



INSTITUTO
TECNOLÓGICO DE
CIUDAD MADERO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“ESTUDIO DE LA INDUCCION DE FASE BETA EN UN POLIPROPILENO
NUCLEADO CON CARBONATO DE CALCIO EN CONDICIONES DE ESCALA
INDUSTRIAL”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

I.Q. PEDRO NAVA DIGUERO

ASESOR DE TESIS:

**DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
DR. TOMAS LOZANO RAMIREZ**



INSTITUTO
TECNOLÓGICO DE
CIUDAD MADERO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“ESTUDIO DE LA INDUCCION DE FASE BETA EN UN POLIPROPILENO
NUCLEADO CON CARBONATO DE CALCIO EN CONDICIONES DE ESCALA
INDUSTRIAL”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

I.Q. PEDRO NAVA DIGUERO

MIEMBROS DEL JURADO:

PRESIDENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR. TOMAS LOZANO RAMIREZ
VOCAL:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	M.C. MARTINA MARTÍNEZ MARTÍNEZ

CD. MADERO, TAM., MEX

JUNIO 2007

I.Q. PEDRO NAVA DIGUERO



Instituto Tecnológico de Cd. Madero

D.I.

Cd. Madero, Tam., a 27 de Abril de 2007.

Área: Posgrado
Nº Oficio: U1.445/07
Asunto: Autorización de Impresión
de Tesis

C. ING. PEDRO NAVA DIGUERO
Presente.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“ESTUDIO DE LA INDUCCIÓN DE FASE BETA EN UN POLIPROPILENO NUCLEADO
CON CARBONATO DE CALCIO EN CONDICIONES DE ESCALA INDUSTRIAL”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

Atentamente
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

Ma. Yolanda Chávez Cinco
M.P. Marja Yolanda Chávez Cinco
Jefa de la División



S.E.P.
VISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I.T.C.M.

MYCHC ' HDAS ' cerc*

I.Q. PEDRO NAVA DIGUERO

Agradecimientos y Dedicatorias

A **Dios**, mi amigo fiel y fuente de revelación, sabiduría y dones necesarios para vivir esta vida.

A mi esposa **Norma Elizabeth** compañera incansable y bastión de fortaleza

A mis hijos **Pierre, Georges, Kimberly, Francis y Guillaume**, quienes con su afecto, paciencia, apoyo y motivación me ayudaron a culminar con éxito este objetivo

A mis padres **Pedro y Maria del Carmen** y mis hermanos **José Guillermo, Ingrid y Felipe**, quienes sin su apoyo este logro no hubiera sido posible

A mi Alma Mater, el **ITCM**, a la salud de su honra y prestigio, y a la **DEPI**, por su trabajo y compromiso

A mis asesores los **Drs. Tomas Lozano R., Ana Beatriz Morales C. y Francisco Rodríguez**, quienes con sus sabios consejos y directrices me permitieron desarrollar lo que fue un proyecto y ahora es una realidad.

A mis profesores de la maestría, especialmente **Hugo de Alva Salazar, José Luis Rivera Armenta, Rocío del Carmen Antonio Cruz, Martina Martínez Martínez, Ricardo García Alamilla, Aarón Melo Banda y Maria del Carmen Menéndez Cortazar** quienes dejaron una huella imborrable en mi corazón y en mi nueva formación

Al **CONACYT** por la oportunidad de la beca No. 195670 y al **Proyecto: PROMEP/1003.5/05/1951** "Simulación y modelamiento matemático del procesado de materiales plásticos particulados: Sistema PP/CaCO₃", por la disponibilidad de fondos

Al **Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)** especialmente los compañeros de la Planta Piloto I y del Departamento de Procesos de Transformación, **Concepción Jesús Rodríguez y Francisco Zendejas**

A mis queridas amistades: Al **Lic. Saúl Dueñas**, por quien nació la idea. A **Gabriela Pérez, Paola Martínez, Gabriela Cadena, Teresa Del Ángel y Alma Torres**, mis compañeras de generación por quienes tengo un profundo respeto y reconocimiento de su capacidad y valía y quienes además, me infundieron aliento y apoyo durante el proceso que significó cursar la maestría. Espero haber sido recíproco para ellas. Así también a **Yolanda y a Leonor**, compañeras y amigas quienes me apoyaron durante mis estancias en Saltillo.

CONTENIDO

Capítulo		
	Índice de Tablas y Figuras.	V
	Resumen.	IX
	Abstract	X
1.	Introducción.	1
2.	Marco Teórico	8
2.1.	Generalidades de la cristalización.	9
2.1.1.	Características de fundido del α PP.	10
2.1.2.	La β modificación.	12
2.1.3.	La cristalización del β iPP.	14
2.1.4.	Características del fundido y tendencia a la recristalización del β lpp.	15
2.2.	El carbonato de calcio como agente de nucleación.	17
2.2.1.	La modificación superficial en el carbonato de calcio.	18
2.3.	Parámetros operativos de la extrusión.	20
2.3.1.	Comportamiento como fluido del polipropileno fundido.	21
2.3.2.	Consideraciones de diseño de los extrusores Mono husillo y Doble husillo.	22
2.3.3.	Descripción del proceso de película plana.	29
3.	Metodología Experimental	32
3.1.	Materiales.	32
3.2.	Equipos.	32
3.3.	Técnicas de caracterización.	34
3.3.1.	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).	35
3.3.2.	Técnica de Extracción Soxhlet.	35
3.3.3.	Difracción de rayos X (DRX).	36
3.3.4.	Calorímetro diferencial de barrido (DSC).	36
3.3.5.	Microscopia con luz polarizada (MOP).	37
3.4.	Procedimientos.	37
3.4.1.	Modificación de superficie.	37

3.4.2.	Preparación de los concentrados (mezclado en el doble husillo).	38
3.4.3.	Preparación de las diluciones en el mono husillo.	41
3.4.4.	Preparación de diluciones con variación en la velocidad de jalado.	43
3.4.5.	Comprobación de la efectividad y actividad del carbonato de calcio como agente nucleante (compresión templada con enfriamiento súbito).	44
4.	Resultados y Discusiones.	46
4.1.	Modificación superficial del carbonato de calcio.	46
4.2.	Implementación de la obtención de la fase β en el PP a escala industrial.	49
4.2.1.	Sistema doble husillo en filamento con peletizado.	49
4.2.2.	Sistema mono husillo en película plana con velocidad de jalado constante.	58
4.2.3.	Sistema mono husillo en película plana con velocidad de jalado variable.	65
4.2.4.	Compresión templada con enfriamiento súbito.	69
5.	Recapitulación.	76
6.	Conclusiones.	78
7.	Referencias Bibliográficas.	81

Índice de Tablas y Figuras

Capitulo			
1	Tabla 1-1	Comparativo de producción y de ventas entre los plásticos más importantes en Europa, durante el período de 1992 a 1995.	2
3	Tabla 3-1	Identificación de las muestras de concentrados, serie K.	39
3	Tabla 3-2	Identificación de las muestras de las diluciones, series M, N y O.	42
3	Tabla 3-3	Identificación de las diluciones sometidas a esfuerzo de corte, series V, W, X, Y y Z.	43
4	Tabla 4-1	Resultado del estudio de DRX en concentrados procesados por sistema doble husillo.	51
4	Tabla 4-2	Resultado del estudio de DSC en concentrados procesados por sistema doble husillo.	53
4	Tabla 4-3	Resumen de las velocidades de enfriamiento en las diluciones procesadas por sistema mono husillo.	58
4	Tabla 4-4	Resultados del estudio de DRX en las diluciones procesadas por sistema mono husillo.	59
4	Tabla 4-5	Comparativo entre las intensidades de DRX de las diluciones procesadas por sistema mono husillo.	60
4	Tabla 4-6	Resultados del estudio de DSC en las diluciones procesadas por sistema mono husillo.	62
4	Tabla 4-7	Resultados del estudio de DSC en las diluciones sometidas a esfuerzo de corte procesadas por sistema mono husillo.	66
4	Tabla 4-8	Resultados del estudio de DRX en las muestras templadas.	70
4	Tabla 4-9	Resultados del estudio de DSC en las muestras templadas.	70
2	Figura 2-1	Difractograma típico que muestra los picos de las fases α y β .	13

2	Figura 2-2	Diagrama que muestra la características de fundido de la fase β y el efecto de memoria del fundido.	16
2	Figura 2-3	Identificación de zonas al interior de un extrusor mono husillo.	22
2	Figura 2-4	Elementos que constituyen a un extrusor.	23
2	Figura 2-5	Diagrama esquemático del volumen de una cámara en forma de "C".	28
3	Figura 3-1 ^a	Extrusor mono husillo marca Betol.	33
3	Figura 3-1b	Husillo con el cabezal tipo Madock.	33
3	Figura 3-2 ^a	Embobinadora vista posterior.	33
3	Figura 3-2b	Embobinadora vista lateral.	33
3	Figura 3-3 ^a	Extrusor doble husillo marca W&P.	34
3	Figura 3-3b	Dosificador gravimetrico de polvos.	34
3	Figura 3-4	Mezclador en seco marca Henschel.	34
3	Figura 3-5	Prensa automática marca Carver.	34
3	Figura 3-6	Diagrama esquemático de la configuración interna del doble husillo ZSK30.	40
4	Figura 4-1	Comparativo de los resultados de FTIR del antes y después de Soxhlet para cada una de las formulas, de izquierda a derecha, 0.5. 1.0 y 1.5 phf. (o % en peso).	47
4	Figura 4-2	Comparativo entre los diferentes niveles de absorción del acido esteárico sobre la superficie del carbonato de calcio.	48
4	Figura 4-3	Difractograma comparativo entre las formulaciones nones de la serie K de concentrados.	52
4	Figura 4-4	Difractograma comparativo entre las formulaciones pares de la serie K de concentrados.	53

4	Figura 4-5	Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados pares de la serie K en la corrida de calentamiento a $v_h= 20^{\circ}$ C/min. Las flechas señalan hombros de fase β .	55
4	Figura 4-6	Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados pares de la serie K en la corrida de calentamiento a $v_h= 5^{\circ}$ C/min. Las flechas señalan hombros de fase β .	56
4	Figura 4-7	Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados nones de la serie K en la corrida de calentamiento a $v_h= 20^{\circ}$ C/min. Las flechas señalan hombros de fase β .	56
4	Figura 4-8	Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados nones de la serie K en la corrida de calentamiento a $v_h= 5^{\circ}$ C/min. Las flechas señalan hombros de fase β .	57
4	Figura 4-9	Difractograma comparativo que muestra el comportamiento de las diluciones nones de la serie O.	61
4	Figura 4-10	Difractograma comparativo que muestra el comportamiento de las diluciones pares de la serie O.	62
4	Figura 4-11	Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie O en la corrida de calentamiento a $v_h= 20^{\circ}$ C/min.	64
4	Figura 4-12	Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie O en la corrida de calentamiento a $v_h= 5^{\circ}$ C/min.	65
4	Figura 4-13	Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie N sometidas a esfuerzo de corte, en la corrida de calentamiento a $v_h= 20^{\circ}$ C/min.	68
4	Figura 4-14	Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie N sometidas a esfuerzo de corte, en la corrida de calentamiento a $v_h= 5^{\circ}$ C/min.	69
4	Figura 4-15	Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados templados, en la corrida de calentamiento a $v_h= 20^{\circ}$ C/min.	72

4	Figura 4-16	Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados templados, en la corrida de calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{ C/min}$.	72
4	Figura 4-17	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del concentrado K21 observada bajo el objetivo 10X.	73
4	Figura 4-18	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del concentrado K22 observada bajo el objetivo 10X.	74
4	Figura 4-19	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente la dilución O3 observada bajo el objetivo 50X.	74
4	Figura 4-20	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente de la dilución Z3 (N6 sometida a esfuerzo de corte) observada bajo el objetivo 50X.	75

Resumen:

La obtención del polipropileno isotáctico (comercial) rico en fase β añadiendo β -nucleantes, ha sido ampliamente estudiada en el laboratorio y se considera uno de los métodos más factibles de ser implementados a escala industrial. Hasta este momento, se conoce que se han patentado formulaciones de β -nucleantes en los que se especifican rangos de ingredientes y de dosificaciones, sin que se mencionen condiciones de proceso. El carbonato de calcio es un material altamente estimado y de amplio uso en la industria por sus propiedades técnicas y económicas, al que se le reconoce también propiedades β nucleantes por algunos otros estudios. Este trabajo probó tres modelos de CaCO_3 : 1T, 0.7NT y 0.7T, el primero y el tercero con modificación superficial, el segundo sin ella. Se probaron tres sistemas de procesos industriales: el sistema doble husillo en filamento con peletizado para obtener concentrados, los sistemas mono husillo en película plana con velocidad de jalado constante así como variable para obtener diluciones. La capacidad y efectividad como agente nucleante de cada uno de los modelos usados de CaCO_3 fue probada en un sistema de compresión templada con enfriamiento súbito. Los concentrados fueron estudiados por la técnica DRX, las diluciones por las técnicas DRX, DMA y DSC y las probetas templadas por la técnica DSC. Los resultados de los procesos industriales probados en DRX no mostraron claramente que se haya obtenido la fase β , por otro lado, los resultados del estudio DSC indican que si se obtuvieron pequeñas cantidades de fase β . Estos resultados están asociados con ciertos parámetros de proceso que no pudieron ser satisfactoriamente controlados dentro de la ventana termodinámica de formación de fase β , debido a limitaciones técnicas de los sistemas empleados, las cuales fueron identificadas. Se comprobó que los más altos niveles de la cristalinidad obtenida en los estudios fueron producidos principalmente por concentrados y diluciones provenientes del modelo de CaCO_3 sin tratamiento superficial. Se observó que el efecto de corte de la acción de jalado no produjo ningún efecto. Se comprobó la efectividad del CaCO_3 como agente nucleante. Se observaron las esferulitas β por PLM.

Abstract:

To induce the β phase in isotactic polypropylene (iPP), one of the methods used is the addition of β -nucleant agents. This method has been widely studied on the laboratory level and it is considered plausible that it be implemented in industry. At this time, some formulas of β -nucleant agents have been patented, though they have only specified the amount of the ingredient ranges and mentioned some process equipment like TSE or SSE; they have never specified operation conditions used in those processes. Calcium carbonate is commonly used in industry for its technical and economic features, and also some works have confirmed that it is a β -nucleant agent. This work used three different calcium carbonates (CaCO_3) according to particulate size and surface modification; the particulates were named: 1T, 0.7NT, and 0.7T. The first and third showed surface modification, though the second did not. In addition, three industrial processes were used: a TSE system (including filament die and pelletizer) for preparing master batches, an SSE system (including flat film die and water-cooled chill rolled with a velocity variation) for preparing both constant and variable stressed dilutions. The capacity and effectiveness of each calcium carbonate as β -nucleant agents was tested in an annealing system (including compression equipment and sudden recooling). The master batches and dilutions were studied using DRX and DSC techniques, while the annealing samples were tested with the DSC technique only. The results of DRX testing for both master batches and constant stressed dilutions showed that the β phase was not clearly induced. On the other hand, the results of DSC testing showed that the β phase was induced under some conditions and concentrations of nucleant agent. The shear stress experiment does not give any positive results for the β phase within the velocity range variation. The effectiveness of inducing the β phase in iPP was proven for each of the calcium carbonates used. Also, the β -spherulites were confirmed by PLM in each of the annealed samples.

1. Introducción

El impacto del plástico en la economía mundial es un caso de estudio que se destaca entre todos los sectores productivos.

Las regiones geográficas mundiales presentan diferentes comportamientos en función de su madurez industrial y cultural en el conocimiento y uso de los polímeros.

- Europa, un gran desarrollo tecnológico
- USA, el más alto consumo interno
- Asia, la agresividad productiva y comercial
- América, el área de mayor proyección.

El polipropileno isotáctico ha venido a ser el más importante género polimérico con una creciente demanda en diferentes aplicaciones técnicas, como consecuencia de sus buenas propiedades mecánicas, su facilidad de procesamiento, su facilidad para aceptar numerosos tipos de rellenos y su relativo bajo costo. El polipropileno ha encontrado un amplio rango de aplicaciones en las industrias de artículos del hogar, empaçado, construcción y automotriz, solo por mencionar algunas. La adición de rellenos a la matriz polimérica tiene la función de reducir costos y mejorar propiedades mecánicas en usos comerciales.

Entre 1992 y 1995, la industria del plástico en Europa Occidental manifestó importantes cambios en su demanda, destacándose el polipropileno como la tercera economía plástica en crecimiento debido a su incremento en el volumen de la producción y de la venta que lo posicionó al final de ese periodo como el primer plástico producido y consumido en Europa. En ambos comparativos de la Tabla 1-1, de manera similar en la tabla de producción como en la de ventas, podemos observar las flechas que nos indican como dentro del período indicado, el polímero de cloruro de vinilo (PVC) es desplazado por el polipropileno (PP) al segundo lugar, y

éste a su vez desplaza al polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en ingles) al tercer lugar.

Tabla 1-1 Comparativo de producción y de ventas entre los plásticos más importantes en Europa, durante el período de 1992 a 1995.

Material plástico	Posición en producción		Posición en ventas	
	1992	1995	1992	1995
LDPE	2	3	2	3
LLDPE	6	6	6	6
PVC	1	2	1	2
PP	3	1	3	1
HDPE	4	4	4	4
PET	7	7	7	7
PS	5	5	5	5

(Basado en datos de la revista Plásticos Modernos No. 486, 674, dic. 1996. Los nombres de los plásticos están mencionados por sus siglas en ingles)

En la República Mexicana, el polipropileno, también ha mantenido un crecimiento importante, principalmente por su precio y propiedades, que ha permitido que sea utilizado en aplicaciones de los sectores Automotriz, Eléctrico, Electrónico y Muebles. Su principal segmento de mercado es el de Envases. En 1996 ocupó el tercer lugar de consumo apenas rebasado por los polietilenos de baja y alta densidad, representando el 15% de las 2'200,000 ton producidas y consumidas de plásticos en el país en ese año.

En el campo de la investigación el polipropileno isotáctico también ha tenido una importante atención y avances desde que Padden y Keith en 1959, estudiaron su mecanismo de cristalización desde el estado fundido en condiciones estáticas.

Ellos se basaron en la propiedad de birrefringencia, por medio de la cual se manifestaba una intensidad distintiva para cada uno de los diferentes crecimientos esferulíticos cuando se les aplicó un gradiente específico de temperatura de enfriamiento. Ellos identificaron 5 tipos de esferulitas que clasificaron como tipos: I, II, mezcla, III y IV. Otras investigaciones posteriores encontraron que el polipropileno cristalizaba en forma de esferulitas que fueron clasificadas en base a su estructura cristalina, como forma α (red cristalina monoclinica), forma β (red cristalina hexagonal) y forma γ (red cristalina triclinica) (ej: Natta y Corradini, 1960 y Turner-Jones y col., 1964). Aunque al respecto de la forma γ , otros estudios más recientes han determinado que su morfología es en realidad ortorrómbica (ej: Witmann y Lovinger, 1996).

La forma α es la estructura cristalina prevaleciente en el proceso de cristalización normal (condiciones estáticas por gradiente de temperatura). Pero se observó que la forma β es la que ofrece las mejores propiedades mecánicas debido a su morfología, no obstante, esta no se forma en cantidades significativas bajo dichas condiciones normales. En 1959, desde otro enfoque de su estudio, Padden y Keith, encontraron la correlación que existe entre las formas cristalinas y los diferentes tipos de esferulitas, así para la forma α corresponden los tipos I, II y mezclas; para la forma β los tipos III y IV. En 1977 Lovinger y col., determinaron los factores que favorecen la cristalización de una u otra forma, α o β , a partir del proceso de gradiente de temperatura de enfriamiento desde el estado fundido, en un proceso de moldeo por extrusión.

Es importante tener presente que el concepto de cristalinidad en polímeros es resultado del desarrollo de la teoría atómica, al reconocer que un rasgo esencial de un material cristalino es el empacamiento de moléculas en una estructura tridimensional regular. La cristalización en polímeros requiere, como prerrequisitos para formar una red cristalina, que la cadena molecular tenga una estructura con regularidad química y geométrica (Hearle, 1982). En general es

conocido que el proceso de cristalización consta de las siguientes etapas: nucleación y rapidez de crecimiento del cristal. La nucleación puede ser homogénea y heterogénea. Después de los estudios de gradiente de temperatura, la etapa de nucleación, ha sido investigada usando diferentes agentes nucleantes con muy diversas concentraciones de los mismos a fin de producir la forma β en el polipropileno (ej: Zhou y col., 1986; Shi y col., 1992). Entre esos trabajos destaca el de Shi y Zhang en 1992. Ellos encontraron que el β -nucleante bicomponente ácido pimélico-estearato de calcio produjo un alto contenido de la fase β en el polipropileno (Shi y Zhang, patente 1993). Ellos también explicaron algunas diferencias que encontraron cuando variaron las concentraciones de la mencionada mezcla de β nucleante (Shi y Zhang, 1992).

En 1996, Tjong y col., determinaron la influencia del β nucleante bicomponente ácido pimélico-estearato de calcio, en el comportamiento de la fase β de un polipropileno moldeado por inyección, y también en la morfología y propiedades de tensión del mismo, en comparación con un polipropileno de fase α .

Las cargas inertes, denominadas relleno o rellenadotes, que son añadidas al interior de la matriz polimérica, son una práctica industrial que obedece tanto a razones técnicas como económicas. Es bien conocido que rellenos minerales mejoran la rigidez de los polímeros pero causan decremento de la ductibilidad y resistencia. El carbonato de calcio es un material de relleno muy utilizado en la industria del plástico debido a sus propiedades físicas, químicas y comerciales como son:

- Buena eficiencia óptica
- Alta blancura
- Baja absorción de aceite o DOP
- Buena resistencia a la intemperie
- Inhibición a la corrosión (pH 8)
- No genera riesgos de salud

- Muy buenas características ambientales
- Bajo costo

Ademas se ha encontrado que el carbonato de calcio, por sí solo, induce la fase β , o mas general, sales de calcio la promueven. (Lozano y col. 2004, Varga en Karger-Kocsis, 1995).

Otros investigadores han estudiado la influencia que tiene, tanto en su mecanismo de cristalización como en el comportamiento mecánico del polipropileno isotáctico, la aplicación simple o combinada de factores como la naturaleza y cantidad añadida de agentes de nucleación, la aplicación de la deformación cortante así como la naturaleza y cantidad añadida de rellenos. Entre estos estudios se encuentran los de Somani y col., 2000 y 2001; Huo y col., 2004; Kotek y col., 2004; Tjong y col., 1997 y Vychopnova y col., 2005. Todos ellos experimentaron a nivel de laboratorio con los conceptos operativos que buscaremos implementar en los sistemas industriales en estudio.

Por otra parte en 2004, Lozano y col., estudiaron el efecto que las configuraciones internas de los extrusores doble husillo y mono husillo, por separado, incidieron en la dispersión del relleno carbonato de calcio dentro de la matriz de polipropileno, encontrando que con el extrusor mono husillo, el carbonato de calcio con tratamiento superficial inducía la fase β , aun cuando era adicionado hasta una concentración de 50% en peso.

Varga en Karger-Kocsis,1995 reportó que son conocidas tres técnicas para inducir la fase β : la técnica del gradiente de temperatura por medio de la cual se obtiene β polipropileno puro; la técnica de la adición de agentes nucleantes por medio de la cual se obtiene un polipropileno con alto contenido de fase β , y que además, destacan, será la técnica mas recurrida para obtener el β polipropileno a escala

industrial, y por ultimo, la técnica de la aplicación de un esfuerzo de corte, la cual ellos no recomiendan por su alta sensibilidad a retornar a la fase α .

