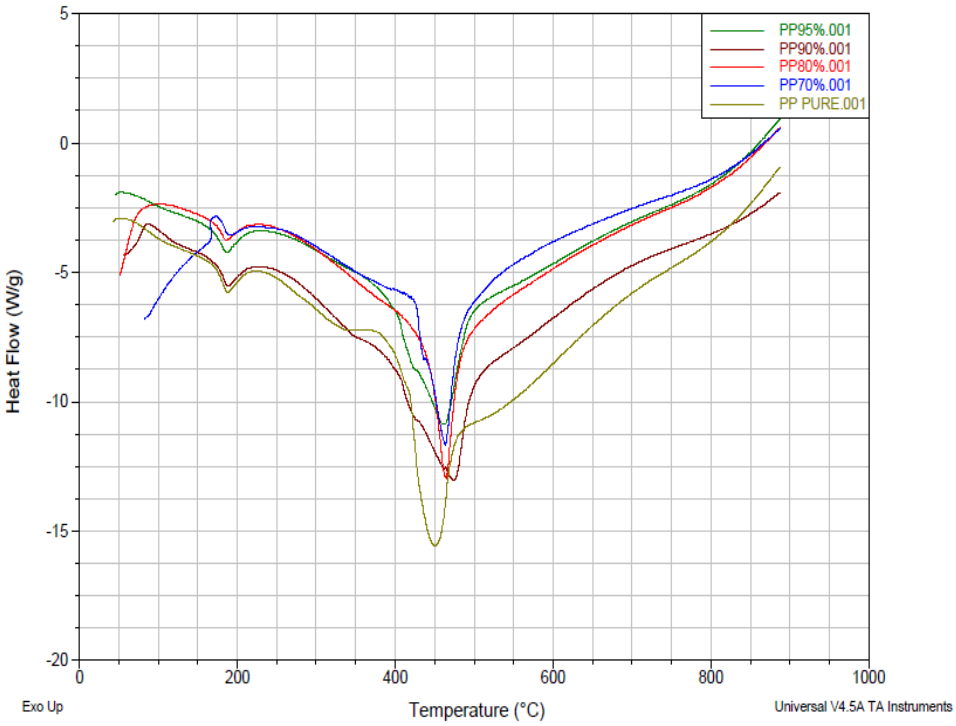


FIGURA 4.8. RESULTADOS DE LAS CURVAS DSC.

En la tabla 10 se muestra los parámetros de cristalización y de temperatura de transición vítrea para los ensayos DSC.

TABLA 10 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DSC

CaCO3 (%)	Tg (°C)	Tc (°C)
0	186.57	450.18
5	188.27	461.53
10	188.76	474.14
20	186.72	464.05
30	188.33	462.79

Para observar si el comportamiento térmicas de los materiales debido a la incorporación de CaCO3 al PP, análisis de se han realizado análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido. En la tabla 10 se presentan las temperaturas de transición y de cristalización de los compuestos que contienen cantidades crecientes de CaCO3. La temperatura de cristalización presenta un aumento de temperatura en función del aumento de porcentaje de CaCO3 en el compuesto.

Se puede verificar una estabilización térmica de los compuestos en las temperaturas de transición vítrea como en la temperatura de

cristalización con similares comportamientos; lo que varía es el flujo de calor de los compuestos.

CAPÍTULO 5

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

De acuerdo al resultado y al análisis estadístico, se puede concluir:

3.1. Conclusiones.

- Con los materiales preparados en esta investigación, se ha podido disponer de un amplio abanico de características mecánicas con pequeñas variaciones de la composición de la matriz. La aplicación de $CaCO_3$ como refuerzo en la preparación los materiales compuestos de PP contribuye a la mejora de las propiedades mecánicas. La adición de $CaCO_3$ produce un aumento de la resistencia máxima a la tracción, por consiguiente al módulo de elasticidad y el esfuerzo de ruptura, en cambio la deformabilidad se reduce debido a la velocidad de deformación realizada en esta investigación.