Hasta este momento se sabe que existen algunos procesos industriales que fabrican tubería de β polipropileno obtenido por β nucleación, uno de ellos es con el agente NJ-Star NU-100 de patente europea (patente PCT WO 03/097731 A1) cuya formulación agrega durabilidad de largo plazo a las propiedades de impacto y rigidez del β polipropileno. En la declaración de esa patente, se menciona el uso del TSE (twin screw extruder o extrusor doble husillo) y del SSE (single screw extruder o extrusor mono husillo) especificando de ellos, un cierto rango de características generales de diseño pero no de proceso, igualmente para el dado formador de tubería. También especifica la naturaleza y calidad de los materiales utilizados así como las pruebas que deberán efectuárseles, tanto a las materias primas como a los productos terminados.

El presente trabajo tiene por objetivo implementar el conocimiento obtenido en los estudios de laboratorio para inducir la fase β en el polipropileno utilizando sistemas y prácticas de nivel industrial, partiendo de concentrados nucleados con carbonato de calcio, con los que se obtendrán películas diluidas bajo diferentes intensidades de esfuerzo de corte en su elaboración. En cada formulación se verificara el contenido de fase β presente mediante estudios de difracción de rayos X (DRX) y el comportamiento de la historia térmica inducida por el proceso mediante estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se escogió el carbonato de calcio como agente nucleante por su conocida acción β nucleante, por su bajo costo y por ser un material ampliamente conocido y requerido por sus muy diversos usos en la Industria del Plástico.

Poca o ninguna referencia adicional se han encontrado de otros procesos que produzcan este u otros enseres a base de β -polipropileno. Esto no es de extrañar, ya que Varga en Karger-Kocsis (1995) comento que hasta hace un corto tiempo se

pensaba que la β modificación era una desviación del equilibrio de la α -modificación, por lo que el intercambio entre ambas fases era un acontecimiento esperado, no controlado e indeseado para aquellos que buscaban conservar la β -modificación.

Los estudios consultados a la fecha, han desarrollado, o están basados en métodos de fácil acceso a nivel laboratorio, pero no se han encontrado reportes de que hayan sido implementados en procedimientos industriales prácticos. Como este es un paso que necesariamente tiene que ser dado, se considero justificado en si mismo estudiar la viabilidad de aterrizar todo este cúmulo de conocimientos en un proceso que permita obtener la fase β en el polipropileno como un continuo, dada la relevante importancia comercial y versatilidad técnica del polipropileno en lo general y las características mecánicas que ofrece la β -modificación en lo particular, supervisado por un efectivo control de calidad, que asegure el esperado buen desempeño de cualquier articulo que se manufacture con esta fase presente en el polipropileno.

2. Marco Teórico

El homopolímero de polipropileno isotáctico se produce desde el año de 1957, mediante el proceso general que usa catalizadores Ziegler-Natta. Por supuesto, desde entonces a la fecha, el proceso ha tenido mejoras que lo han eficientado en calidad, o en producción, o en ambas. Es conocido que dentro del mismo proceso genérico, el material es sometido a esfuerzos térmicos, mecánicos o residuos del propio catalizador que lo hacen tender a su propia auto oxidación y esta a su vez, convertirse en ruta de nucleación, lo cual en si mismo lo convierte en un rasgo distintivo del proceso específico del cual se obtiene y también del producto terminado.

Otro hecho conocido es que es polimorfológico, es decir, que se manifiesta en tres diversas morfologías de acuerdo con las condiciones de cristalización a las que es sometido, las cuales se han denominado fases α , β y γ . La primera es la fase cristalina prevaeciente en el polipropileno, la segunda es la forma que tiene mayor rigidez y resistencia al impacto que la primera. Ellas han sido motivo de estudios amplios y meticulosos.

Desde el punto de vista comercial, el polipropileno es un plástico de amplia demanda y crecimiento sostenido anual. Una gran variedad de artículos se producen y una gran variedad de industrias lo requieren. Los métodos de transformación para manufacturar dichos artículos pueden ser principalmente la extrusión con dado y el moldeado por inyección o por extrusión. Estos procesos de transformación requieren de habilidad, conocimiento y experiencia de los parámetros operativos asociados con un buen desempeño, para que sean desarrollados en un continuo que satisfaga los requerimientos de calidad que les exija el mercado donde se desenvuelva la empresa.

Por tanto, conceptos como el de las características de la cristalización de las fases α y β , las técnicas de evaluación de una y otra fase, los factores y parámetros de control que inducen y mantienen una y otra fase, los procesos y

equipos de transformación y parámetros de control asociados, son los temas de este capítulo, dentro de la visión general de la exposición del presente trabajo.

Para entender la naturaleza del trabajo que se realizó y más adelante se discutirá, consideramos conveniente en este capítulo plantear en tres preguntas lo que se desarrollara, aun cuando inicialmente se experimentara con las condiciones típicas de operación de los equipos. Las preguntas son:

1. ¿Cuáles son los parámetros que debemos considerar y se sabe favorecen la formación de fase β ?
2. ¿Qué efectos se esperan ejerzan el origen y la concentración del carbonato de calcio como agente nucleante, en la formación de la fase β ?
3. ¿Qué efectos se esperan ejerzan en general las condiciones de proceso de cada uno de los sistemas que se probaran, en la formación de la fase β ?

Para contestar la primera pregunta ¿cuáles son los parámetros que debemos considerar y se sabe favorecen la formación de fase β ?, debemos tener en cuenta algunas generalidades acerca de la cristalización, las características de los fundidos del αPP y del βPP , lo que es comentado por Varga en Karger-Kocsis, 1995.

2.1. *Generalidades de la cristalización.*

Las reglas generales de cristalización para sustancias de bajo peso molecular son aplicables a polímeros, pero debemos considerar algunos rasgos característicos de estos debido a:

- su gran tamaño molecular
- su geometría anisométrica (moléculas como rosca)
- y su polimolecularidad en términos de tamaño y estructura química

En el caso de polímeros, debemos distinguir entre la cristalización primaria y secundaria. La cristalización primaria es la transición de una sustancia fundida amorfa a una fase cristalina, pero como la estructura formada está en un estado de desequilibrio hace que la cristalización no sea completada. Esta estructura es mejorada por procesos de recristalización o postcristalización, las cuales colectivamente se les denomina cristalización secundaria. Estos dos procesos son generalmente consecutivos y bien separados. La cristalización primaria consiste de dos pasos elementales: la nucleación y el crecimiento. La velocidad total de cristalización está determinada por la de estos dos procesos parciales.

En el proceso de nucleación, se forman centros de la nueva fase. Bajo condiciones isotérmicas, su número puede ser constante (nucleación atérmica) o incrementarse linealmente en el tiempo (nucleación térmica). Se pueden identificar tres tipos de núcleos: homogéneos, heterogéneos y auto núcleos. (denominados núcleos fila). Durante la etapa de crecimiento del cristal, se depositan nuevas capas sobre el núcleo primario extendiendo las dimensiones de la fase cristalina. Una importante característica cuantitativa de crecimiento es la velocidad de crecimiento lineal. Otro rasgo esencial de crecimiento son los procesos de nucleación secundaria y terciaria. La nucleación secundaria es la etapa de velocidad de crecimiento controlante y puede ser uno de los tres diferentes mecanismos dependiendo de la extensión del superenfriamiento. Estos regímenes de crecimiento son designados I, II y III en orden de incremento del superenfriamiento.

2.1.1. Características de fundido del α PP:

Los polímeros generalmente cristalizan bajo condiciones de no equilibrio (T_c es diferente de T_m^0) cuando son sometidos a enfriamientos súbitos considerables (v_c), y consecuentemente se forman estructuras en desequilibrio. Cuanto más alejada de las condiciones de equilibrio es la cristalización (ya sea por baja T_c , o alta v_c) menos perfecta es la estructura que se genera (menor grado de cristalinidad, cristalitas de tamaño más pequeño y bajos puntos de fusión)

implicando una estabilidad estructural mas baja, la cual se refleja en las características del proceso de fundido. El fundido de polímeros es un proceso complejo cuya naturaleza depende de las condiciones térmicas y mecánicas durante la formación de la estructura del cristal, de la historia térmica de las muestras cristalinas y aun de los parámetros de prueba usados para fundirlo (velocidad de calentamiento, v_h). La forma de la curva de fundido calorimétrico o perfil de fundido proveen de información valiosa acerca de la complejidad del proceso de fundido, de la historia térmica, características estructurales y estabilidad de la muestra. La duplicación o multiplicación de picos de fundido pueden ser atribuidas a razones estructurales y de procesos.

La multiplicación de picos en un termograma debido al fundido separado de cristalitos o fracciones de cristalitos diferentes, los cuales pueden diferir en tamaño (espesor de lamelas) y en perfectibilidad, pero que son idénticos en sus formas cristalinas; o la duplicación de picos debido a la recristalización impuesta sobre el fundido, son fenómenos reflejo del proceso. Entre mas alta es la desviación del equilibrio de la estructura (cristalizado a baja T_c o por un rápido enfriamiento) mas alta es la tendencia a la recristalización. La recristalización es un proceso que depende del tiempo y de la temperatura, por tanto reduciendo las velocidades de calentamiento se incrementa la proporción de una estructura más perfectamente formada y en consecuencia con una alta temperatura de fundido. Por otro lado, reduciendo las velocidades de calentamiento se dirige a una mayor duplicación de picos o a un pico mas alto en el valor de la temperatura mas alta. A este respecto, es importante mencionar que varios agentes nucleantes reducen la tendencia a la recristalización dado que cambian el rango de cristalización hacia la temperatura mas alta, por lo que añaden un efecto benéfico al incrementar la estabilidad estructural. Bajo condiciones no isotérmicas (un superenfriamiento considerable) la cristalización de α PP dirige el material a una fuerte tendencia hacia la recristalización. De acuerdo con las observaciones experimentales los rasgos de las curvas de fundido del α PP como función de T_c están caracterizadas por las siguientes observaciones:

- Las curvas de fundido de muestras cristalizadas a muy bajo T_c (<112 °C) muestran dobles picos α debido a la tendencia a la recristalización causada por alta inestabilidad estructural. En este rango T_m es independiente de T_c dado que los valores de T_m se refieren a los productos recristalizados en lugar de los productos originales.
- Las curvas de fundido de niveles medios de cristalización (112 – 132 °C) comprenden un sencillo y relativamente pico agudo T_m que incrementa con T_c y este pico α viene a ser aun mas agudo. De acuerdo con lo anterior, todas estas observaciones prueban que elevando T_c se dirige a estructura más estable que no es susceptible a recristalizar con un valor de 5 a 20 °C/min.
- Las curvas de fundido de muestras cristalizadas con una alta T_c (132 a 152 °C) muestran duplicación de picos pero T_m aun incrementa con T_c .
- Las curvas de fundido de muestras cristalizadas a muy altos niveles de T_c (>152 °C) comprende otra vez un sencillo pico de fundido, aun a baja $v_h=2.5$ °C/min, debido a la incrementabilidad de una estructura estable y al decremento de la velocidad de recristalización

2.1.2. La β modificación:

Se introdujo el valor de k para caracterizar la proporción de la β -modificación a partir de datos difractométricos de rayos X, donde los picos que caracterizan a la fase α se muestran en las posiciones del ángulo $\theta=7.1^\circ$, 8.5° y 9.4° ($2\theta=14.2^\circ$, 17° y 18.8°) correspondientes respectivamente a los planos cristalinos (1,1,0), (0,4,0) y (1,3,0); y el que caracteriza a la fase β se ubica en $\theta=8.1^\circ$ ($2\theta=16.2^\circ$) correspondiente al plano cristalino (3,0,0). El valor de k es una medida relativa y no expresa el valor numérico absoluto del contenido de fase β . Por lo tanto $\alpha=0 < k < 1 = \beta$.

En la figura 2-1 a continuación, se muestra un difractograma típico en las que aparecen los picos de ambas fases, α y β . Dentro del rango de 0 a 25° del ángulo 2θ ., las flechas muestran el patrón de comportamiento tanto de la fase α

como de la fase β . Este difractograma se obtuvo del estudio de Huo y col., 2004.

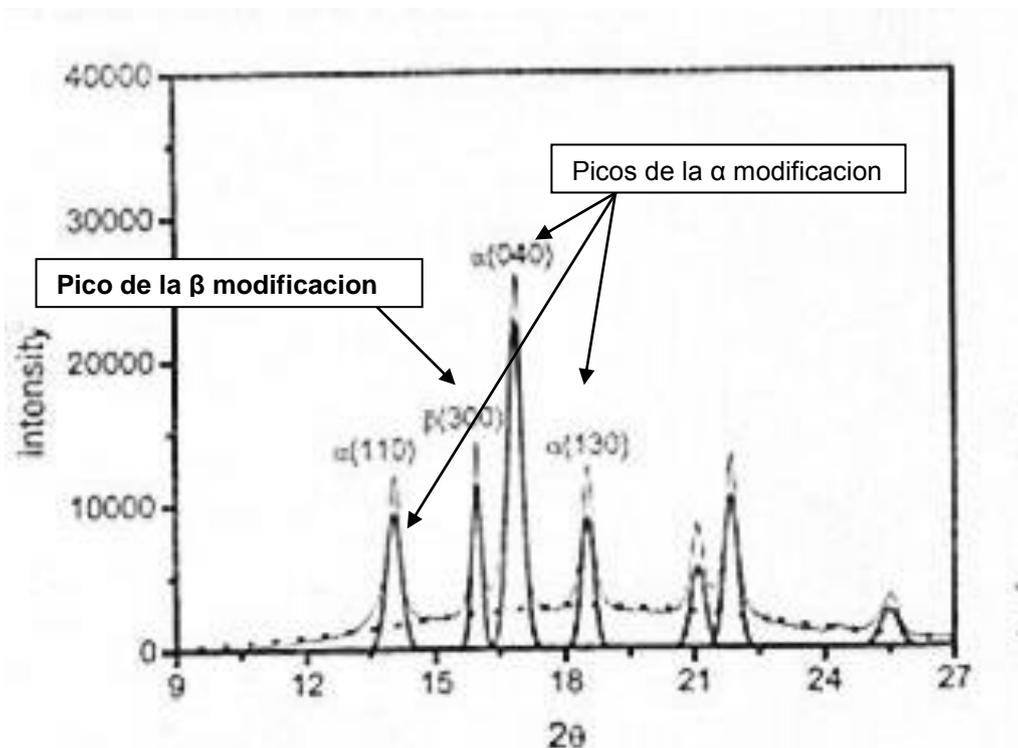


Figura 2-1 Difractograma típico en el que muestran los picos de las fases α y β

Existen tres métodos para inducir la fase beta:

- El método del gradiente de temperatura, basado en la aparición de β núcleos sobre la superficie de crecimiento del frente de α cristales propagándose en segmentos de β esferulitas. Debido a que la β -modificación tiene una velocidad de crecimiento más alta que la de la fase α , la fase β se desparrama dentro de la masa del fundido. Sin embargo, los α núcleos pueden accidentalmente emerger en la región del fundido, creciendo en α esferulitas incluidas como gotas en el continuo de la fase β .
- El método de adición de agentes β nucleantes selectivos, de los cuales se han desarrollado algunos con muy alta actividad β -nucleante como el

de Shi y Zhang, 1992. Se han estudiado también sales de calcio a base de ácidos pimélico, ftálico, piromelítico y benzoico, con buenos resultados.

- Y el método por esfuerzo de corte o tensil

2.1.3. La cristalización del β iPP.

Con respecto a la nucleación, aun cuando se requiere de una investigación mas extensa, puede establecerse con base en las observaciones experimentales que a la fecha existen, que los agentes β -nucleantes pueden ser suprimidos si durante el fundido están simultáneamente presentes agentes α nucleantes y auto núcleos que permanezcan intactos. Cuando esto ocurre hay competencia entre estos dos tipos de nucleación, la α y la β . Es un aspecto básico que los agentes α nucleantes son efectivos en el rango completo de temperatura de $T_m^0(\alpha)$ caso contrario de los agentes β nucleantes que solo lo son debajo de $T(\beta\alpha)$.

Con respecto a la cinética de crecimiento: Padden y Keith en 1959, señalaron que la velocidad de crecimiento de las β esferulitas es mas alta que las de las α esferulitas; ellos calcularon que era 20% mas rápida. Lovinger y col (1977) demostraron que la relación de velocidades de crecimiento de las dos modificaciones (G_β / G_α), decrece al elevar T_c y es siempre mayor que 1 dentro del rango de temperatura estudiado.

Usando el método de cristalización isotérmica por pasos, Varga, 1982, señalo que:

- La relación G_β / G_α decrece establemente con el incremento de T_c , y, por encima de $T(\beta\alpha) = 140 - 141^\circ\text{C}$, $G_\alpha > G_\beta$
- En la temperatura del segundo paso por encima de $T(\beta\alpha)$, núcleos α puntiformes se forman en la superficie de las β esferulitas, creciendo en segmentos de α esferulitas, las cuales engloban a las β esferulitas. Este fenómeno es denominado la bifurcación $\beta\alpha$ de crecimiento y es interpretado sobre la base de la nucleación secundaria.

- La temperatura crítica $T(\beta\alpha)$ puede ser aceptada como un límite superior de temperatura de formación de fase β , sobre la cual dicha modificación no es posible. También existe un límite inferior denominado $T(\alpha\beta) = 105$ °C.
- Se estableció por la evaluación de los datos cinéticos acorde con la teoría cinética de cristalización, que el crecimiento de la modificación β en el rango de temperatura estudiado procede dentro de los regímenes II y III de Hoffman. Las temperaturas de transición entre estos regímenes se encuentran entre 133 y 137 °C.
- La tendencia de los varios grados de iPP comerciales a experimentar cristalización $\beta\alpha$, puede ser predicha por comparación de los valores relacionados de G_α y G_β .

2.1.4. Características del fundido y tendencia a la recristalización del β iPP:

Inicialmente se pensaba que la β -modificación regresaba a la α modificación cuando se volvía a refundir, porque era una estructura inestable, a este fenómeno se le llamo recristalización $\beta\alpha$. Sin embargo, se ha detectado que la β -modificación es altamente susceptible de la post-historia térmica de la muestra cristalina, por lo que se ha establecido que la β modificación tiende a la recristalización $\beta\alpha$ solo si fuese enfriada debajo de la temperatura crítica antes de fundirla. Esta temperatura crítica de ‘reenfriamiento’, es $T_{R^*} = 100 - 110$ °C. En otras palabras, si las muestras no fuesen enfriadas debajo de T_{R^*} , ellas no precrystalizarían en la α modificación cuando volvieran a ser calentadas, en lugar de ello, fundirán separadamente como una modificación estable termodinámicamente. Este efecto puede ser atribuido a la formación de una muy baja cantidad de fase α en el proceso de enfriamiento debajo de T_{R^*} . Esta fase α actúa como un agente α nucleante durante el fundido parcial de la fase β e induce a la recristalización $\beta\alpha$, reuniendo ambas precondiciones para que ocurra: la movilidad de las moléculas y la presencia de los núcleos de la nueva fase.

La fase β tiene dos clases de recristalización

1. La recristalización $\beta\beta$, que ocurre dentro de su ventana térmica de formación, y,
2. La recristalización $\beta\alpha$, que ocurre hacia los extremos de esa ventana.

En la figura 2-2, se puede apreciar esquemáticamente el comportamiento del fundido de la fase β y el efecto de memoria de su fundido.

Este comportamiento fue comentado en las secciones 2.1.3 y 2.1.4. Las iniciales C, se refieren a estados de cristalización, las M, a modificaciones, las N, a núcleos y las A, a estados fundidos con ordenamientos cristalinos parciales si los subíndices corresponden a los nombres de las fases (α y β) o totalmente amorfo cuando tiene el subíndice "i" de isotrópico. La comilla sencilla como exponente en algunas de las iniciales, hace referencia a un estado de cristalización intermedio, donde las lamelas formadas pueden ser diferentes en tamaño o los cristales con diferente punto de fusión, pero considerarse como parte de la misma fase cristalina, según lo comentado en la sección 2.1.1.

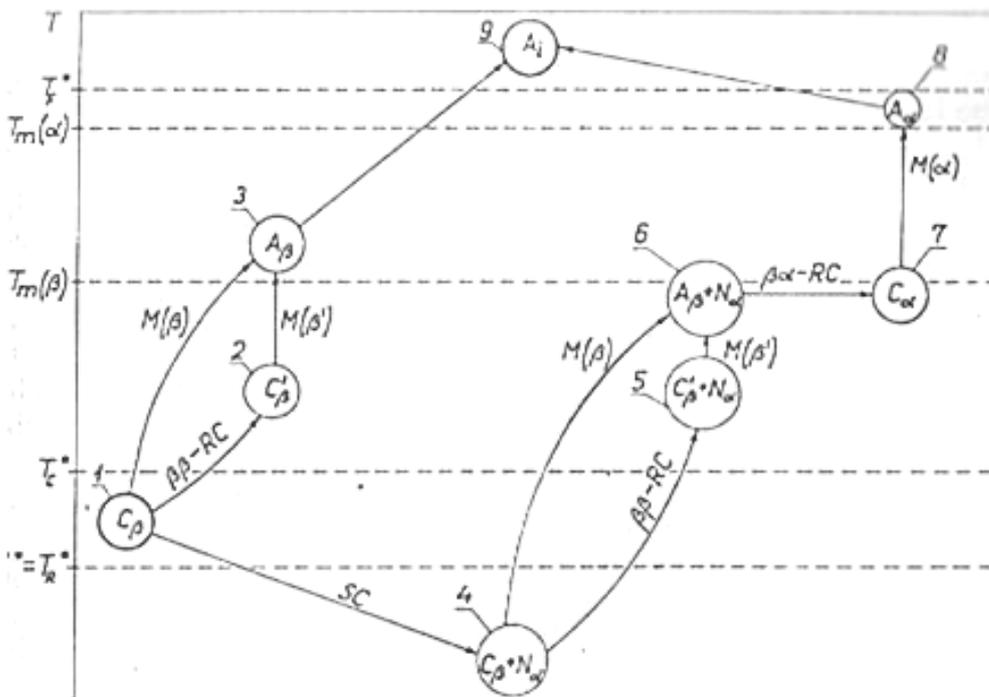


Figura 2-2 Diagrama que muestra las características de fundido de la fase β y el efecto de memoria del fundido.

En resumen, la fase α cristaliza dentro de un amplio rango de temperaturas entre los 100 y 170 °C, y existe una ventana de temperaturas dentro de ese rango, entre los 105 y 140 °C donde se favorece la formación de la fase β , siempre y cuando la temperatura de recristalización no se maneje por debajo de los 100 – 110 °C. Somani y col., 2000 y 2001, Huo y col., 2004 y Vychopnova, 2005, hicieron uso de estos conceptos en sus experimentaciones. Claro esta, que estos requisitos pudieron ser controlados a nivel laboratorio con los resultados estables esperados.

2.2. *Carbonato de calcio como agente de nucleación.*

Para contestar la segunda pregunta ¿ Qué efectos se esperan ejerzan el origen y la concentración del carbonato de calcio como agente nucleante, en la formación de la fase β ?, debemos considerar las experimentaciones de Huo y col., 2004, Kotek y col., 2004, Tjong y col., 1997, Vychopnova y col., 2005 y Lozano y col., 2004. Cada uno de ellos experimentaron con diferentes agentes nucleantes, algunos de origen orgánico como el nucleante de patente europea NJ-Star NU-100 y otros una mezcla de orgánico e inorgánico como la patente de Shi y Zhang, 1992, principalmente basados en una mezcla de ácido pimélico y carbonato de calcio, o la combinación de estearato de lantano con carbonato de calcio o simplemente carbonato de calcio. Todos y cada uno de ellos manifestaron diferentes niveles de formación de fase β dentro de las condiciones operativas de sus respectivas experimentaciones. O como Kotek y col, 2004 y Tjong y col. 1997, en el que ambos coincidieron que el contenido de fase β obtenido en sus respectivos estudios, decremento con la adición del relleno carbonato de calcio, aun cuando los agentes nucleantes eran totalmente diferentes en su naturaleza, uno era orgánico y el otro el bicomponente metálico de Shi y Zhang, 1992. O la observación de que cada uno de esos nucleantes fueron añadidos en diferentes proporciones y aparentemente cada uno de ellos manifestaron niveles críticos particulares de adición, diferentes entre si, por encima de los cuales el contenido de fase β decreció. Lozano y col., 2004, usando carbonato de calcio con tratamiento de

modificación superficial y sin el, obtuvieron fase β con proporciones totalmente dispares, ambos de contenido regular de fase β pero adicionando hasta un 50% en peso del carbonato de calcio tratado, en el caso del no tratado con solo haber adicionado hasta 5% en peso.