- Se evidencia un aumento significativo en las propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, módulo elástico y esfuerzo de ruptura con el aumento de concentración en peso del $CaCO_3$, debido a que es un relleno de refuerzo/carga propia del mineral.

- En lo referente a la resistencia de impacto, la energía de impacto se reduce en menos proporción de $CaCO_3$, pero a medida que aumenta la concentración del carbonato de calcio la energía de impacto aumenta acercándose a la energía del impacto al PP puro, esto depende que el PP que se trabajó posee un alto valor de energía absorbida. Sin embargo la disminución de la energía de impacto de los compuestos, esto no es tan relevante considerando los incrementos significantes en los valores de las propiedades mecánicas como el módulo elástico y el esfuerzo de ruptura.

- Respecto al Índice de Fluidez aumenta su valor a medida que aumenta el porcentaje de carbonato de calcio, debido que disminuye la viscosidad con el aumento de las partículas rígidas del mineral. El índice de fluidez es un indicador para el control de calidad del material.

- Relacionado al análisis termo gravimétrico mientras existe mayor porcentaje de carbonato de calcio, la pérdida de masa es menor, debido a la presencia de impurezas del mineral como hidratos y sulfatos de calcio, debido a que la temperatura de descomposición de los sulfatos es menor respecto al del carbonato de calcio. En esta investigación la temperatura de degradación de los compuestos fluctúa entre los 350 °C y 450 °C. Para determinar la cinética intrínseca de la reacción depende de muchos factores tales como el gas que actúa sobre la muestra, la cantidad de muestra y la temperatura de descomposición de los materiales que conforman el compuesto. En la figura 4.6 se puede observar que existe una insignificante concentración de impurezas debido al porcentaje de pérdida de masa de los compuestos.

- Los resultados obtenidos muestran un marcado aumento de las propiedades mecánicas de los compuestos de PP con CaCO3; se puede estimar que existe una buena capacidad de mezclado en el brabender.

- Se puede concluir que la creación de compuestos de polipropileno y carbonato de calcio representa una alternativa económica en relación a los costos del material y en

propiedades debido a su aumento de propiedades en comparación con el polipropileno puro.

3.2. Recomendaciones.

- Se recomienda realizar un estudio comparativo de los costos en producir productos a partir de la formación de estos compuestos y verificar el tiempo de degradación del compuesto, tomando en consideración los impuestos que aplica el gobierno nacional y la protección al medio ambiente.
- Se recomienda la creación de productos con estos compuesto como alternativa a los productos puros porque posee similares y mejores propiedades que el original y proponer como alternativa a las diferentes empresas del sector plástico en el Ecuador, por parámetros importantes que es la reducción de costos y la degradación del material; estos compuestos son utilizados en diferentes países del mundo y en especial en China.
- Proponer al desarrollo de estos compuestos por el motivo que en nuestro país existe una gran cantidad de carbonato de calcio por la presencia de alrededor de 42 canteras; y al

precio del mineral es económico respecto a otros materiales e inclusive al polipropileno.

BIBLIOGRAFÍA

1. **BELOSFKY, H.** “Plastics: Product design and process engineering”. Editorial Carl Hansen, 15-55, 1995.

2. “Historia de los polipropilenos” Consulta realizada en Junio 2008, http://www.textoscientificos.com/polimeros/historiadelospolipropilenos

3. **XING, Q.** “Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO3 nanocomposites with nonionic modifier”, 2004.

4. **MISRA, R.** “Some aspects of surface deformation and fracture of 5-20% calcium carbonate”, 2004.

5. **ZUIDERUM W.** “Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles”, 2002.

6. “Propiedades de los polipropilenos” Consulta realizada en Octubre 2008, http://www.textoscientificos.com/polimeros/poliproileno/propiedades

7. “Termoplásticos” Consulta realizada en Octubre 2008, http://www.textoscientificos.com/polimeros/poliproileno

8. **DOMINNINGHAUS, H.** “Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications”

9. **CEDEÑO, C.** “Proyecto para la creación de una empresa productora y comercializadora de Carbonato de Calcio”, Tesis de grado Espol, 2002

10. http://www.mundoanuncio.ec/Ecuador