En el presente trabajo se utilizó como agente nucleante el carbonato de calcio, estudiando su actividad y efectividad para inducir la fase β así como cuales fueron las mejores condiciones que favorecieron la inducción de esa fase, también sus concentraciones críticas y su necesidad o no de que le sea efectuado un tratamiento de modificación superficial.

2.2.1 La modificación superficial en el carbonato de calcio.

Además de las características y tendencias propias de la naturaleza del polipropileno, ya sea por causa de su proceso de elaboración y/o de transformación, es importante considerar también la naturaleza de los agentes nucleantes. Estos pueden ser de tipo orgánicos e inorgánicos y la efectividad para inducir la fase β también puede variar entre unos y otros, desde valores de k altos (alrededor de 92%) a bajos (alrededor de 30%). Recordemos que el valor de k es la razón entre el valor del pico β y la suma de los valores de los picos α y β que se presentan en un difractograma, de acuerdo con lo explicado en la sección 2.1.2. Se considera que el método de los agentes nucleantes es el idealmente susceptible de ser desarrollado para inducir la fase β en un proceso de escala industrial.

Al respecto de los agentes nucleantes de tipo inorgánico, estos son dosificados con o sin tratamiento de modificación superficial. Ejemplo de lo anterior es el caso del carbonato de calcio (CaCO_3) usado como rellenedor, con el que se ha comprobado que el tratamiento superficial mejora las propiedades mecánicas de los termoplásticos en general, que cuando no lo tiene. Se hace mención en especial del carbonato de calcio porque es un material que posee valiosas propiedades técnicas y económicas que no solo le permite tener un amplio uso como rellenedor, sino que también lo ha hecho atractivo, al menos, para probar

su uso como agente β nucleante, hecho del que ya se tiene evidencia (McGenity y col., como mencionado en Lozano, 2004).

Pero ¿por qué aplicar un tratamiento de modificación superficial al carbonato de calcio?. El carbonato de calcio en condiciones normales de uso, es un polvo, normalmente obtenido de minas de cantera, el cual es producido y solicitado comercialmente en una variedad de tamaños de partícula. Como toda sal inorgánica, tiene una alta energía superficial, que explica la química de sus reacciones. Esta energía superficial crece en relación con el decremento del tamaño de partícula de su grano, lo que lo hace tender a formar agregados, los cuales no solo lo afectan aumentando el tamaño de la partícula, sino que el comportamiento del agregado es como la de un sólido con fracturas internas. Para decrecer la energía superficial del CaCO_3 , y reducir su tendencia a la agregación dentro de la matriz polimérica, es que se requiere efectuar la modificación superficial.

Existen tres métodos para obtener la modificación superficial: por agentes acoplantes, por agentes surfactantes y por polímeros reactivos. En el caso de este trabajo se uso el ácido esteárico, que funciona como un surfactante aniónico cuya terminal carboxílica se une a la superficie del CaCO_3 mediante enlaces iónicos y su terminal alquílica se orienta hacia el exterior de la superficie del mismo, modificando así la superficie del CaCO_3 desde su condición normal hidrofílica a una nueva hidrofóbica, reduciendo de esta manera la interacción CaCO_3 - CaCO_3 para favorecer la dispersión del mismo en la matriz polimérica.

En 1999, Tabtiang y Venables, cuando estudiaron el tratamiento de superficie para el CaCO_3 que es usado como relleno en el PP, utilizaron y compararon dos tipos de agentes de modificación. El interés demostrado a dicho estudio fue porque en el se describe el procedimiento que usaron para modificar la superficie del CaCO_3 con el ácido esteárico, mismo que se describe con detalle en la sección 3.4.1 del capítulo de Metodología Experimental.

Lozano y col., 2004, opinaron con base en su propio estudio, que la dispersión del carbonato de calcio en la matriz polimérica, juega también un papel determinante en la inducción y mantenimiento de la fase β en el polipropileno. Por ese motivo elegimos los tamaños de partícula más pequeños disponibles en el mercado para el carbonato de calcio de mina, no del tipo precipitado. Entre estos obtuvimos el 1T, que es un carbonato de calcio con tamaño de partícula promedio de 1 micrón y con tratamiento de modificación superficial de fábrica (y que el proveedor no quiso informar en que consistía dicha modificación), el otro fue el 0.7NT, que es de 0.7 micrones y no tiene tratamiento superficial de fábrica. De este último se obtuvo el 0.7T, que es el que tiene tratamiento superficial según el procedimiento de Tabtiang y Venables, 1999. Su tratamiento superficial se indujo como parte de las etapas de esta experimentación.

2.3. *Parámetros operativos del proceso de la extrusión.*

Para contestar la tercera pregunta ¿qué efectos se esperan ejerzan en general las condiciones de proceso de cada uno de los sistemas que se probaran, en la formación de la fase β ?, es necesario tener una idea de los parámetros operativos que están relacionados con esos procesos industriales.

En la etapa experimental de este trabajo se emplearon los equipos de transformación que con más frecuencia son usados en la industria, como son los extrusores mono husillo (SSE, single screw extruder) y doble husillo (TSE, twin screw extruder). Por esa razón se considero necesario repasar algunos principios fundamentales relacionados con el proceso de extrusión y el comportamiento reológico de los termoplásticos, rama de los polímeros al cual pertenece el polipropileno, a fin de obtener una mejor comprensión acerca de la inducción de la fase β en el polipropileno.

Como contexto es importante tener presente al conjunto extrusor-dado-polímero-relleno como un todo a estudiar. Primero porque la adición de

partículas en fluidos no solo cambian la magnitud de la viscosidad sino que pueden influir para que se manifiesten todas las desviaciones conocidas del comportamiento Newtoniano como el adelgazamiento o el espesamiento cortante, inclusive producir cambios tixotrópicos, los cuales a su vez afectaran los mecanismos de agregación de las partículas y de transferencia de calor. (Macosko, 1994).

2.3.1. Comportamiento como fluido del polipropileno fundido.

No debemos perder de vista que el homopolímero de polipropileno fundido es un fluido no newtoniano cuya viscosidad, aunque independiente del tiempo, depende de la velocidad de deformación (denominada gama punto, $\dot{\gamma}$) y de la temperatura. El modelo matemático que mejor se ajusta a este tipo de comportamiento esta dado por la ecuación de Ostwald - De Waele, mejor conocida como “La ley de la Potencia”.

$$\sigma = K' [\text{dV/dr}]^n = K' \dot{\gamma}^n \quad (\text{ec. 1a})$$

donde

σ = Esfuerzo cortante

K' = Constante de la ley de Potencia

$\dot{\gamma}$ = Velocidad de corte

n = Índice de la ley de Potencia

rearrreglando la ecuación 1a para que quede en función de la viscosidad aparente

$$\eta = K' \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (\text{ec. 1b})$$

Se espera que el comportamiento típico pseudo plástico se manifieste en el caso del polipropileno, es decir que la viscosidad disminuya al aumentar la velocidad de deformación, lo que en consecuencia hará decrecer el esfuerzo de corte (cizalla) en el interior de la matriz polimérica.

2.3.2. Consideraciones de diseño de los extrusores Mono husillo y Doble husillo.

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de la transformación de plásticos. Entre los productos que se manufacturan con el se encuentran: tuberías, mangueras, fibras, películas y un número ilimitado de perfiles. Este proceso de transformación también se utiliza para mezclar y formular compuestos (compositos) de plástico y producir materia prima como gránulos de concentrado. El corazón de un extrusor es un husillo o tornillo que gira dentro de un barril o cilindro, y es capaz de bombear (empujar) un material a una velocidad específica, bajo ciertas condiciones de operación, figura 2-3.

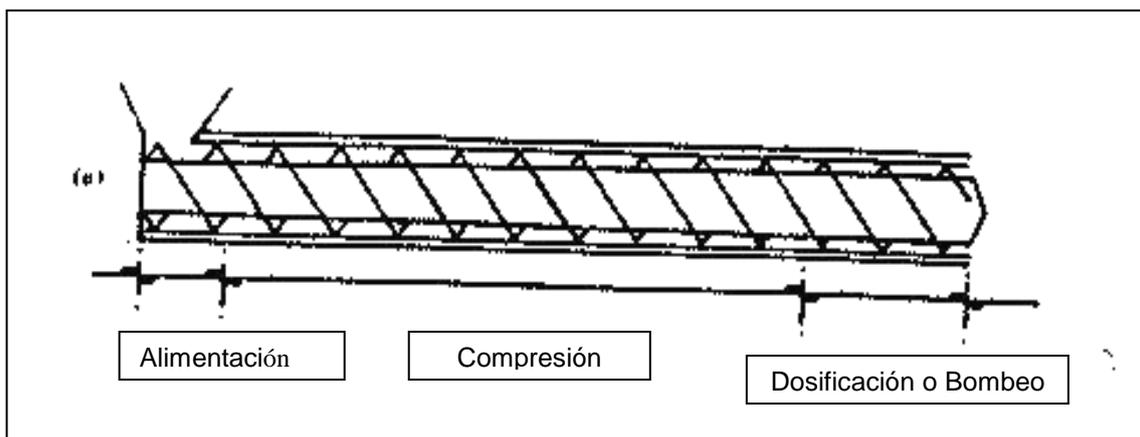


Figura 2-3. Identificación de zonas al interior de un extrusor mono husillo

Los extrusores pueden ser mono husillos (un solo tornillo dentro del barril) o doble husillos. Estos últimos, generalmente se componen de dos husillos o tornillos de igual longitud colocados dentro del mismo barril. Se diseñan para que los husillos no engranen (non-intermeshing) o que si lo hagan (intermeshing). Si son de los engranados o intermeshing, estos son clasificados como conjugados o no conjugados, es decir, que las hélices de uno de los husillos encajan dentro del canal del otro dejando un mínimo claro entre los husillos (conjugado) o que no encajan dejando un espacio relativamente amplio entre las hélices (no conjugado). También dentro de los engranados

(intermeshing), los dos husillos pueden girar en el mismo sentido al mismo tiempo denominándolos corrotatorios, o girar ambos husillos en sentidos contrarios llamándolos contrarrotatorios.

Los principales elementos de un extrusor mono husillo se muestran a continuación en la figura 2-4.

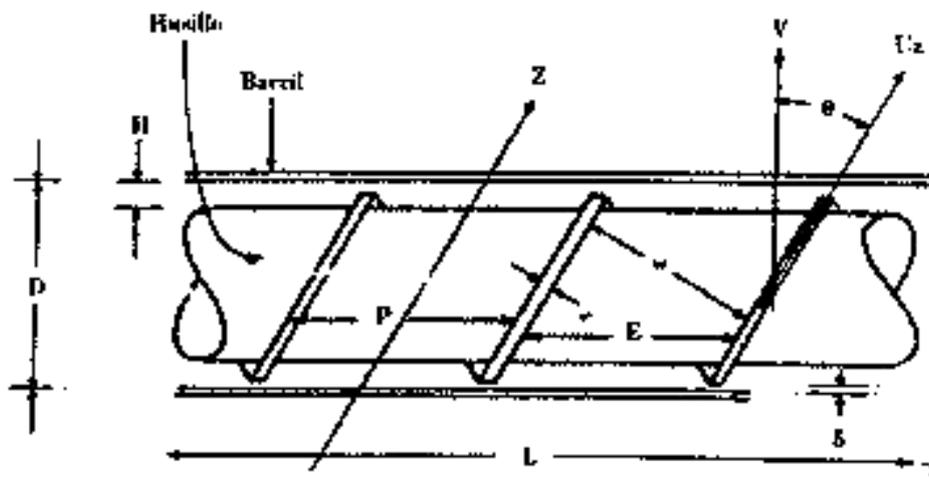


Figura 2-4 Elementos que constituyen a un extrusor

donde:

- H Profundidad del canal del husillo, [cm]
- w Ancho del canal del husillo, [cm]
- D Diámetro del barril, [cm]
- L Longitud del husillo, [cm]
- Z Longitud del canal del husillo, [cm]
- E Longitud (axial) entre dos hélices del husillo, [cm]
- e Espesor de la hélice del husillo, [cm]
- P Longitud de campo, es decir, longitud entre el inicio de una hélice y el inicio de la siguiente, [cm]
- δ Separación entre la hélice y el barril, [cm]
- θ Ángulo entre la hélice y la dirección perpendicular al husillo, [grados]
- N Velocidad de rotación del husillo, [rev/s]
- V Velocidad tangencial de rotación del husillo, [cm/s]
- U_z Velocidad máxima del fluido en dirección del canal, [cm/s]
- Q Gasto volumétrico, [cm³/s]
- ΔP Gradiente de presión a lo largo del barril, [dinas/cm²]
- η Viscosidad del flujo, [dinas-s/cm² = poises]

(Ramos-De Valle,1993)

En general, la sección de husillo y barril de un extrusor tiene cuatro funciones principales (presurizar, calentar, mezclar y bombear). Para hacer cada función más eficiente es práctica normal dividir el extrusor en tres zonas: alimentación, compresión y dosificación (bombeo), ver figura 2-3. La zona de dosificación va seguida por el cabezal y el dado. En la zona de dosificación se requiere de una presión relativamente alta para obtener un mejor mezclado del material y, por ende, propiedades constantes en el producto. Este incremento en la presión se obtiene al imponer restricciones al flujo del plástico fundido, ya sea en la zona de dosificación del husillo o en el cabezal. Esto también se logra al aumentar la viscosidad del plástico. Para fundir los gránulos se genera calor internamente por fricción o se aplica calor desde el exterior. Para esto, se necesita un buen control de la cantidad de calor que se aplica, porque si el material se calienta demasiado se puede degradar o hacer demasiado fluido. Por otro lado, si el material se enfría demasiado, la plastificación será insuficiente. Variaciones en la temperatura producen además variaciones en el flujo de salida. La salida o descarga de un extrusor dependerá de las dimensiones del husillo y del dado, así como de la velocidad de rotación del husillo. La descarga depende también de la relación entre la viscosidad en el dado y la viscosidad en el barril. Menores viscosidades en el dado comparadas con la viscosidad en el barril producirán un aumento en la salida en el extrusor. La experiencia enseña que la salida aumenta dependiendo de la forma en que el material plástico se alimenta a la tolva. Entre más cerca estén las partículas de una forma esférica con un diámetro no mayor de 3 mm., la descarga del extrusor aumentará.

El flujo neto Q a través de un extrusor mono husillo es igual a la suma algebraica del flujo de arrastre Q_D debido al movimiento hacia delante del husillo sobre el fluido contra el barril, el flujo de presión Q_P que es un flujo hacia atrás debido a una diferencia de presiones y el flujo de pérdida Q_L que también es un flujo hacia atrás por el espacio que existe entre los bordes de las hélices del husillo debido a la presión. Usualmente este último se considera

despreciable. La ecuación que define el flujo neto de un extrusor será entonces:

$$Q = \alpha N - \beta(\Delta P/\eta) \quad (\text{ec. 2})$$

donde

$$\alpha = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 H \text{sen}\theta\text{cos}\theta \quad (\text{ec. 2a})$$

y

$$\beta = 1/12\eta \pi D H^3 \text{sen}^2\theta \quad (\text{ec. 2b})$$

Las suposiciones subyacentes a estas ecuaciones son:

- Condiciones isotérmicas en el extrusor
- Fluido newtoniano
- La relación H/D es pequeña
- No hay flujo de pérdida ($Q_L=0$)
- Espesor de la hélice despreciable
- Las propiedades físicas del fluido son constantes

En el caso de que el fluido obedezca la Ley de la Potencia, la viscosidad en el extrusor esta dada por la expresión

$$\eta = K (\pi D N \text{cos}\theta/H)^{n-1} \quad (\text{ec. 3})$$

y en el dado

$$\eta = K (4Q/\pi R^3)^{n-1} \quad (\text{ec. 4})$$

Nótese que la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) en el extrusor y en el dado esta dada por la expresión encerrada en los correspondientes paréntesis. La cual, para mantener la igualdad de flujo en el extrusor y en el dado, es necesario obtener una ecuación para la caída de presión y resolverla; para posteriormente determinar el esfuerzo constante.

En el caso de extrusores doble husillos que si engranan y que son conjugados, como fue el caso del utilizado en la experimentación de este trabajo, existe una verdadera interacción de los hélices de un husillo sobre el material contenido en el canal del otro husillo, ya que esto limita totalmente el movimiento rotacional del material alrededor del husillo, de tal manera que se obtiene un movimiento netamente hacia delante. Esta acción de bombeo es positiva y no depende de las condiciones de operación tales como: tipo de material, temperatura y presión, sino que depende solamente de la geometría de la máquina y de la velocidad de rotación de los husillos. Lo que se quiere decir es que la relación L/D no es de importancia significativa para la propulsión del material hacia delante.

Ahora bien, cuando a este tipo de extrusores se les alimenta por medio de mecanismos dosificadores, como fue el caso de esta experimentación, entonces el flujo de salida estará limitado por el flujo de alimentación más que por la velocidad de rotación de los husillos. Además, como la velocidad de flujo es también independiente de la fricción, las variaciones de la temperatura – aunque afectan el coeficiente de fricción-, no influyen en su velocidad de flujo.

Dentro de la geometría de un extrusor mono husillo es común utilizar su diámetro para clasificarlos, pero esta dimensión no es importante para un extrusor doble husillo. Uno de los parámetros importantes es el intereje (I), es decir, la distancia de centro a centro entre los husillos, por lo que

$$2I = D + D_i \quad (\text{ec. 5})$$

donde:

D	diámetro externo del husillo
D_i	diámetro de la raíz del husillo
I	interaje o distancia centro a centro de los husillos
h	profundidad del canal de los husillos

así que:

$$h = D - l \quad (\text{ec. 6})$$

Otro parámetro importante es el ángulo θ de las hélices del husillo, este es el ángulo que forma la hélice del husillo con el plano perpendicular al eje del husillo. Este ángulo determina la longitud de campo, esto es, la distancia (medida en dirección paralela al eje del husillo) entre el principio de una cresta y el principio de la siguiente cresta de la hélice del husillo. Generalmente los extrusores doble husillo tienen una longitud de campo P de alrededor de $\frac{1}{2}$ del diámetro del husillo. De tal forma, que el ángulo θ es de alrededor de 10° para la mayoría de los extrusores doble husillo. Por tanto:

$$\cos \theta = 2 w/P \quad (\text{ec. 7})$$

Donde el ancho del canal w es: $w = \frac{1}{2} \pi D \sin \theta$

Como en los extrusores doble husillo corrotatorios el material es transportado hacia delante en cámaras que semejan un número ocho acostado. La longitud o perímetro de esta cámara, que no es más que dos cámaras en forma de "C" es

$$L = 2 [\pi D - (2Dh)^{1/2}] \quad (\text{ec. 8})$$

Y por tanto el volumen de una cámara en forma de "8 acostado" se obtiene al multiplicar $w \cdot h \cdot L$, o sea:

$$V = \pi D h \sin \theta [\pi D - (2Dh)^{1/2}] \quad (\text{ec. 9})$$

El otro parámetro importante es el espesor de la hélice "e", ya que una reducción en el espesor sin el cambio correspondiente en el ancho del canal

hace que se pierda conjugación y cambia el flujo del material. Esto quiere decir que en husillos perfectamente conjugados la acción del bombeo es excelente, pero la acción del mezclado es casi nula; por el contrario, a medida que se pierde conjugación disminuye la acción de bombeo y se incrementa la acción de mezclado. Es por eso que generalmente los extrusores dobles husillos cuentan con una menor conjugación en las zonas de alimentación y de mezclado, y con una mayor conjugación en la zona de bombeo o dosificación.

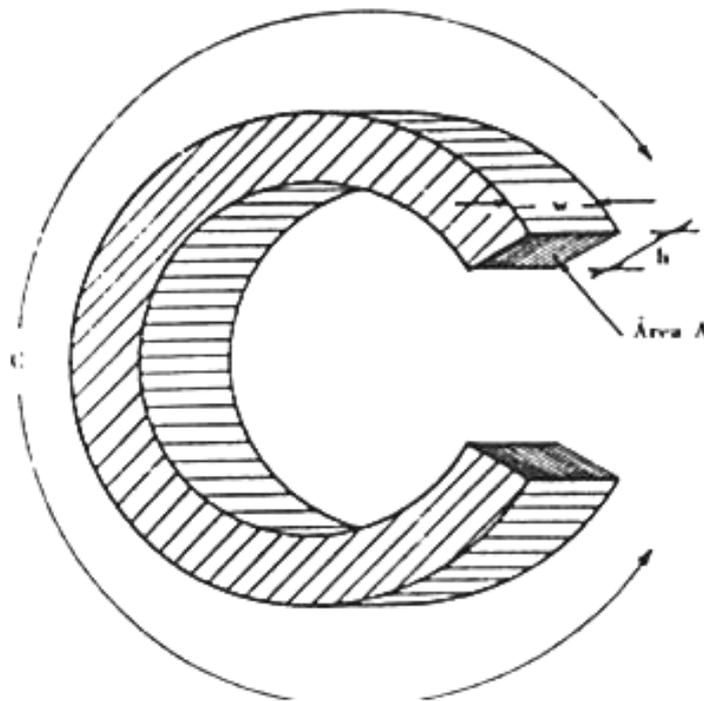


Figura 2-5 Diagrama esquemático del volumen de una cámara en forma de "C"

(Ramos-De Valle, 1993)

El máximo flujo posible calculado para un extrusor corrotatorio conjugado se hace en base al concepto de "husillo equivalente"; este es un husillo cuyo perímetro es de una longitud igual a la de la figura 2-5, pero en forma de "8 acostado" (dos "C") que forman las cámaras de flujo de este tipo de doble husillos. Por lo que:

$$D_e = \{2 [\pi D - (2Dh)^{1/2}]\} / \pi \quad (\text{ec. 10})$$

Si los husillos corrotatorios giran a N rpm, el husillo equivalente tendrá que girar a N_e rpm para alcanzar la misma velocidad circunferencial, así que:

$$N_e = \pi DN / \{2 [\pi D - (2Dh)^{1/2}]\} \quad (\text{ec. 11})$$

Por lo que el máximo flujo posible en este tipo de extrusores esta dada por la ecuación:

$$Q = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 h N \tan\theta \quad (\text{ec. 12})$$

Pero como también en estos husillos corrotatorios conjugados existe un flujo de pérdida, experimentalmente se ha encontrado que su eficiencia de flujo varía del 85% al 90%.

2.3.3. Descripción del proceso de película plana.

Como ya se ha mencionado en líneas anteriores, pieza importante dentro del extrusor es el dado de salida, no solo porque provee las condiciones de presión y temperatura para que el polímero fundido se uniformice en su matriz, sino por que también provee de la forma deseada al fundido, la que para nuestro caso fue el de una película plana, por lo que explicaremos un poco mas en detalle acerca de esta etapa.

En la extrusión de película plana, el fundido es forzado de un dado de apertura plana y enfriado, o en un baño de agua o entrando en contacto tangencial con un rodillo enfriado en su interior con agua fría. La película es jalada por los rodillos a una velocidad tal para obtener el espesor requerido.

Los dados de película plana por lo general son grandes y pesados de instalar o cambiar. Generalmente altos calibres requieren grandes aperturas. Para producir una película de 25 a 27 micrones de espesor. La apertura esta

normalmente alrededor de los 0.5 mm. Usualmente una de las mandíbulas es ajustable, así la apertura del dado es posible variarla, usando una regleta calibrada de bronce de espesor y tirón de torque conocido. Si se llegasen a presentar irregularidades, aunque ligeras, sobre la superficie del rodillo, resultarían en variaciones en el espesor o en su defecto marcas indeseables.

Cuando la película caliente es jalada en el rodillo frío, puede acuellarse en los cantos. El acuellamiento es la diferencia entre el ancho del fundido caliente en los labios del dado y el ancho de la película sobre el rodillo frío.

El estudio de Huo y col., 2004, nos demuestra cómo los mecanismos de formación de fase β por medio de agentes nucleantes y por medio de deformación cortante, son competitivos entre sí, y el último disminuye el efecto de los nucleantes por encima de una velocidad de corte, que suponemos es característica de la interacción particular entre nucleante y deformación de corte en su momento. De ahí entonces la importancia de este repaso, que nos ubica en las variables operativas más significativas según el sistema empleado así como las acciones de control a implementar en caso necesario.

Se han planteado tres preguntas y con ellas se ha elucidado el escenario dentro del cual se ha de desempeñar, a partir de los hechos experimentales y de las teorías formuladas que explicaron los comportamientos observados de cada uno de los trabajos que nos están sirviendo de marco teórico. Por ello, se considera importante resumir esos hechos que estos nos aportan y nos servirán de hipótesis en el desarrollo de la implementación de nivel industrial que se pretende, sin olvidar que, como primera aproximación, se iniciara con las condiciones típicas de operación que la industria utiliza como costumbre en los sistemas en estudio, antes de intentar alguna modificación en su manejo para ajustarlas a nuestro objetivo final, la inducción satisfactoria de la fase β :

1. Entendemos que las fases α y β del PP, son entidades termodinámicamente estables, las cuales tienen límites para manifestarse, y lo hacen de manera característica diferente una de otra.

2. La ventana térmica en el que se manifiesta la fase β , se encuentra entre $105\text{C} < T_c < 148\text{C}$, no obstante, este rango puede empequeñecerse a medida que la velocidad de enfriamiento se aumenta.
3. Los agentes nucleantes varían en su actividad y por ende en el grado de concentración en el que mejor actúan, pero al parecer, su principal aportación es el de reducir los tiempos de cristalización en una temperatura dada.
4. Una concentración adicional de agente nucleante a su límite natural de interacción con la matriz polimérica, trae como consecuencia un decremento de fase β .
5. Otro factor que en general afecta la fase β es la velocidad de corte y su efecto es diferente si el PP está puro o nucleado. Cuando está puro, a mayor velocidad de corte se induce, se estabiliza e incrementa la fase β ; pero en un iPP β nucleado la fase β se reduce cuando se encuentra por encima de un nivel crítico de flujo de corte, porque sus mecanismos respectivos, el de nucleación asociado con la actividad superficial del agente nucleante y el de corte asociado con la naturaleza del polímero y las condiciones del proceso, entran en competencia. Sin embargo, si la muestra nucleada y cristalizada con corte, es recristalizada sin dicha acción de corte, el nucleante no pierde su función, y reinduce la misma proporción de fase β , siempre y cuando se sujete a las condiciones térmicas mencionadas en los puntos 1 y 2 de este resumen.
6. El contenido de fase β , en un iPP β -nucleado, también se ve disminuido cuando se agregan rellenos, como el CaCO_3 , en la matriz polimérica, aun cuando se usen diferentes clases de β -nucleantes.
7. En el caso del carbonato de calcio, el tratamiento de superficie puede influir en la determinación de la concentración crítica idónea para su actividad como β -nucleante.
8. La dispersión del carbonato de calcio en la matriz polimérica puede ser otro factor que influya en la obtención o no de la fase β .

3. Metodología Experimental.

3.1. *Materiales y reactivos.*

Se usaron los siguientes materiales y reactivos:

Polipropileno de la compañía Indelpro, homopolímero sin historia térmica modelo Valtec HS012, especial para formar películas planas (grado película). El carbonato de calcio (CaCO_3) que se uso fue de la marca Omya, en dos modelos o presentaciones, según su tamaño de partícula promedio y si tenia o no tratamiento de modificación superficial, siendo uno el 1T (tamaño de partícula de 1 micrón con tratamiento de modificación superficial desde fábrica) y el otro el 0.7 NT (tamaño de partícula de 0.7 micrones sin tratamiento de modificación superficial). Tambien se usó el ácido Esteárico de Fluka, con 97% de pureza y punto de fusión entre 69 y 71° C

3.2. *Equipos de proceso industrial.*

Los equipos empleados fueron:

- Mezclador de polvos en seco marca Henschel, con variador de velocidad, figura 4.
- Extrusor doble husillo (TSE) marca Werner & Pfleiderer modelo ZSK30, corrotatorio engranado con 5 zonas de calentamiento, L/D=29, D=30mm con dado de filamento, figura 3-3a.
- Extrusor mono husillo (SSE) marca Betol, con 5 zonas de calentamiento, L/D=25, D=32mm, relación de compresión 3:1 y cabezal de mezclado tipo Madock de longitud 3 diámetros en la zona de bombeo del husillo, figuras 3-1a y 3-1b.
- Dado para película plana marca Killion Extruder Inc., figura 3-2b.
- Embobinadora para película plana con rodillo de enfriamiento y variación de velocidad para jalado de película marca Killion Extruder Inc., figuras 3-2a y 3-2b.
- Peletizadora de engrane marca Killion Extruder Inc.
- Dosificadora de gránulos marca Accurate, figura 3-3a.
- Dosificadora gravimetrica de polvos marca Ktron Soder, figura 3-3b.

- Cuba de enfriamiento de uno y medio metros de longitud marca Killion Extruder Inc.
- Bomba de circulación de agua de enfriamiento marca Termotech Plus
- Prensa hidráulica automática con control de temperatura en platos, modelo 3989 marca Carver, Inc., figura 3-5.
- Balanza gravimétrica electrónica marca Sartorius de 6Kg de capacidad.

En las series de figuras 3-1 a 3-5, se muestran las fotografías de algunos de los equipos y accesorios empleados.



Figura 3-1a
Extrusor mono husillo marca Betol

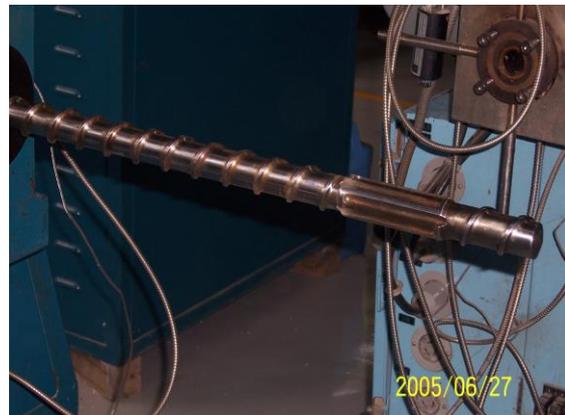


Figura 3-1b
Husillo con el cabezal tipo Madock



Figura 3-2a
Embobinadora vista posterior



Figura 3-2b
Embobinadora vista lateral. La flecha
señala el dado de película plana



Figura 3-3a
Extrusor doble husillo marca W&P y
dosificador de gránulos



Figura 3-3b
Dosificador gravimétrico de polvos



Figura 3-4
Mezclador en seco marca Henschel



Figura 3-5
Prensa automática marca Carver

3.3. *Técnicas de caracterización.*

Para medir, verificar, asociar y comparar los resultados obtenidos en cada una de las etapas de este trabajo, se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y técnica Soxhlet la modificación de superficie efectuada al CaCO_3 0.7 NT para convertirlo en el CaCO_3 0.7T. También se caracterizó el contenido de la fase β para cada una de las formulaciones resultantes de las etapas de extrusión y jalado mediante difracción de rayos X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). También complementariamente se estudio la morfología de las muestras obtenidas mediante Microscopía de Luz Polarizada (PLM).

3.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

La espectroscopia infrarroja es el estudio de las interacciones de la región infrarroja de la radiación electromagnética con átomos y moléculas. Este análisis es muy útil porque la mayoría de ellos absorben a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad dependiendo de los enlaces y/o grupos funcionales que lo constituyen. Los espectrofotómetros generalmente manejan el rango de IR de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Para realizar estas pruebas se utilizó un espectrofotómetro con transformadas de Fourier de la marca Pelkin-Elmer con resolución de 4 cm^{-1} y 16 barridos. Se usó un accesorio ATR. Las muestras se colocaron en polvo directamente sobre el accesorio ATR.

3.3.2. Técnica de Extracción Soxhlet.

Se usó este método diseñado para extraer las grasas de una muestra, para verificar que el ácido esteárico excedente, porque no reacciona con el CaCO_3 , fuese extraído con Xileno; y evaluamos su contenido como porcentaje del peso después de evaporar el solvente. El método es enteramente empírico y resultados duplicados concordantes pueden ser obtenidos solamente por una estricta adherencia a todos los detalles. El tiempo y la velocidad de extracción deben ser respetados con exactitud, así como el tiempo y la temperatura de secado del material extraído.

Los reactivos, materiales y equipo que se usan son: xileno con punto de ebullición 87° C ; aparato de extracción Soxhlet; horno de laboratorio ajustado a 105° C ; rotavapor; desecador y dedales de extracción.

Procedimiento:

Se secaron en el horno los matraces de extracción y se extrajeron sin tocarlos con los dedos. Se enfriaron en un desecador. Se pesaron de 3 a 5g de la muestra seca con aproximación de miligramos, en el dedal de extracción a emplear manejándolos con pinzas, y se colocaron en la unidad de extracción.

Se conectó al extractor el matraz con xileno a 2/3 del volumen total. Se llevaron a ebullición y se ajustó el calentamiento de tal manera que se obtuvieron alrededor de 10 reflujos por hora. La duración de la extracción dependió de la cantidad de grasas en la muestra, aunque de preferencia no menos de 6 horas. Al término de ese tiempo, se evaporó el xileno con el rotavapor. Se colocaron los matraces en el horno durante hora y media para eliminar el xileno residual. Se enfriaron los matraces en un desecador y se pesaron con aproximación de miligramos.

Para los cálculos del contenido de grasa, se utilizó la siguiente fórmula, contenido de grasas (%) = $100((b - a)/c)$, donde:

a = peso del matraz limpio y seco (g)

b = peso del matraz con grasa (g)

c = peso de la muestra (g)

3.3.3. Difracción de rayos X (DRX).

El DRX utilizado fue el modelo D8 Advance de la marca Bruker AXS. En nuestro caso, las muestras de los concentrados que se obtuvieron en gránulos, fueron preparadas como pastillas comprimidas de 2.5 cm de diámetro y 3 mm de espesor. Las muestras de las diluciones, a jalado constante y variable, se obtuvieron directamente de las películas formadas para cada una de las formulaciones, por lo que solo se recortaron probetas en cuadrados de 2cm por lado, para su estudio. Todas las muestras fueron estudiadas a temperatura ambiente.

3.3.4. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

El DSC usado fue el modelo 2010 de la marca TA Instruments. Las probetas de DSC para cada una de las formulaciones se prepararon pesando aproximadamente 10 mg de muestra (en gránulos o película) y se encapsularon en celdas de aluminio. Todas las muestras fueron corridas en dos velocidades de calentamiento, la primera a 20° C/min y la segunda a 5°

C/min, desde el rango de temperatura ambiente hasta 200°C . Entre la primera y segunda corrida, el enfriamiento se maneja en control manual sin medición del tiempo ni de la velocidad de enfriamiento. Se usó nitrógeno como gas de arrastre a 20 ml/min.

3.3.5. Microscopio óptico con luz polarizada (PLM).

El microscopio utilizado fue el modelo marca Zeiss con objetivos 2.5X, 10X, 40X y 50X. La cámara digital Moticam2 con lente de 8 mm y software Motic Images 2000.

3.4. *Procedimientos.*

Las etapas en las que se ha dividido este trabajo son:

- Modificación de la superficie del carbonato de calcio
- Preparación de concentrados
- Preparación de diluciones con velocidad constante de jalado
- Preparación de diluciones con variación de velocidad de jalado
- Comprobación de la efectividad y actividad del carbonato de calcio como agente nucleante

De cada una de ellas se describe a continuación el procedimiento que se empleó para desarrollarlas y ejecutarlas.

3.4.1. Modificación de la superficie del carbonato de calcio.

En esta etapa primero se prepararon muestras para estudio de la concentración más conveniente a utilizar durante las subsecuentes etapas de la experimentación. En cada una de las muestras se utilizó el procedimiento de Tabtiang y Venables (1999), que se describe a continuación:

El CaCO_3 fue secado cuando menos 8 horas a 150°C . Después se enfrió en un desecador hasta la temperatura ambiente ($\sim 32^\circ\text{C}$). Subsecuentemente se cargó en la cámara en el mezclador en seco, y se adicionó la proporción en peso correspondiente del ácido esteárico. El mezclado se inició con baja

velocidad (1400 rpm durante 5 min) seguido por un periodo de alta velocidad (2800 rpm por 15 min). Se procura mantener la temperatura en el interior del mezclador cuando menos en la temperatura de 75°C durante el periodo de alta velocidad, luego se enfrió la cámara del mezclador hasta que el contenido alcanzo los 40°C al mismo tiempo que se continuo mezclando en baja velocidad. El CaCO_3 modificado es almacenado en un desecador a la temperatura ambiente.

Se realizó la modificación de superficie del modelo de carbonato de calcio no tratado probando tres concentraciones como sujetos de estudio: 0.5%, 1.0% y 1.5% en peso de ácido estearico a carbonato de calcio., conforme al procedimiento anteriormente explicado, usando la siguiente configuración en el mezclador Henschel: aspa-2-aspa-1-aspa-7. Luego para determinar la efectividad de este procedimiento, así como tambien determinar la máxima concentración de ácido estearico que se emplearía para la modificación de la superficie en el carbonato de calcio (CaCO_3) 0.7NT, se tomaron dos muestras de cada una de las tres porciones preparadas. Una de las muestras de cada porción se conservo aparte y con las otras se procedió conforme al procedimiento de la extracción Soxhlet. Los residuos en los matraces se pesaron y las muestras lavadas fueron enviadas junto con las muestras apartadas, a estudio de espectroscopia infrarroja (FTIR).

Una vez obtenidos los resultados de estos dos análisis, se procedió a la preparación de una nueva porción de carbonato de calcio con el tratamiento de modificación de su superficie. El carbonato de calcio elegido fue el CaCO_3 0.7NT y después del tratamiento, a esa porción se le denomino “ CaCO_3 0.7T según Tabtiang y Venables,1999”.

3.4.2. Preparación de los concentrados (mezclado en el doble husillo).

Se prepararon seis porciones de concentrados. Para obtenerlos se utilizaron dos concentraciones de carbonato de calcio, 3 y 6%, de cada uno de los tres modelos disponibles: CaCO_3 1T (con tamaño de partícula promedio de 1

micrón con tratamiento de modificación superficial desde fabrica), CaCO_3 0.7NT (con tamaño de partícula promedio de 0.7 micrones y sin tratamiento superficial desde fabrica), CaCO_3 0.7T (también con tamaño de partícula promedio de 0.7 micrones y con tratamiento superficial según Tabtiang y Venables, 1999). Los concentrados fueron denominados serie K, y los números correspondieron a la concentración de 3% y los pares a la de 6%, conforme al diseño de experimentos siguiente:

Tabla 3-1 . Identificación de las muestras de concentrados, serie K.

Proporción en porcentaje de Polipropileno, PP, en el concentrado	Modelos usados de carbonato de calcio, CaCO_3		
	1T ($\Phi_{\text{prom}}=1$ micrón con tratamiento de modificación superficial de fabrica)	0.7NT ($\Phi_{\text{prom}}=0.7$ micrones sin tratamiento de modificación superficial de fabrica)	0.7T ($\Phi_{\text{prom}}=0.7$ micrones con tratamiento de modificación superficial según Tabtiang y Venables,1999)
97	K11	K21	K31
94	K12	K22	K32

El sistema que se usó para este proceso de elaboración de concentrados fue: Dosificadores - doble husillo - cuba de enfriamiento – peletizador de engrane. En adelante se hará referencia a el como el sistema doble husillo. Primeramente se establecieron las condiciones operativas de este sistema partiendo de la sincronización de las operaciones entre el dosificador de gránulos de polipropileno con el dosificador gravimetrico de polvo y la operación del TSE (extrusor doble husillo), a fin de obtener en este ultimo un torque de entre 50 y 60 %. El flujo resultante fue de 152.32 g/min de PP a 200 rpm, lo que fijo la operación del dosificador del polipropileno en 50 rpm y el del dosificador de polvos en 283 g/h en el caso de introducir 3% de CaCO_3 en el flujo del PP y de 583 g/h para el otro caso de introducir el 6%. También quedaron fijadas las demás condiciones en el TSE, manejando un gradiente

ascendente de temperatura desde 200°C en la sección 1 y de 220°C en las secciones de la 2 a la 5.

En el croquis de la figura 3-6 se muestra la configuración del TSE modelo ZSK30 usado en esta fase experimental de elaboración de los concentrados (cortesía del Centro de Investigación en Química Aplicada, CIQA). Esta configuración es más compleja que la utilizada por Lozano y col. (2004) porque tiene 12 zonas de elementos de amasamiento. Se recuerda que dado su diseño (corrotatorio y engranado), en general, el TSE bombea con mucha efectividad pero no mezcla igual. Para superar esta contrariedad se hacen, ya sea modificaciones en las dimensiones de sus alabes o se introducen estos bloques de amasamiento, con el propósito de mejorar el mezclado.

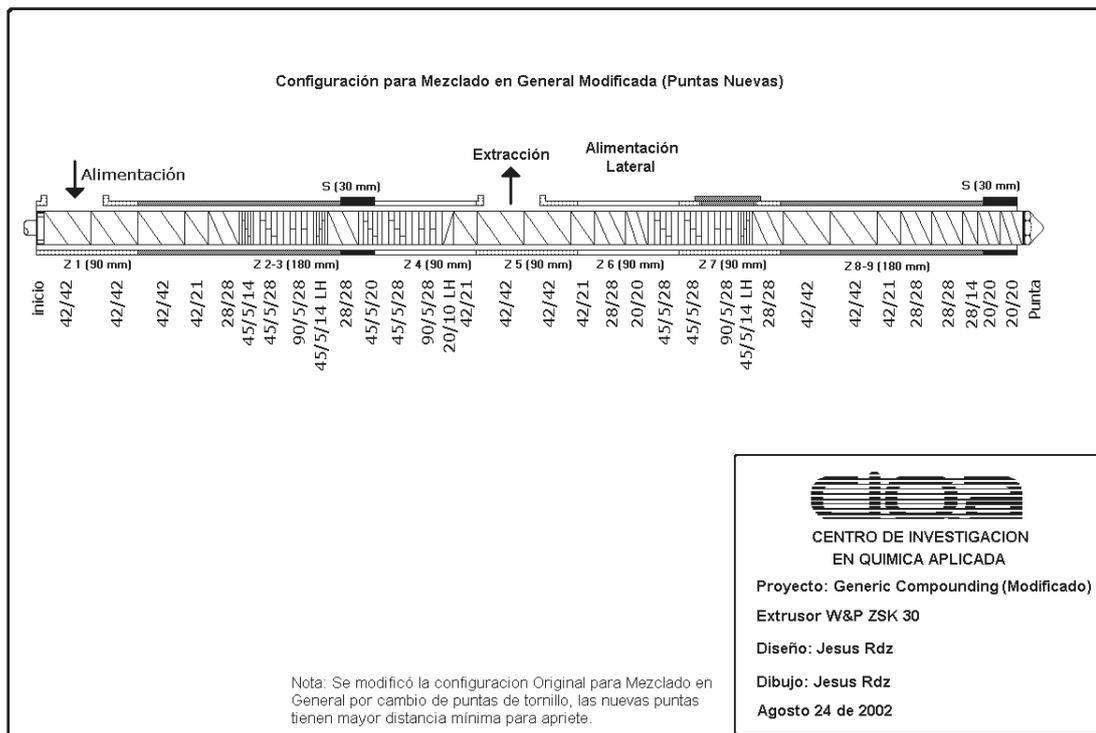


Figura 3-6 Diagrama esquemático de la configuración interna del doble husillo ZSK30. (cortesía y con el permiso de CIQA)

Una vez realizada la corrida de prueba, se procedió a obtener las formulaciones de cada concentrado de acuerdo con el diseño de experimentos previamente expuesto.

El filamento obtenido de cada una de las formulaciones a la descarga del TSE fue enfriado de 227 a 30° C en la cuba de enfriamiento la cual contenía agua a la temperatura ambiente, y saliendo de la cuba se peletizó en gránulos de aproximadamente 2 mm de diámetro equivalente. La velocidad de enfriamiento (v_c) se calculo en 50° C/min

Las formulaciones de concentrado fueron calentadas a $T= 220^\circ \text{C} \times 10 \text{ min}$ y comprimidas a 5 ton y posteriormente enfriadas a $T=25^\circ \text{C}$ en 5 min. Posteriormente fueron enviadas a exámenes de difractorómetro de rayos X (DRX)

3.4.3. Preparación de las diluciones en el mono husillo con velocidad de jalado constante.

Una vez obtenidos los concentrados, se procedió a elaborar las formulaciones de las diluciones. El diseño de experimentos se baso en la variación de las proporciones de los tres concentrados por separado dentro de una matriz polimérica de PP, en donde los dígitos nones correspondieron a las muestras de concentrados que se prepararon con cada uno de los tres modelos de carbonato de calcio, al 3%; los dígitos pares igualmente pero a la concentración del 6%, conforme lo previsto en el diseño de experimentos de la Tabla 3-2.

El sistema que se utilizo en esta etapa de las diluciones fue: SSE (extrusor mono husillo) – dado para formar película plana – embobinadora con rodillo de jalado y enfriamiento. Y a este se le denomino sistema mono husillo

Así como con en el sistema doble husillo, primero se efectuó una corrida de PP puro a fin de determinar las condiciones operativas acorde con una velocidad

de jalado del rodillo lo más cercana al flujo de descarga del dado de película plana, la cual mantendríamos constante a lo largo de esta experimentación.

Tabla 3 -2. Identificación de las muestras de las diluciones, series M, N y O.

Procedencia	Concentrados	Proporción en porcentaje de polipropileno, PP, en la dilución		
		99.95	99.90	99.5
CaCO_3 1T	K11	M1	N1	O1
	K12	M2	N2	O2
CaCO_3 0.7NT	K21	M3	N3	O3
	K22	M4	N4	O4
CaCO_3 0.7T	K31	M5	N5	O5
	K32	M6	N6	O6

Esa velocidad fue fijada en 0.6 m/min en el rodillo de enfriamiento (0.59 m/min velocidad real). La temperatura en el agua de enfriamiento circulante se fijo en 70° C. El tiempo de residencia dentro del SSE fue de 4 minutos y se manejo un gradiente de temperatura ascendente 25 a 225° C (donde la velocidad de calentamiento promedio se calculado en 55° C/min). El perfil de cristalización que se observó cuando la película fundida descargaba sobre el rodillo en donde formaba un triangulo isósceles profundo de aproximadamente 32 cm de altura (longitud sobre el perímetro del rodillo) y cuya base era la anchura del rodillo. La velocidad de enfriamiento se calculó en 258° C/min

Cuando se efectuaron las corridas de las diluciones M1 y N1, se observó que en los orillas de esas películas al ser al enfriadas en el rodillo, se deformaban en extremo en forma de olanes, por lo que se incrementó la temperatura del agua de enfriamiento en el rodillo de $T=70^\circ\text{C}$ a $T=93^\circ\text{C}$, en un intento de reducir el efecto del choque térmico entre el fundido y la superficie del rodillo, condición a la que se atribuyó como la causa del defecto mencionado. La medida tuvo un efecto positivo pues se elimino el defecto, por lo que en el

resto de las corridas se manejaron con esta ultima temperatura en el rodillo. Las condiciones del SSE permanecieron inalterables. Luego del cambio en la temperatura del rodillo, el perfil de cristalización cambio y del triangulo isósceles que se formaba se formo un perfil lineal a toda la anchura del rodillo, así como tambien la velocidad de enfriamiento promedio vario a $496^\circ \text{C}/\text{min}$.

A las películas elaboradas desde las diluciones, se les cortó una muestra cuadrada de 2 cm de lado y se enviaron a exámenes de difracción de rayos X (DRX).

3.4.4. Preparación de diluciones con variación en la velocidad de jalado.

Una vez obtenidas las películas de las diluciones, se procuro inducir en ellas la fase β mediante esfuerzo cortante orientando las moléculas de las películas por la acción de jalado del rodillo. Se probaron 5 diferentes velocidades: 0.6, 1.5, 3.0, 6.0, y 9.0 cm/min y se utilizaron muestras nucleadas con los carbonatos provenientes de los concentrados al 6%. El diseño de experimentos para esta etapa se muestra a continuación en la tabla 3-3:

Tabla 3-3. Identificación de las diluciones sometidas a jalado, series V, W, X, Y y Z.

Velocidades en el rodillo, cm/min	PP puro	Dilución N2 (procedencia CaCO_3 1T)	Dilución N4 (procedencia CaCO_3 0.7NT)	Dilución N6 (procedencia CaCO_3 0.7T)
0.6	V0	V1	V2	V3
1.5	W0	W1	W2	W3
3.0	X0	X1	X2	X3
6.0	Y0	Y1	Y2	Y3
9.0	Z0	Z1	Z2	Z3

Para esta etapa se uso nuevamente el sistema mono husillo. Únicamente se vario la velocidad del rodillo, el resto de los parámetros de operación permanecieron inalterados.

Se midieron las dimensiones del canal del dado de película plana: largo= 30.5 cm y ancho= 0.628 mm, área de 1.9154 cm². En el rodillo de jalado y enfriamiento, el perímetro de contacto medido fue de 29.2 cm, es decir, desde que la película toca el rodillo hasta que lo abandona. El diámetro del rodillo es de 20.12 cm.

A las películas obtenidas de cada una de estas formulaciones se les midieron sus dimensiones y pesos por tramos y se prepararon también las muestras para estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.4.5. Comprobación de la efectividad y actividad del carbonato de calcio como agente nucleante (compresión templada con enfriamiento súbito).

Observando que la velocidad de enfriamiento en las anteriores experimentaciones era excesivamente alta, se consideró que ese factor podría enmascarar determinantemente nuestro objetivo de inducir la fase β en el PP. Por lo que se decidió implementar el procedimiento de Vychopnova y col., 2005, utilizando como equipo de proceso una prensa automática. Este método fue denominado por Varga en Karger-Kocsis (1995) como el método de cristalización isotérmica por pasos. El procedimiento se adecuó a nuestra operación conforme a lo siguiente:

Se calentó la prensa en su plato superior (P1) a $T=240^\circ\text{C}$ y el inferior (P2) a $T=220^\circ\text{C}$, hasta estabilizarlos en esas temperaturas. Se depositaron los gránulos de la fórmula elegida en la placa molde y se prensó a 1 ton/cm² por un tiempo no menor a 10 minutos. La velocidad de calentamiento promedio no superó $v_h= 20^\circ\text{C}/\text{min}$. Al término de este tiempo, se retiró la placa molde de los platos de calentamiento, y se controló su temperatura para que no descendiera por debajo de $T= 120^\circ\text{C}$. Mientras tanto y paralelamente se enfriaron ambos platos dentro de un rango de $T=145$ a 130°C hasta estabilización. La velocidad de enfriamiento promedio no superó los $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Se colocó

nuevamente la placa molde entre los platos y se prensó a 1 ton/cm^2 dentro de un lapso que no excedió el rango de 10 a 35 minutos a la temperatura de templado. Se extrajo la placa molde de la prensa y se enfrió súbitamente en agua fría a $T=14^\circ \text{C}$, La velocidad de enfriamiento promedio no superó los 50°C/min .

Posteriormente se preparan muestras para estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), conforme al siguiente método: Estabilizar en temperatura ambiente. Calentar a $v_h=20^\circ \text{C/min}$, desde temperatura ambiente hasta $T=200^\circ \text{C}$, a fin de observar historia térmica del proceso. Mantener en $T=200^\circ \text{C}$ por cinco minutos para borrado de memoria. Enfriar lentamente a $v_c=10^\circ \text{C/min}$ hasta temperatura ambiental, registrando todo este proceso. Estabilizar nuevamente a temperatura ambiente. Recalentar a $v_h=5^\circ \text{C/min}$, desde temperatura ambiente hasta $T=200^\circ \text{C}$, a fin de observar el comportamiento del reordenamiento cristalino del enfriamiento previo. Volver a mantener en $T=200^\circ \text{C}$ por cinco minutos para borrado de memoria. Enfriar otra vez lentamente a $v_c=10^\circ \text{C/min}$ hasta una temperatura comprendida dentro del rango de $T=105^\circ$ a 140°C donde se mantendrá por espacio de cuarenta minutos, a fin de observar el comportamiento de la cristalización. Todo este proceso verificado dentro del instrumento deberá registrarse. Comparar las estructuras formadas por las dos velocidades de calentamiento en todo este proceso dentro del instrumento y establecer las conclusiones

4. Resultados y Discusiones.

4.1. Modificación superficial del carbonato de calcio.

Los resultados obtenidos del pesado de los matraces usados en la extracción Soxhlet fueron:

- para 0.5 %peso, 127.7 mg/l = 2.53% de residuo
- para 1.0 %peso, 145.1 mg/l = 2.90% de residuo
- para 1.5 %peso, 143.8 mg/l = 2.87% de residuo

Estos resultados nos sugieren que la eficacia del procedimiento fue de 97%, es decir, que solo el 3% del ácido esteárico no reacciono en la superficie del carbonato de calcio CaCO_3 .

A fin de confirmar lo anterior, una muestra antes y otra posterior del lavado Soxhlet de cada una de las formulaciones, fueron sometidas a estudio de espectroscopia infrarroja (FTIR), La comparación de los espectros infrarrojos de cada uno de los casos se exponen en la figura 4-1, donde el inciso a, corresponde a la formulación de 0.5% en peso de concentración de ácido esteárico a carbonato de calcio, el inciso b, para la formulación del 1% y el inciso c, para la del 1.5%. En cada una de los espectros se observa el pico característico del estiramiento C-H dentro del rango de la longitud de onda de los 3000 a 2800 cm^{-1} . También se observa para cada caso, que los espectros infrarrojos del antes y después, casi coinciden entre si, demostrando así la eficacia del procedimiento para modificar la superficie del carbonato de calcio y confirmando los resultados obtenidos por el pesado de los matraces en la extracción. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Tabtiang y Venables, 1999.

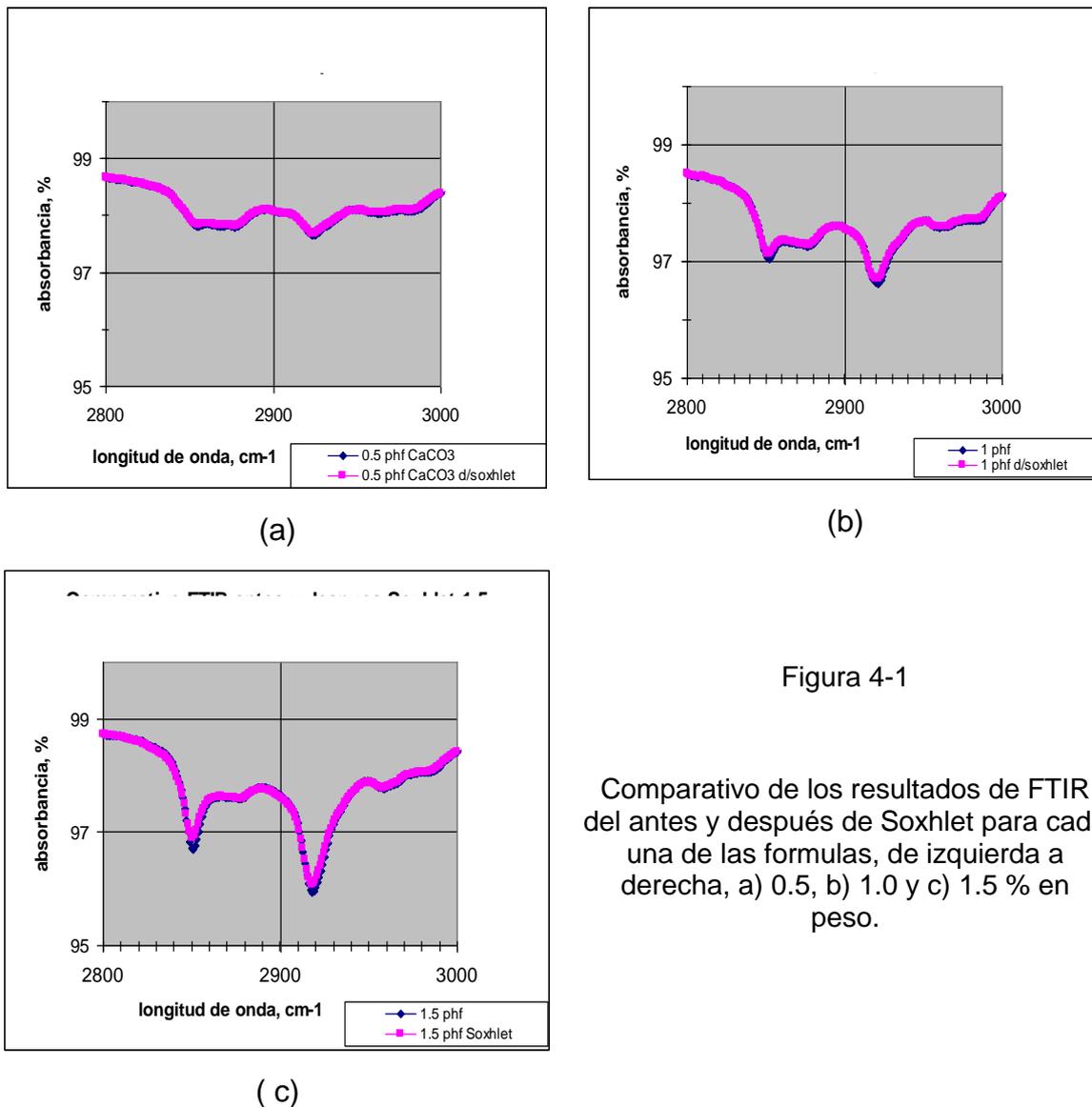


Figura 4-1

Comparativo de los resultados de FTIR del antes y después de Soxhlet para cada una de las formulas, de izquierda a derecha, a) 0.5, b) 1.0 y c) 1.5 % en peso.

En la figura 4-2 se aprecia la comparación entre los espectros infrarrojos de las tres muestras de cada una de las formulaciones después del lavado Soxhlet. En ellas se observan que el carbonato de calcio reacciono satisfactoriamente con las tres concentraciones de ácido esteárico, aumentando progresivamente su nivel de absorción con cada aumento de concentración, de 0.42% de absorbancia para la formulación de 0.5% a 1.25% de absorbancia para la formulación de 1.5%, y como ya se comprobó desde la figura 4-1, con la misma eficacia práctica en cada caso.

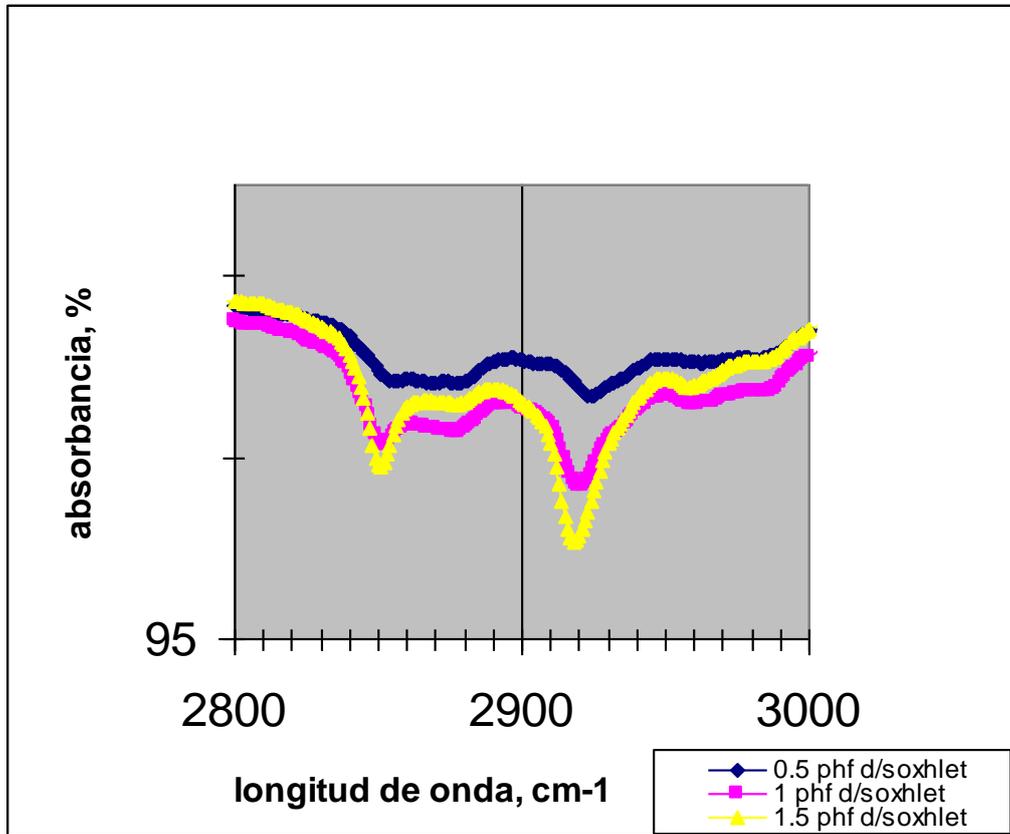


Figura 4-2 Comparativo entre los diferentes niveles de absorción del ácido esteárico sobre la superficie del carbonato de calcio.

Con los resultados expuestos se concluyó la formación del estearato de calcio sobre la superficie del carbonato de calcio y se logró por tanto, la modificación de superficie.

Por otra parte, basados en la experimentación de Tabtiang y Venables, 1999, quienes dosificaron hasta el nivel de 2.4% en peso de ácido esteárico, se decidió usar la concentración manejada de 1.5% en peso de ácido esteárico con respecto al carbonato de calcio, como el estándar para continuar con el resto de esta experimentación, por encontrarse aún dentro del rango lineal de absorción lo que nos aseguraba una efectiva interacción carbonato de calcio-

ácido esteárico, sin niveles residuales importantes de ácido esteárico presentes en el seno de la matriz polimérica que pudiesen causar interferencias.

4.2. *Implementación de la obtención de la fase β en el PP a escala industrial.*

Este estudio se realizó en un equipo industrial de proceso operado en primera instancia en sus condiciones típicas, a fin de determinar la influencia que esas condiciones tienen en los parámetros de inducción de la fase β en un polipropileno (PP) que fue nucleado con carbonato de calcio. Esos parámetros de inducción han sido ampliamente estudiados a nivel laboratorio y documentados.

Los procesos industriales empleados fueron la fabricación de concentrados (master batches) y la fabricación de película plana, ambos procesos dinámicos y continuos. La elección de estos procesos tuvo como criterio una visión de largo plazo de establecer una cadena económica productiva implementando y ajustando el conocimiento actual obtenido de laboratorio a la realidad industrial. Lógicamente esta discusión constituirá un primer acercamiento a la obtención de este logro

4.2.1. *Sistema doble husillo en filamento con peletizado.*

Con el sistema doble husillo se prepararon los concentrados de polipropileno aditivado con carbonato de calcio como agente β -nucleante. Este carbonato de calcio se usó en tres presentaciones o modelos: uno sin modificación superficial y dos con modificación superficial. De estos últimos, uno con modificación proveniente de fábrica y el otro modificado mediante el procedimiento utilizado por Tabtiang y Venables en 1999. Cada uno de los modelos de carbonato de calcio mencionados fueron mezclados con el polipropileno en dos proporciones, de 3 y 6%, procesándose en el sistema doble husillo.

El sistema doble husillo como mencionado en el apartado 3.4.2 de procedimientos, tuvo como objetivo asegurar un conveniente mezclado entre el polipropileno y el carbonato de calcio en función de sus bloques amasadores.

Varga en Karger-Kocsis, 1995, explicó que el polipropileno es un polímero sensible a la historia térmica de su procesamiento. Desde ese enfoque, el sistema doble husillo primero elevó la temperatura de la mezcla a razón de $50^\circ \text{C}/\text{min}$ y una vez que el filamento salía del dado del extrusor entraba a una cuba de enfriamiento donde se enfriaba a una tasa de $50^\circ \text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de enfriamiento $T_R=25^\circ \text{C}$. Según Varga en la referencia mencionada en el inicio de este párrafo, estas condiciones favorecerían la cristalización en fase α , pero a la vez se esperaba la formación de la fase β en virtud del carbonato de calcio dosificado. En otras palabras se esperaba que, por un lado, el enfriamiento brusco (velocidad de enfriamiento y la baja temperatura de enfriamiento) indujeran preferentemente la fase α con alta probabilidad de manifestar inestabilidades estructurales, es decir susceptible al fenómeno de recristalización, y por el otro, la naturaleza del agente nucleante contrarrestando el efecto de los dos parámetros previamente mencionados, generase la fase β .

El filamento obtenido fue granulado (peletizado) y posteriormente, mediante una prensa con calentamiento en un proceso no isotérmico (10 minutos de calentamiento a 210°C por 10 minutos de enfriamiento a 25°C a $5000 \text{ ton}/\text{cm}^2$), se prepararon discos de 2.5 cm de diámetro por 5 mm de espesor, las cuales se usaron en el estudio de DRX a temperatura ambiente. Los gránulos directamente fueron finamente divididos hasta obtener muestras de aproximadamente 10 mg para ser usados en el estudio de DSC.

Los resultados obtenidos por el estudio de DRX se muestran en la tabla 4.1, donde en general se aprecia la manifestación de un alto nivel de fase α , es decir, que la suma de las tres reflexiones características de esta fase: (1,1,0), (0,4,0) y (1,3,0) respectivamente posicionados en los ángulos $2\theta= 14.2^\circ$, 17.0°

y 18.8° , es mayor a las 5000 unidades, para cada uno de los difractogramas en lo particular. También se observó que las intensidades en las reflexiones (1,1,0) y (0,4,0) fueron muy similares entre sí.

También es importante destacar que en ninguno de los difractogramas de los concentrados se manifestó expresamente un pico de reflexión (3,0,0) característico de la fase beta en la posición del ángulo $2\theta = 16.2^\circ$, aunque si se manifestó evidencia de la existencia de fase beta en el pico de la reflexión (3,0,1) en la posición del ángulo $2\theta = 21.2^\circ$, conforme al uso que le dio Marco y Blancas, 2006, a fin de calcular el parámetro S, el cual define el orden o el perfeccionamiento de las esferulitas β formadas, de manera que la lógica indica que si hay grado de perfeccionamiento de esferulitas de fase β es porque existen esferulitas de fase β presentes aunque muy probablemente en niveles no perceptibles para el instrumento. Dado que este pico no se presentó, no fue posible calcular el índice de contenido de fase β , k_β , de acuerdo con Turner-Jones, 1976, como comentado por Marco y Blancas, 2006

Tabla 4.1 Resultados del estudio de DRX en los concentrados procesados por sistema doble husillo

DRX								
Concentrado	α 110	β 300	α 040	α 130	β 301	suma α	k_β	S_β
<i>K11</i>	2924	-	2547	1779	1403	7,250	-	-
<i>K12</i>	2305	-	1816	1227	928	5,348	-	-
<i>K21</i>	5207	-	5262	3153	2766	13,622	-	-
<i>K22</i>	2135	-	2235	1425	1528	5,795	-	-
<i>K31</i>	2601	-	2320	1406	1210	6,327	-	-
<i>K32</i>	2285	-	1816	1395	1033	5,496	-	-

Otras observaciones particulares derivadas de la naturaleza de los concentrados fueron obtenidas de las figuras 4-3 y 4-4, tales como:

- las proporciones con 3% de concentración de agente nucleante: K11, K21 y K31 manifestaron los valores mas altos de fase α ;
- los concentrados al 6%, K12, K22 y K32 manifestaron similares valores entre si de fase α , y en general, menores valores que los concentrados al 3%;
- los concentrados basados en modelos de carbonato de calcio con modificación superficial dieron valores muy semejantes entre si;
- el valor mas intenso de fase α lo manifestó el concentrado K21 sin modificación superficial.

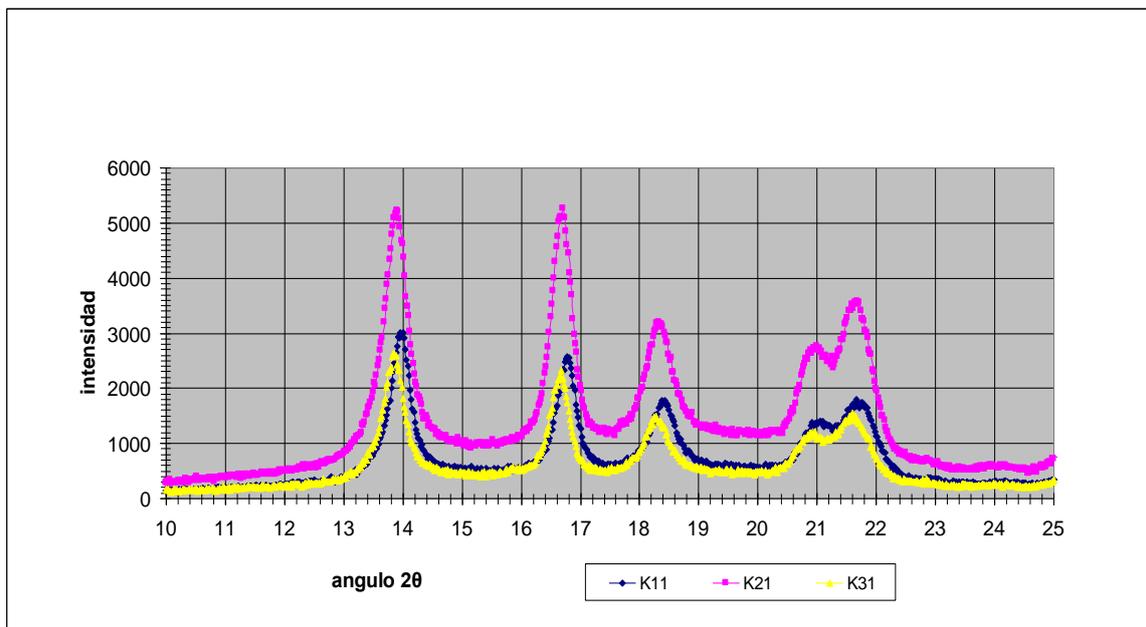


Figura 4-3 Difractograma comparativo entre las formulaciones nones de la serie K de concentrados, concentrados al 3%.

Las muestras usadas en el DRX fueron obtenidas mediante proceso térmico (prensado con calentamiento) donde basados en lo planteado por Varga en Karger-Kocsis, 1995, existe una alta probabilidad de haber inducido una estructura diferente al del granulo de procedencia simplemente por la adición de esta etapa térmica.

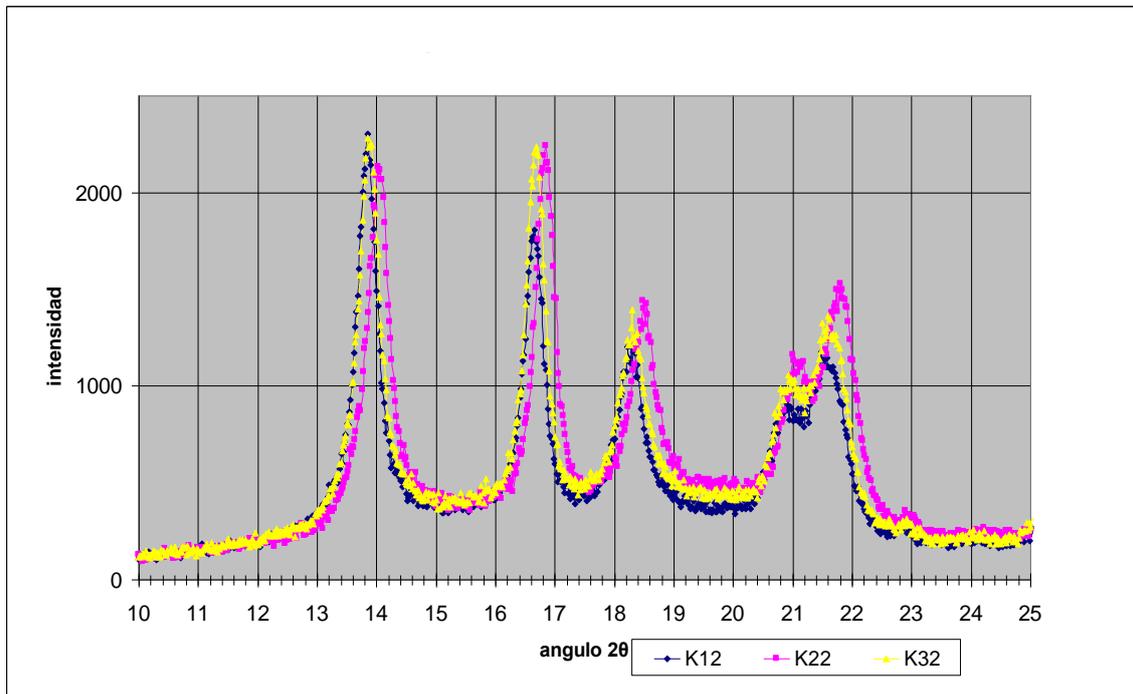


Figura 4-4 Difractograma comparativo entre las formulaciones pares de la serie K de concentrados, concentrados al 6%.

Contrario a lo comentado en el párrafo anterior, las muestras usadas en el estudio de DSC se obtuvieron directamente de los gránulos, con los resultados mostrados en la tabla 4.2 a continuación.

Tabla 4-2 Resultados del estudio DSC en los concentrados procesados por el sistema doble husillo

DSC										
	Corrida a $v_h=20$ C/min					Corrida a $v_h=5$ C/min				
	v_c (c/min)	t_m (β)	t_m (β')	t_m (α_1)	t_m (α_2)	v_c (c/min)	t_m (β)	t_m (β')	t_m (α_1)	t_m (α_2)
K11	50	-	-	165.9	-	30/40	-	-	163.6	166.2
K12	50	-	-	165.0	-	30/40	-	-	162.5	165.5
K21	50	-	-	163.0	-	30/40	-	-	161.5	165.2
K22	50	-	-	165.5	-	30/40	-	-	164.8	
K31	50	116.6 (h)	-	164.6	-	30/40	145.0 (h)	-	162.8	165.5
K32	50	155.0 (h)	-	166.0	-	30/40	-	-	165.5	-

Conforme lo establecido por Varga en Karger-Kocsis, 1995, la velocidad de calentamiento de $20^\circ \text{C}/\text{min}$ es un nivel de velocidad conveniente desde el cual se puede inferir si la estructura desplegada en el termograma se debe a razones de propia naturaleza o de proceso, cuando es comparada con resultados obtenidos a velocidades inferiores. De tal forma que para nuestro caso particular y desde el punto de vista de la fase α , los termogramas de los concentrados obtenidos con el modelo de carbonato de calcio con modificación superficial de fabrica, K11 y K12, en su calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C}/\text{min}$ desplegaron un solo pico de fusión con temperaturas muy similares, es decir la diferencia es de menos de 1°C ; luego de un enfriamiento brusco dentro del rango de 30 a $40^\circ \text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar temperatura ambiental y después de haber sido calentado lentamente a $v_h = 5^\circ \text{C}/\text{min}$ desplegaron ambos termogramas una duplicación de picos, siendo el pico mas intenso el que tiene la mas alta temperatura de fusión, lo que significa que debido al brusco descenso de temperatura (proceso) se formaron dos estructuras con puntos de fusión diferentes aunque cercanos entre si, y que la naturaleza y/o concentración del agente nucleante dosificado no fue suficiente para estabilizarlo y formar una sola estructura. Lo anterior no fue el caso de los concentrados obtenidos con el modelo de carbonato de calcio sin modificación superficial, K21 y K22, los cuales desplegaron tambien un solo pico durante la corrida de calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C}/\text{min}$ (aunque con una mayor diferencia entre sus temperaturas de fusión, 2.5°C) pero en la corrida con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C}/\text{min}$ el concentrado al 3%, K21, se comporto como lo descrito para K11 y K12 y el concentrado al 6%, K22, manifestó un solo pico de fusión, indicativo de que la naturaleza y concentración del agente nucleante estabilizo la estructura, es decir, contrarrestó el proceso. K31 y K32 fueron semejantes en su comportamiento que K21 y K22. La figura 4-5 muestra los termogramas de los concentrados K12, K22 y K32 en su corrida con calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C}/\text{min}$

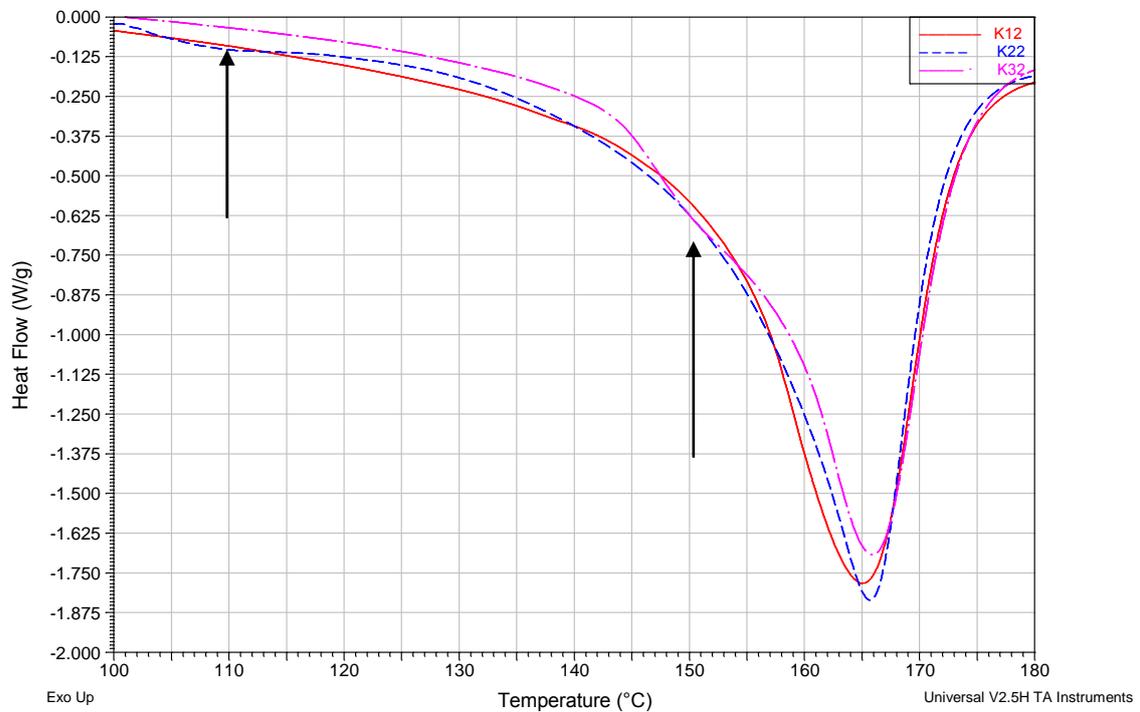


Figura 4-5 Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados pares de la serie K en la corrida con calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C/min}$. Las flechas señalan hombros de fase β

En la figura 4-6 se muestra la comparación del comportamiento de los concentrados K12, K22 y K32 en la corrida con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C/min}$. Por otra parte y de manera similar, las figuras 4-7 y 4-8 muestran respectivamente los termogramas comparativos de los comportamientos de los concentrados K11, K21 y K31 al ser sometidos a las corridas con calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C/min}$ y a $v_h = 5^\circ \text{C/min}$

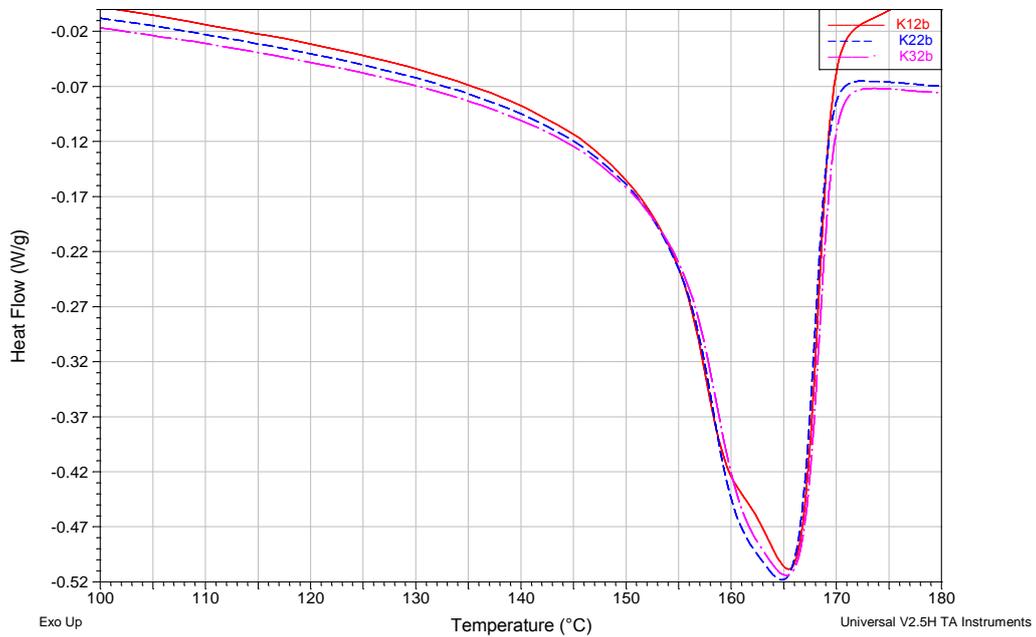


Figura 4-6 Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados pares de la serie K en la corrida con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C/min}$

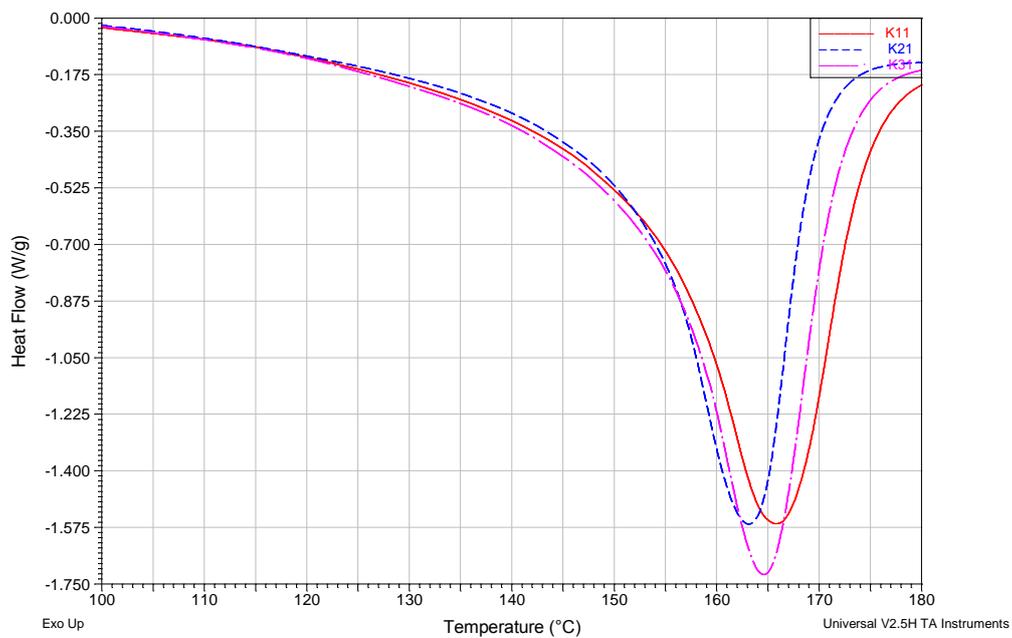


Figura 4-7 Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados nones de la serie K en la corrida con calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C/min}$

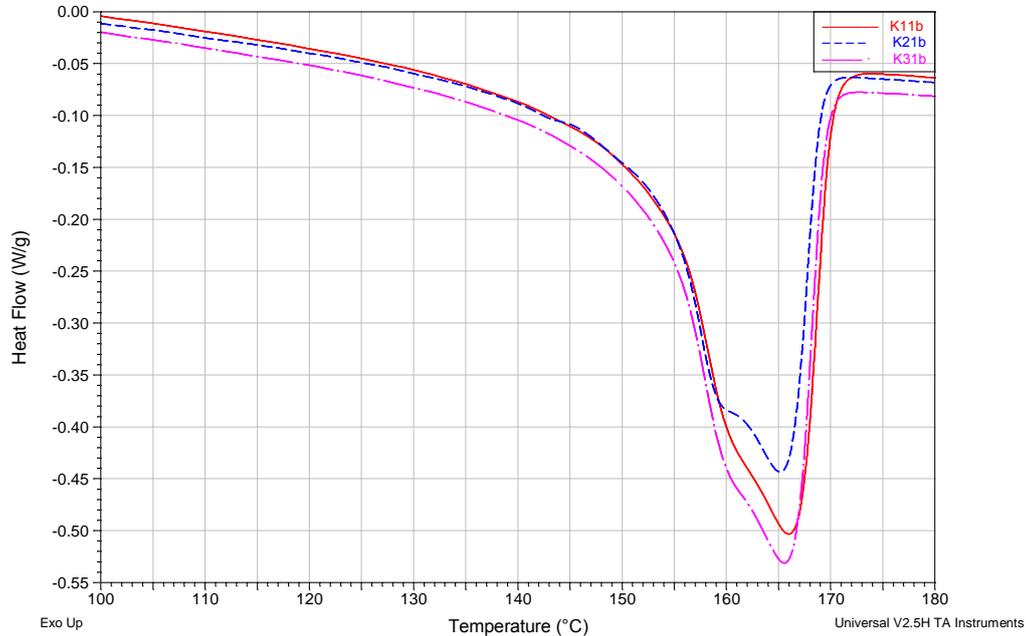


Figura 4-8 Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados pares de la serie K en la corrida con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C}/\text{min}$

Desde el punto de vista de la actividad de fase β , los concentrados obtenidos con el modelo de carbonato de calcio con la modificación superficial según el procedimiento de Tabtiang y Venables, 1999, manifestaron una ligera actividad β , siendo para K31 expresada en ambas corridas y para K32 solo en la corrida con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C}/\text{min}$. Este resultado manifiesta en principio una diferencia entre las actividades β -nucleantes de ambos modelos de carbonatos de calcio con modificación superficial, el de fabrica y según Tabtiang y Venables, 1999, sin precisar si el origen de tal diferencia fuese el agente modificante de superficie o la dispersión del tamaño de partícula del propio carbonato, aunque parece sugerirse, comparando los resultados obtenidos con el modelo sin modificación superficial que tiene el mismo tamaño de partícula, que la acción nucleante es debido al agente de modificación utilizado, es decir, el ácido esteárico.

Por otro lado, no se encontró una correlación entre los resultados de los estudios DRX y los de DSC, sugiriendo la confirmación de que se formó una estructura diferente con el prensado térmico que se empleó para formar las probetas para el estudio DRX.

4.2.2. Sistema mono husillo en película plana con velocidad de embobinado constante.

Con este proceso se prepararon las diluciones procedentes de los concentrados estudiados en el apartado previo, produciendo películas continuas para cada dilución. Las concentraciones de dilución manejadas fueron 0.05%, 0.10% y 0.50% (500, 1000 y 5000 ppm de carbonato de calcio de cada modelo, siendo identificadas como series M, N y O respectivamente).

Es importante señalar que debido a las características de la forma de “película”, es decir, bajo grosor y alta exposición de área de transferencia de calor, se obtuvieron muy altas velocidades de enfriamiento (v_c mayor de 400°C/min) con una baja temperatura de enfriamiento $T_R=75^\circ \text{C}$ cuando se descargó el fundido sobre el rodillo de enfriamiento, que de acuerdo con Varga en Karger-Kocsis, 1995, esperaríamos la manifestación de estructuras en desequilibrio. La tabla 4-3 muestra un resumen de las velocidades de enfriamiento manejadas en cada una de las diluciones

Tabla 4-3 Resumen de las velocidades de enfriamiento en las diluciones

Características de la dilución	Promedio de la velocidad de enfriamiento, $^\circ\text{C/min}$.
Diluciones M1,N1 y O1 obtenidas del concentrado al 3% del carbonato de calcio 1T con tratamiento superficial de fabrica.	437
Diluciones M2,N2 y O2 obtenidas del concentrado al 6% del carbonato de calcio 1T con tratamiento superficial de fabrica.	759
Diluciones M3,N3 y O3 obtenidas del concentrado al 3% del carbonato de calcio 0.7NT sin tratamiento superficial de fabrica.	420

Diluciones M4,N4 y O4 obtenidas del concentrado al 6% del carbonato de calcio 0.7NT sin tratamiento superficial de fabrica.	457
Diluciones M5,N5 y O5 obtenidas del concentrado al 3% del carbonato de calcio 0.7T con tratamiento superficial según Tabtiang y Venables, 1999.	557
Diluciones M6,N6 y O6 obtenidas del concentrado al 6% del carbonato de calcio 0.7T con tratamiento superficial según Tabtiang y Venables, 1999.	407

Las películas provenientes de cada dilución fueron enviadas directamente a estudio de DRX y cuyos resultados son los que se muestran en la tabla 4-4.

Tabla 4-4 Resultados del estudio de DRX en las diluciones

Concentrado de procedencia	Dilucion	α 110	β 300	α 040	α 130	β 301	Suma α	k_β	S_β
	M1	4083	-	3453	2479	2344	10,015	-	-
	N1	4699	-	5734	2990	2275	13,423	-	-
	O1	4202	-	5528	2883	2462	12,613	-	-
	M2	4289	-	5566	2972	2313	12,827	-	-
	N2	4515	-	5586	2998	2356	13,099	-	-
	O2	4571	-	5821	3090	2422	13,482	-	-
	O3	4963	-	10078	3015	2462	18,056	-	-
	O4	3281	-	6305	2425	1820	12,011	-	-
	M5	3602	-	4829	2662	2194	11,093	-	-
	N5	4746	-	6227	3112	2462	14,085	-	-
	O5	4714	-	6223	3405	2493	14,342	-	-
	M6	4813	-	6478	3465	2494	14,756	-	-
	N6	4733	-	6213	3324	2514	14,270	-	-
	O6	3501	-	4442	2425	1903	10,368	-	-

Se observó en general un alto nivel de manifestación de fase α , es decir, que la suma de los tres picos de intensidad característicos de esa fase es mayor al valor de 10000 unidades, y se observó también que el pico más intenso correspondió a la reflexión (0,4,0), seguida de la reflexión (1,1,0) y la menos intensa fue la reflexión (1,3,0), en cada uno de los difractogramas, lo que representa una notable diferencia respecto al comportamiento de los concentrados descrito en el apartado previo. Sin embargo, al igual que en los concentrados, no se manifestó el pico característico de la fase β en la posición del ángulo $2\theta = 16.2^\circ$ pero si se manifestó la evidencia del orden de la fase β en la posición del ángulo $2\theta = 21.2^\circ$, aunque a diferencia de los concentrados que manifestaron un pequeño y definido pico en esta posición, las diluciones parecen mas bien un escalón lo que podría sugerir que el orden o perfeccionamiento de las esferulitas β formadas es baja. Dado que no se tiene pico en la posición del ángulo $2\theta = 16.2^\circ$ no podemos calcular ni el parámetro de contenido de la fase β , k_β , ni el parámetro de orden, S_β .

La tabla 4-5 muestra un comparativo entre las intensidades de la fase α de cada una de las diluciones

Tabla 4-5 Comparativo entre las intensidades del DRX de las diluciones

Concentrados al 3% de proporción							
	K11 CaCO_3 1T			K21 CaCO_3 0.7 NT	K31 CaCO_3 0.7T		
Diluciones=>	M1	N1	O1	O3	M5	N5	O5
Intensidades	10000				11100		
		13600				14200	
			12200	18300			14700
Comentarios	La máxima intensidad alrededor de 13600 la da la dilución al 0.1% (N1)				La máxima intensidad alrededor de 14500, la dan indistintamente las diluciones al 0.1% (N5) y al 0.5% (O5)		

(continuación de la Tabla 4-5) Concentrados al 6% de proporción							
	K12 CaCO_3 1T			K22 CaCO_3 0.7 NT	K32 CaCO_3 0.7T		
Diluciones=>	M2	N2	O2	O4	M6	N6	O6
Intensidades	12750				15000		
		12900				14500	
			13500	12000			10500
Comentarios	La máxima intensidad alrededor de 13200 la da la dilución al 0.5% (O2)				La máxima intensidad alrededor de 14750, la dan indistintamente las diluciones al 0.05% (M6) y al 0.1% (N6)		

La figura 4-9 muestra un difractograma comparativo entre las diluciones O1, O3 y O5 procedentes del concentrado K31. Y la figura 4-10 muestra otra comparación similar entre las diluciones O2, O4 y O6 procedentes del concentrado K32 con modificación superficial según Tabtiang y Venables, 1999

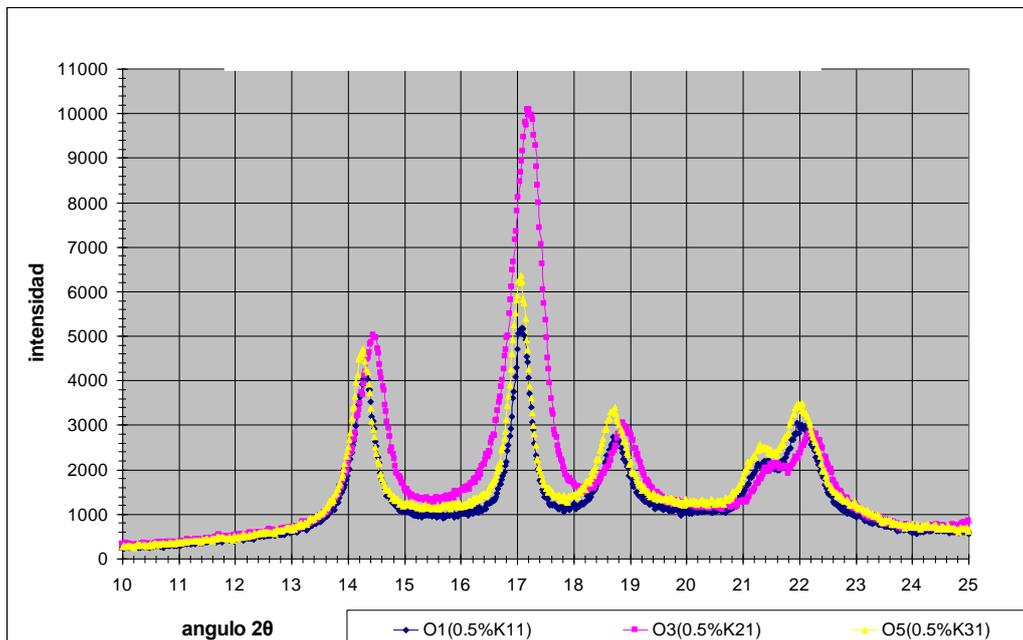
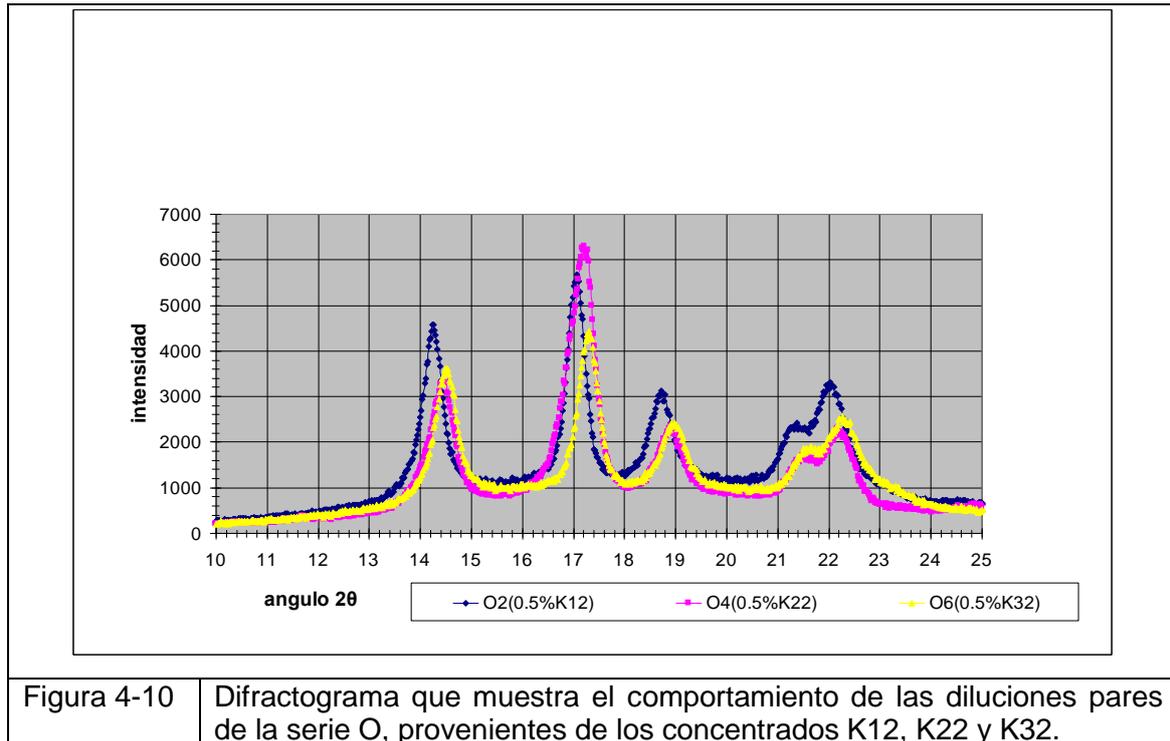


Figura 4-9 Difractograma comparativo que muestra el comportamiento de las diluciones de la serie O, provenientes de los concentrados K11, K21 y K31.



Los resultados de los estudios de DSC se muestran en la tabla 4-6 a continuación.

Tabla 4-6 Resultados del estudio de DSC en las diluciones

DSC										
Dilucion	Corrida a $v_h=20$ C/min					Corrida a $v_h=5$ C/min				
	v_c (c/min)	T_m (β)	T_m (β')	T_m (α_1)	T_m (α_2)	v_c (c/min)	T_m (β)	T_m (β')	T_m (α_1)	T_m (α_2)
M2	759	-	-	166.5	-	30/40	142.5 (h)	-	164.2	166.0
N2		-	-	165.5	-	30/40	144.9 (h)	-	162.0	165.2
O2		110.5	118.0	164.2	-	30/40	121.2	-	161.5	165.2
O4	457	-	-	164.9	-	30/40	127.5	-	161.2	165.5
M6	407	112.5 (h)	-	164.9	-	30/40	146.0 (h)	-	163.5	166.0
N6		-	-	164.2	-	30/40	-	-	161.2	166.2
O6		111.5	115.2	164.2	-	30/40	-	-	160.9	164.8

Para las diluciones procedentes de ambos modelos de carbonato de calcio con modificación de superficie (tanto de fabrica y según Tabtiang y Venables, 1999), los termogramas manifestaron un comportamiento de fase α similar al desarrollado por los concentrados K11 y K12, apreciándose además que las temperaturas de fusión en la corrida de calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{ C/min}$ descendieron a medida que aumentó la concentración de la dilución (de M a O), y en el calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{ C/min}$, ambos modelos no se estabilizaron, es decir, que se presentó la duplicación de picos siendo el de mayor intensidad el pico de mayor temperatura de fusión lo que indica que no se dió el perfeccionamiento de fase con la cantidad aditivada de agente nucleante en cada caso, lo que sugiere que a bajas concentraciones el efecto de la naturaleza del agente modificante no es significativo. Igualmente en el caso del modelo de carbonato de calcio sin modificación superficial, su comportamiento fue idéntico, por lo que podemos inferir que a esa concentración tampoco es significativo si el agente nucleante tiene o no agente modificante, por lo que el comportamiento observado se atribuyó a la naturaleza severa del proceso (alta v_c y baja T_R).

En cuanto a la manifestación de la fase β , en la corrida con calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{ C/min}$ observamos que en la serie O (aquella con 0.5% o 5000 ppm de concentración de carbonato de calcio) de los modelos con modificación superficial (O2 y O6), manifestaron una baja actividad de fase β , aunque significativa dada las condiciones severas del proceso. En cambio, con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{ C/min}$, sólo en el modelo de carbonato de calcio con modificación de fabrica se manifestó actividad de fase β , lo que nos indicó que ese tipo de modificación es mas sensible de producir la fase β aún a bajas concentraciones. Por otra parte en O4, el modelo sin modificación superficial, no manifestó fase β en la corrida de calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{ C/min}$ pero si en el calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{ C/min}$, igualmente con una significativa baja actividad, lo que nos sugiere que en este caso la dispersión del tamaño de partícula fue el factor distintivo que favoreció esta fase. Además aunque M2, N2 y M6 manifestaron pequeños hombros de esta fase, no fueron tan significativos

como los de la serie O. Esto quiere decir, que bajo las condiciones severas del proceso (alta velocidad de enfriamiento y baja temperatura de enfriamiento) la concentración de la serie O de los modelos con modificación superficial lograron producir fase β aunque con bajos niveles de inducción. Durante el calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C/min}$ se demostró que a bajas concentraciones son más activos los modelos con modificación superficial de fábrica y el que no tiene modificación superficial.

La figura 4-11 muestra los termogramas de la serie O en su corrida de calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C/min}$ y la figura 4-12 muestra los termogramas de la misma serie O en su corrida de calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C/min}$

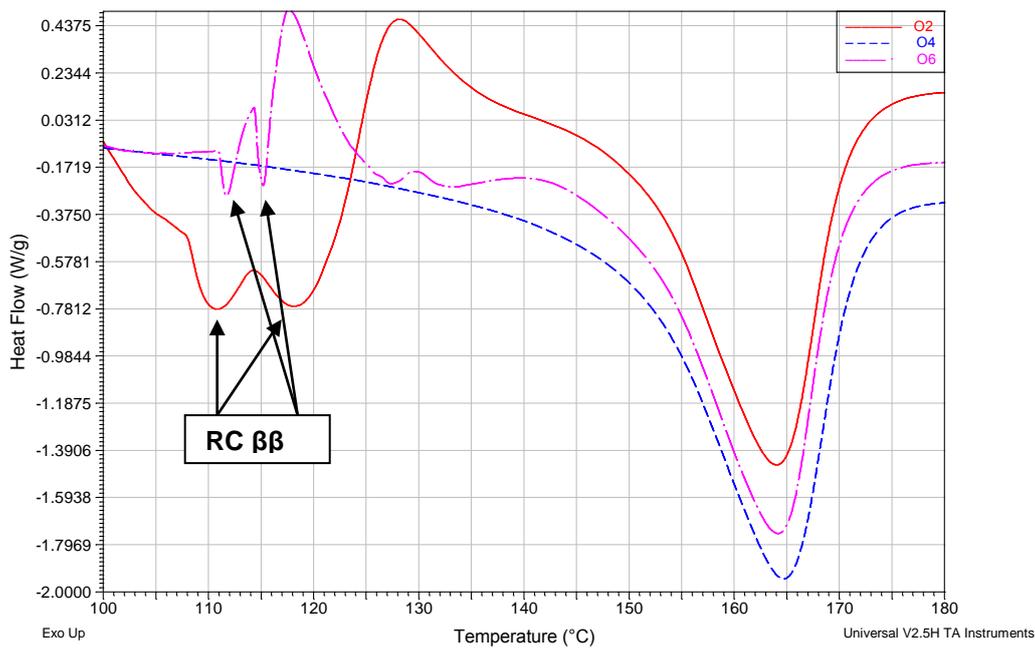


Figura 4-11 Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie O en la corrida de calentamiento a $v_h = 20^\circ \text{C/min}$

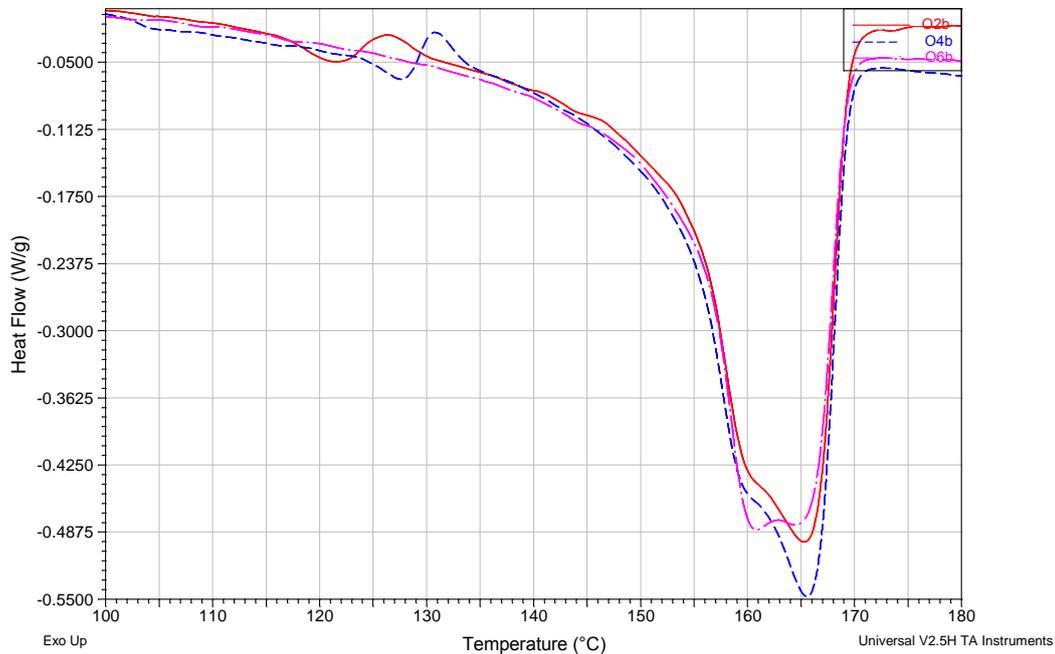


Figura 4-12 Termograma que muestra el comportamiento de diluciones de la serie O en la corrida de calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C}/\text{min}$

4.2.3. Sistema mono husillo en película plana con velocidad de embobinado variable.

Este proceso se uso para inducir un aumento en el contenido de fase β por medio de un esfuerzo de corte o cizalla, variando la velocidad del rodillo embobinador para que a su vez variara la fuerza de jalado.

Para la prueba se eligió la serie N de las diluciones (concentración de 0.1% o 1000 ppm) debido a la discrepancia que se aprecio entre el modelo de carbonato de calcio modificado superficialmente de fabrica, N2 (resaltado con el color verde desde la tabla 4-5), se observo con tendencia de producir fase β , caso contrario el modelo modificado superficialmente según Tabtiang y Venables,1999, N6 (resaltado con color amarillo en la misma tabla 4-5) no se observo con esa tendencia, cuando ambos fueron calentados a $v_h = 5^\circ \text{C}/\text{min}$.

Se probaron cinco velocidades: 0.6, 1.5, 3.0, 6.0 y 9.0 m/min que se identificaron respectivamente con las letras V, W, X, Y, Z. Como referencia se probó también el comportamiento del polipropileno puro bajo estas condiciones de proceso. Una vez obtenidas las películas fueron estudiadas mediante DSC, cuyos resultados se aprecian a continuación en la tabla 4-7.

Tabla 4-7 Resultado del estudio de DSC en las diluciones sometidas a esfuerzo de corte

DSC										
Dilucion	v_c (c/min)	Corrida a $v_h=20$ C/min				Corrida a $v_h=5$ C/min				
		T_m (β)	T_m (β')	T_m (α_1)	T_m (α_2)	v_c (c/min)	T_m (β)	T_m (β')	T_m (α_1)	T_m (α_2)
Y0		-	-	165.0	-	30/40		-	160.2	165.4
N2/Y1		-	-	166.4	-	30/40	115.0 (H)	-	161.5	165.5
N6/Y3		-	-	167.0	-	30/40	111.5 (H)	-	162.0	165.0
Z0		155.5	-	163.0	166.2	30/40	-	-	162.8	165.2
N2/Z1		-	-	165.5	-	30/40	-	-	160.8	164.3
N6/Z3		-	-	167.6	-	30/40	119.2 (H)	-	161.5	165.5

Para el polipropileno puro (Y0 y Z0) se observó que a la velocidad de 6 m/min (serie Y) no causó ningún efecto, dado que no se manifestó la duplicación de picos α en su corrida de calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min y mucho menos mostró tendencia de manifestar fase β . En cambio, a la velocidad de 9 m/min (serie Z) si se apreció la tendencia a la duplicación de picos en α así como la manifestación de un pico en la región β . Pero cuando ambas muestras (las series Y y Z) son corridas con calentamiento a $v_h=5^\circ$ c/min se observó solo la duplicación de picos α normales debido a la inestabilidad de la estructura formada por el proceso de enfriamiento previo dentro del instrumento ($v_c=30/40^\circ$ C/min y T_R = ambiental).

Teniendo presente la tabla 4-5, donde se mostraron los resultados de las diluciones, vemos que N2 y N6 no manifestaron crecimiento β cuando fueron

corridas en calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min y solo N2 lo manifestó en calentamiento a $v_h=5^\circ$ C/min; en cuanto a la fase α , tanto N2 como N6 se comportaron similarmente y normalmente, manifestando un pico en calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min y duplicación de picos en calentamiento a $v_h=5^\circ$ C/min.

Cuando se aplicó la velocidad de 6 m/min (serie Y) a la muestra N2, ésta no sufrió cambios respecto a su comportamiento previo cuando fue corrida tanto en calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min como a $v_h=5^\circ$ C/min. Y cuando se le aplicó la velocidad de 9 m/min (serie Z), tampoco manifestó fase β en calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min pero en calentamiento a $v_h=5^\circ$ C/min su tendencia a manifestar fase β desapareció. Por otro lado al aplicar las velocidades Y y Z en la muestra N6, tampoco se apreció influencia alguna cuando fue corrida en calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min pero si en calentamiento a $v_h=5^\circ$ C/min donde manifestó fase β en ambas velocidades de jalado.

Este comportamiento al parecer contradictorio en calentamiento a $v_h=5^\circ$ C/min que mostraron ambas diluciones, N2 y N6, parece tener su explicación en el enfriamiento no controlado que se aplicó en ambas muestras previo al calentamiento lento en el instrumento, ya que no tiene parangón con lo que se ha leído en la literatura hasta este momento.

La conclusión es que ninguna de las velocidades aplicadas tuvo la suficiente fuerza de corte para inducir la fase β y las muestras retuvieron sus características estudiadas en el apartado 4.2.2 salvo lo fue explicado en líneas previas respecto a la corrida a $v_h=5^\circ$ C/min. Por otra parte de acuerdo con Huo y col., 2004, de haber tenido un aumento en el contenido de fase β en los termogramas a $v_h=20^\circ$ C/min, este se debería absolutamente la influencia del corte, ya que los mecanismos de inducción por nucleación externa y por corte son opuestos entre si, es decir, que entre ellos se bloquean prevaleciendo el que mejor se acomode a las circunstancias operativas del momento.

La figura 4-13 muestra el comportamiento de los termogramas de las muestras sometidas a esfuerzo de corte corridas a $v_h=20^\circ \text{C/min}$ y la figura 4-14 expone el comportamiento de las mismas muestras sometidas a esfuerzo de corte pero ahora corridas con calentamiento a $v_h=5^\circ \text{C/min}$.

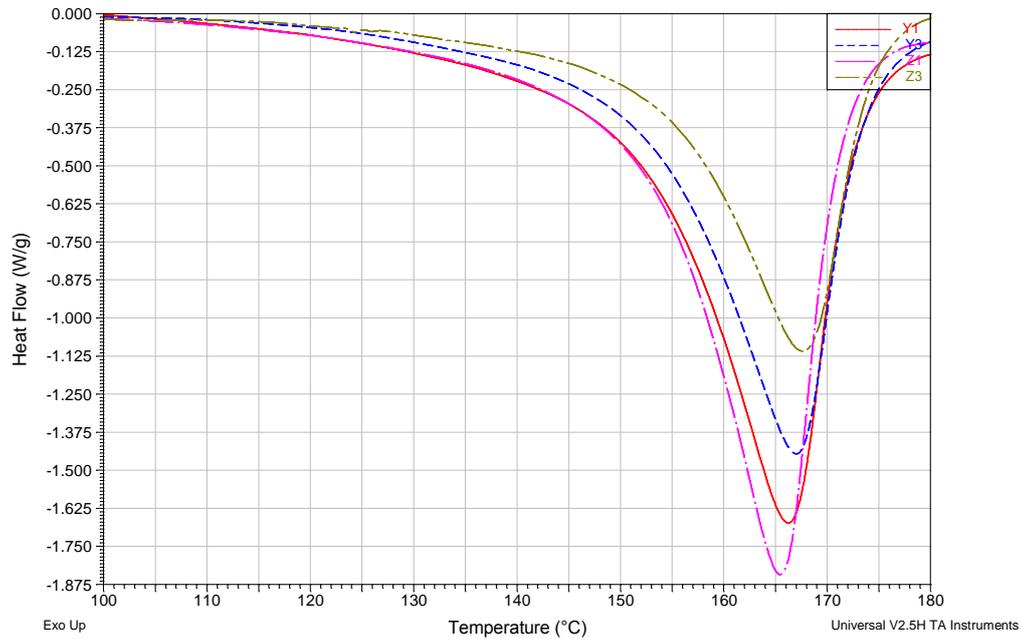


Figura 4-13 Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie N sometidas a corte, en la corrida con calentamiento $v_h= 20^\circ \text{C/min}$

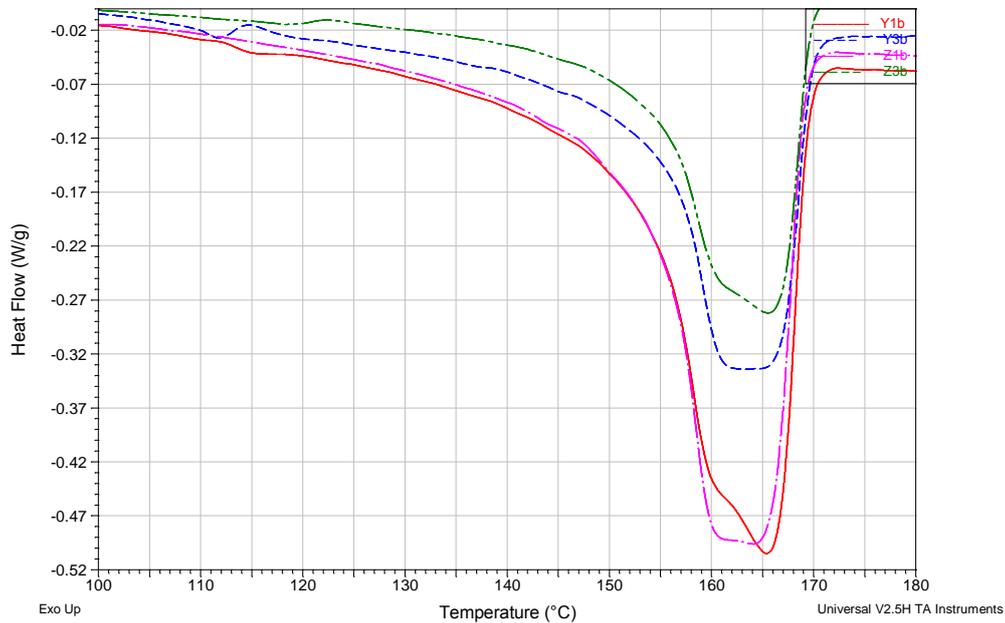


Figura 4-14 Termograma comparativo del comportamiento de las diluciones de la serie N sometidas a corte, en la corrida con calentamiento a $v_h = 5^\circ \text{C/min}$

4.2.4. Compresión templada con enfriamiento súbito.

Este proceso se caracteriza por ser estático a diferencia de los tres anteriores que son dinámicos y continuos, y fue basado en el procedimiento empleado por Vychopnova y col., 2005 y adaptado para ser usado con una prensa con calentamiento.

El propósito fue el de determinar la efectividad que el carbonato de calcio tiene como agente β -nucleante dentro de la ventana térmica postulada por Varga en Karger-Kocsis, 1995, en contraste con las condiciones a las que fue sometido este mismo agente en los procesos dinámicos.

Los concentrados K21, K22 y K31 fueron comprimidos a una presión de 1 ton/cm^2 y calentados por 15 minutos a 220°C a fin de borrar su historia térmica, se enfriaron a una velocidad $v_c = 12^\circ \text{C/min}$ hasta 130°C como temperaturas de cristalización y enfriamiento inicial (T_c y T_R) donde se mantuvieron templadas por 35 minutos antes de enfriarlas bruscamente hasta

temperatura ambiente (T_R final) a una velocidad de $v_c = 70^\circ \text{C/min}$. De las películas obtenidas se tomaron muestras para estudios de DRX y DSC. Los resultados de cada estudio se muestran a continuación en las tablas 4-8 y 4-9:

Tabla 4-8 Resultados del estudio de DRX en las muestras templadas

DRX								
concentrado	α 110	β 300	α 040	α 130	β 301	suma α	k_β	S_β
<i>K21</i>	1494	797	851	663	736	3,008	20.9%	0.4801
<i>K22</i>	1097	259	819	585	613	2,501	9.4%	0.7030
<i>K31</i>	1574	305	956	746	861	3,276	8.5%	0.7384

Tabla 4-9 Resultados del estudio de DSC en las muestras templadas

DSC										
Concentrado	Corrida a $v_h = 20 \text{ C/min}$					Corrida a $v_h = 5 \text{ C/min}$				
	v_c (c/min)	T_m (β)	T_m (β')	T_m (α_1)	T_m (α_2)	v_c (c/min)	T_m (β)	T_m (β')	T_m (α_1)	T_m (α_2)
<i>K21</i>	12	153.3		165.4		10	145.3		161.1	165.3
<i>K22</i>	9	153.4		165.2		10			160.5	164.9
<i>K31</i>	9	152.8		165.0		10			161.1	165.0

De la tabla 4-8 en la que se exponen los resultados del estudio de DRX se observó en general, que hay un descenso significativo en el contenido total de la fase α respecto a los anteriores resultados expuestos en las tablas 4-1 y 4-4 (menor de 3300 unidades). En esta ocasión, la reflexión (1,1,0) de la posición en el ángulo $2\theta = 14.2^\circ$ fue la más intensa que las correspondientes a las reflexiones (0,4,0) y (1,3,0) en las posiciones del ángulo $2\theta = 17^\circ$ y 18.8° respectivamente. En los tres difractogramas se apreció el pico característico de la fase β de la reflexión (3,0,0) en la posición del ángulo $2\theta = 16.2^\circ$. El concentrado K21 mostró el contenido más alto de fase β , de acuerdo con el índice k_β , de Turner-Jones, 1977, como comentado por Marco y Blancas, 2006.

De la tabla 4-9 que muestra los resultados del estudio de DSC los termogramas de los tres concentrados operados en condiciones estáticas, K21, K22 y K31 se comportaron de manera similar entre si, tanto en el calentamiento a $v_h=20^\circ$ C/min como en el a $v_h=5^\circ$ C/min.

Desde el punto de vista de la fase α , se observo que en la corrida a $v_h=5^\circ$ C/min el pico de fusión de mayor intensidad correspondió ahora al del pico de menor temperatura de fusión, indicativo de que se estaba desarrollando un proceso de estabilización que no se completo. En cuanto a la fase β , se observo un continuo de fusión dentro del rango de 128 a 155° C antes de concluir en el pico α , matizado con inflexiones que se interpretaron como la fusión de cristalitos β con diferencias en tamaño o grosor, lo cual era esperado de acuerdo con Varga en Karger-Kocsis, 1995.

Es importante mencionar que si se apreció correlación entre los resultados del estudio DRX y de DSC indicativo de que se está analizando la misma estructura por diferentes medios. La figura 4-15 muestra los termogramas de K21, K22 y K31 templados en su corrida a $v_h=20^\circ$ C/min y la figura 4-16 muestra los termogramas de los mismos concentrados en su corrida a $v_h=5^\circ$ C/min

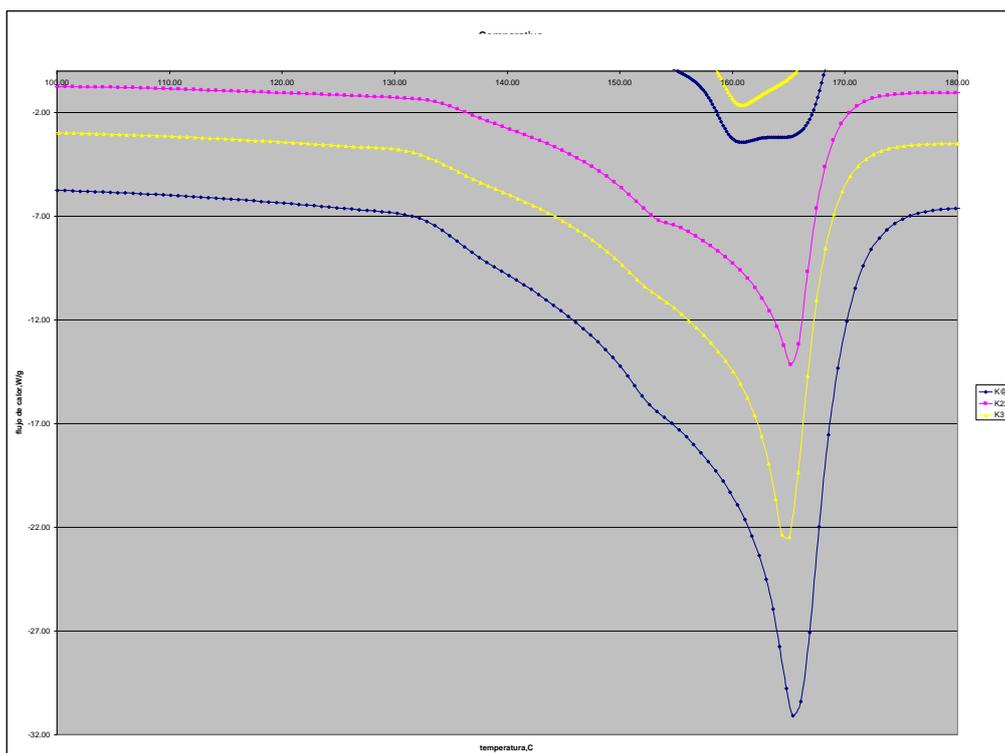


Figura 4-15 Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados templados en la corrida de calentamiento a $v_h= 20^\circ \text{C/min}$

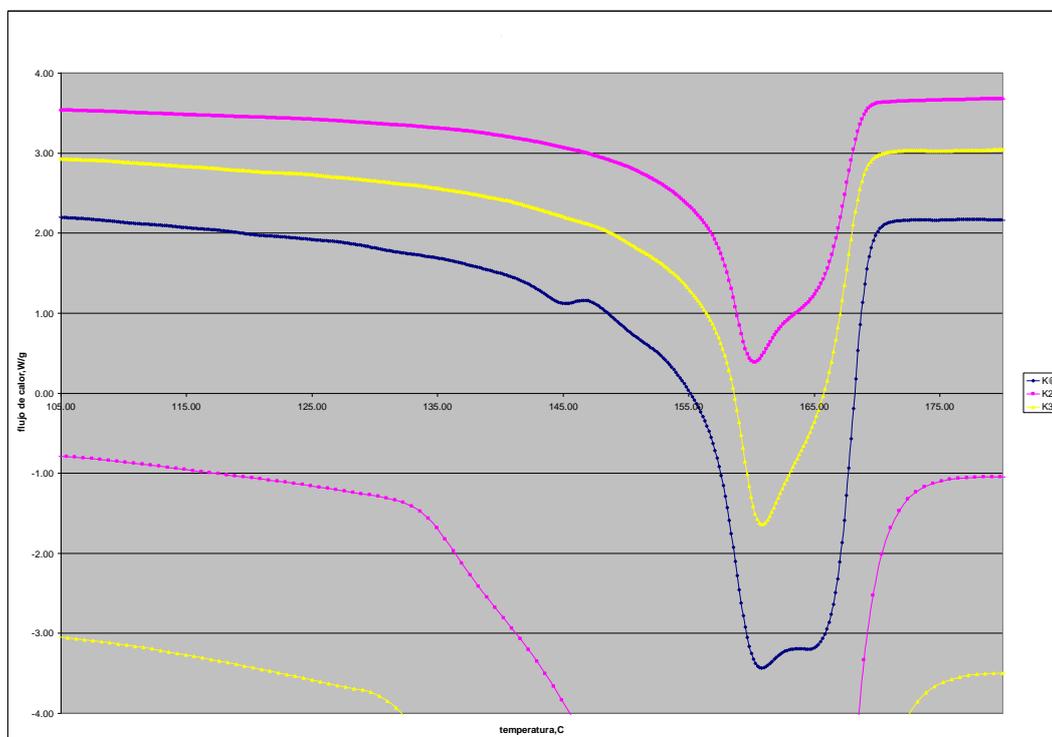


Figura 4-16 Termograma comparativo del comportamiento de los concentrados templados en la corrida de calentamiento a $v_h= 5^\circ \text{C/min}$

Se realizó estudio morfológico con el microscopio con luz polarizada (PLM) con el que se confirmó visualmente la presencia de las esferulitas de la fase β en al menos el concentrado K21 de las muestras templadas. Respecto a los concentrados K22 y K31 las esferulitas se observaban pequeñas con un aumento de 10X y borrosas a 50X. Las diluciones O3 y Z3 también se observaron aún más pequeñas con el aumento de 10X y por ende más borrosas a 50X. Las figuras de 4-17 a 4-20 exponen lo que se ha descrito respecto a las muestras mencionadas y concuerdan por sus tamaños de las esferulitas, con la descripción del efecto que las condiciones del proceso incidieron en el crecimiento de las mismas.

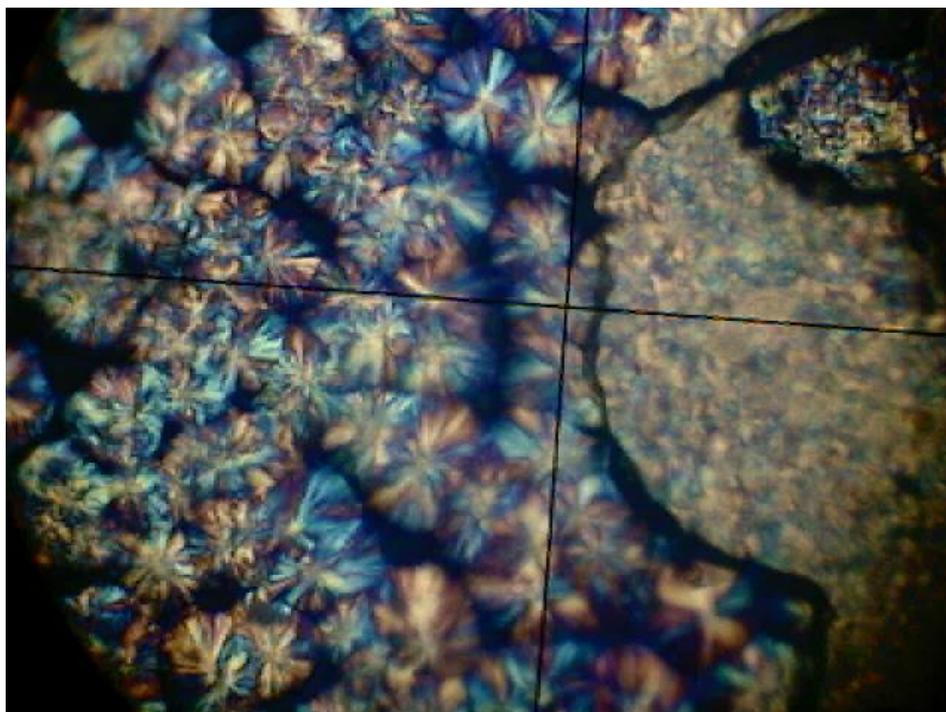


Figura 4-17 Micro fotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del concentrado K21, imagen a 10X

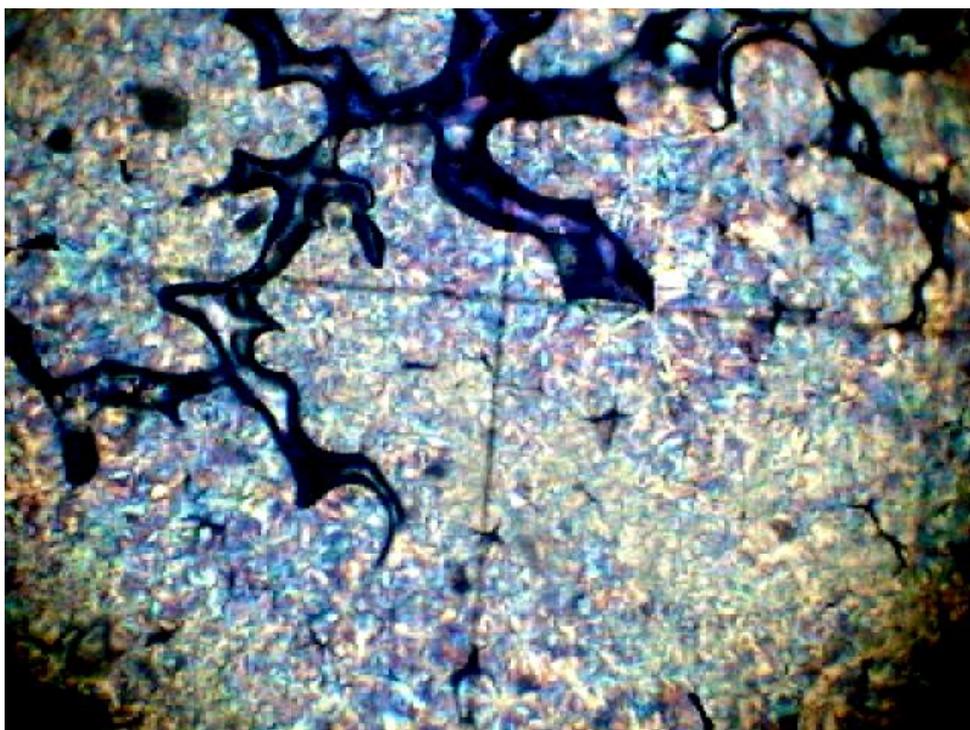


Figura 4-18 Micro fotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del concentrado K22, imagen a 10X

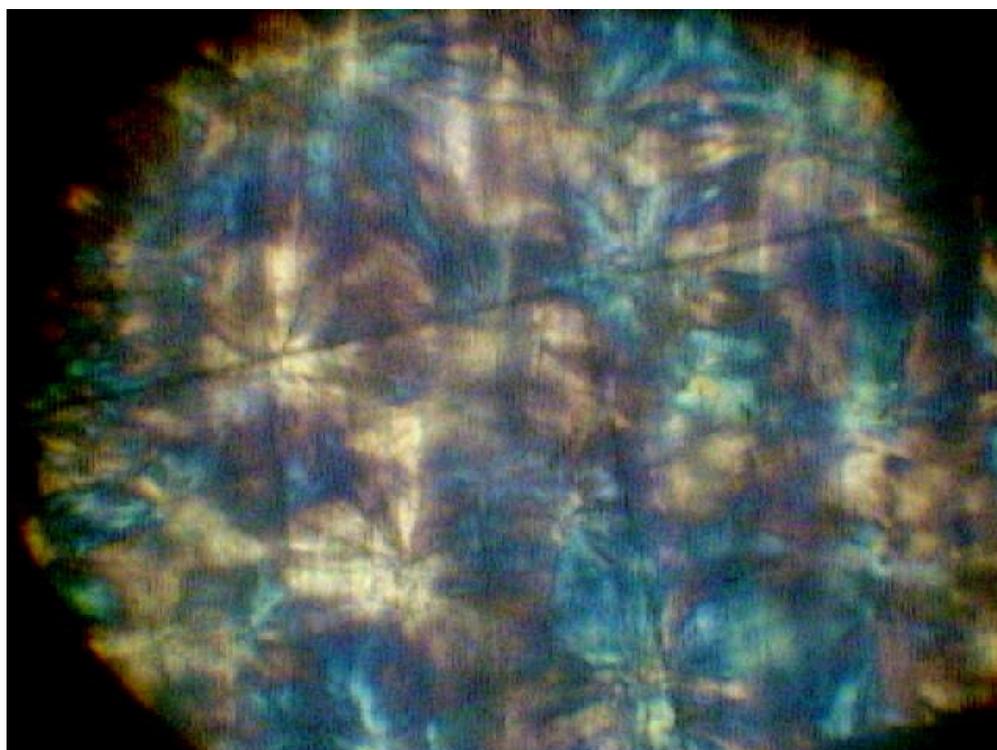


Figura 4-17 Micro fotografía de luz polarizada a temperatura ambiente de la dilucion O3, imagen a 50X

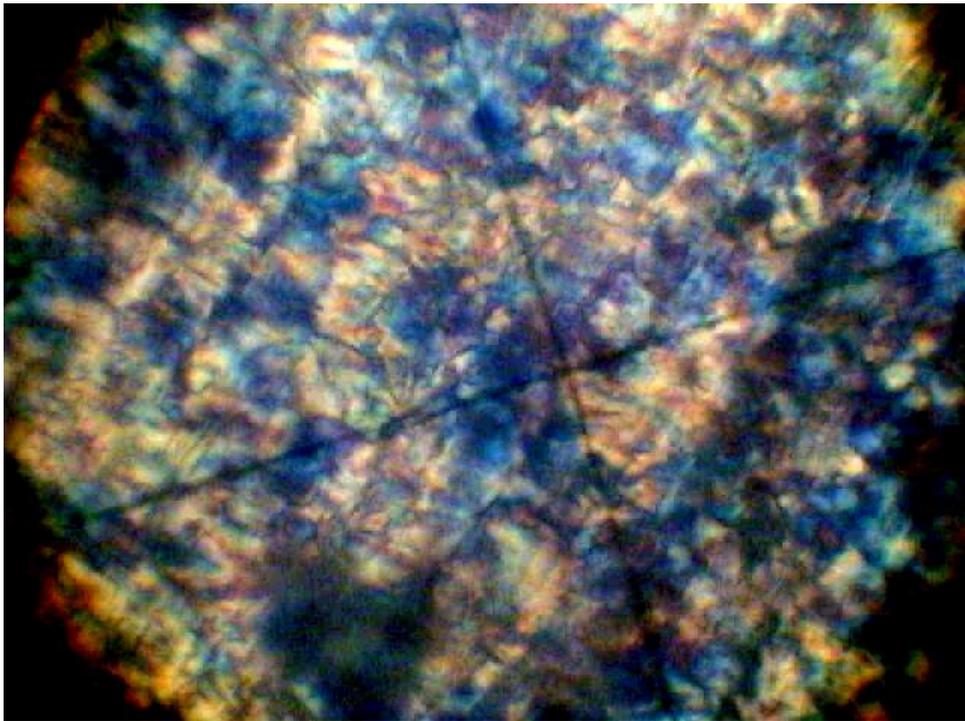


Figura 4-18 Micro fotografía de luz polarizada a temperatura ambiente de la dilución Z3 (N6 sometida a esfuerzo de corte), imagen a 10X

5. Recapitulación.

Se prepararon 6 concentrados con 3 diferentes modelos de carbonato de calcio, los cuales fueron empleados como agentes nucleantes y dosificados en dos proporciones diferentes, 3% y 6% en peso de PP. Se prepararon además 12 diluciones dosificando cada concentrado en 3 diferentes proporciones, 0.05%, 0.1% y 0.5% en peso de PP. Los modelos de carbonato de calcio usados en la experimentación fueron:

- con tratamiento de fábrica de modificación superficial y 1 micrón de tamaño de partícula promedio,
- sin tratamiento de modificación superficial y 0.7 micrones de tamaño de partícula promedio, y
- con tratamiento de modificación superficial en laboratorio utilizando ácido esteárico según el procedimiento usado por Tabtiang y Venables, 1999. La efectividad de la reacción entre el ácido esteárico y el carbonato de calcio se comprobó mediante técnica de extracción Soxhlet y espectroscopía infrarroja FTIR. Los resultados de ambas pruebas fueron complementarias y concluyentes de haberse verificado la absorción del ácido esteárico sobre la superficie de los gránulos del carbonato de calcio. El tamaño de partícula promedio de este modelo fue de 0.7 micrones.

Los concentrados fueron procesados en un sistema doble husillo y enfriados con una velocidad superior a $50^\circ \text{C}/\text{min}$ y estudiados mediante técnica de difracción de rayos X (DRX). Los resultados obtenidos del DRX parecieran indicar que no se formó fase β porque no se observó explícitamente el pico característico en la posición del ángulo $2\theta=16.2^\circ$, sin embargo si se observó un pico en la posición del ángulo $2\theta=21.2^\circ$ asociada a la reflexión (3,0,1) de esa fase y que de acuerdo con Marco y Blancas, 2006, sirve para definir el grado de perfeccionamiento de las esferulitas β . Por lo que la lógica nos sugiere que sí hay indicación de perfeccionamiento de fase β existe por tanto contenido de fase β en una cantidad tal que no es detectable por el instrumento. Por otro

lado respecto a la fase α , la mayor intensidad en los difractogramas asociada a una mayor cantidad de fase cristalina, la produjeron los concentrados nucleados con el modelo de carbonato de calcio sin tratamiento superficial y correspondió a la de menor concentración (3%); en cambio los dos modelos con tratamiento superficial en esencia produjeron resultados similares de contenido de fase cristalina. Los estudios de DSC efectuados a los concentrados no corresponden estructuralmente a los resultados obtenidos por DRX, debido a que las probetas de DRX se obtuvieron adicionando un paso térmico adicional que influyó en sus resultados a diferencia de las muestras estudiadas en el DSC que se obtuvieron directamente de los gránulos resultantes del proceso. El estudio de DSC indica que solo los concentrados K31 y K32 aditivados con el carbonato de calcio con modificación superficial según Tabtiang y Venables, 1999, indujeron pequeñas cantidades de fase β dentro de las condiciones operativas del proceso.

Las diluciones obtenidas a partir de los concentrados fueron procesadas en un sistema mono husillo formando película plana mediante una embobinadora a velocidad de jalado constante. Las velocidades de enfriamiento fueron superiores a los $400^\circ \text{C}/\text{min}$ y la temperatura de cristalización y enfriamiento en la superficie del rodillo refrigerante de la embobinadora fue de 75°C . Con esas condiciones las películas fueron estudiadas directamente por las técnicas DRX y de DSC en doble corrida de velocidad de calentamiento, a 20 y $5^\circ \text{C}/\text{min}$. Los resultados de los estudios DRX en cuanto a la fase β muestran el mismo comportamiento de no detectar contenido pero sí evidencia de perfeccionamiento de esta fase. Y respecto a la fase α , las intensidades mostradas fueron más elevadas para las diluciones que contenían el modelo sin modificación superficial, seguido de aquellas que contenían la modificación superficial según Tabtiang y Venables, 1999 y finalmente aquellas que contenían la modificación de fábrica. Los estudios de DSC confirmaron este comportamiento para ambas fases.

Las diluciones pares de la serie N (0.1% en peso o 1000 ppm de carbonato de calcio) desde los concentrados con los tres diferentes modelos de carbonato de calcio usados, fueron procesadas en el mismo sistema mono husillo formando película plana pero usando la embobinadora con velocidad de jalado variable, a fin de observar la influencia de la deformación cortante en el PP nucleado con el carbonato de calcio. Las condiciones de proceso fueron similares a la etapa de diluciones con velocidad de jalado constante. Las películas fueron estudiadas mediante DSC. Los resultados obtenidos sugieren que no hubo ninguna influencia por el esfuerzo de corte aplicado dentro del rango de las velocidades experimentadas.

Los concentrados fueron también sometidos a templado por compresión durante un espacio de tiempo definido, en una prensa hidráulica automática con control de temperatura en platos. Las probetas formadas fueron estudiadas mediante DSC. Los resultados obtenidos comprueban la acción β -nucleante del carbonato de calcio sobre todo en condiciones no tan severas como a las que fueron sometidas por los procesos dinámicos, siendo más significativa para el modelo de carbonato de calcio sin modificación superficial y en baja concentración (3%)

6. Conclusiones.

Las conclusiones a las que se llegaron son las siguientes:

- 1) No fue posible inducir y mantener en cantidad significativa e importante la fase β en un iPP nucleado con carbonato de calcio, usando sistemas y equipos de proceso industriales tales como el doble husillo y el mono husillo, debido a que es necesario satisfacer ciertos requisitos de temperatura de cristalización y velocidad de enfriamiento principalmente, y que en estos sistemas, por el momento, no están ni fueron acondicionados para controlar dichos parámetros.
- 2) En la verificación de la capacidad y efectividad de un sistema de agente nucleante es importante considerar el trinomio: concentración y naturaleza del agente nucleante-temperatura y tiempo de cristalización. Esta aseveración fue confirmada al someter a nuestro agente nucleante a condiciones menos severas y mas controladas (templado) verificando su capacidad β -nucleante pero encontrando que esta limitado en su rango operativo, de bajo a moderado.
- 3) Para la fase α , en las condiciones operativas de los procesos dinámicos:
 - A. Con las concentraciones manejadas entre 0.5% y 3% de carbonato de calcio en la matriz polimérica, se observo un mejor desempeño (manifestación de alta intensidad) de las formulaciones de concentrados dosificados con carbonato de calcio sin tratamiento superficial.
 - B. Para las formulaciones de las diluciones el mejor desempeño se observo tanto en los modelos de carbonato de calcio sin tratamiento superficial como en el de tratamiento superficial según Tabtiang y Venables, 1999.
 - C. En los concentrados de proporción mayor (6%) se demostró que el carbonato de calcio con y sin tratamiento superficial manifiestan similares comportamientos en contenido de cristalinidad.
- 4) Para la fase β , en las condiciones operativas de los procesos dinámicos:

- A. Los concentrados conteniendo el modelo de carbonato de calcio con modificación según Tabtiang y Venables, 1999 y proporción del 3%, manifiestan contenido de fase β
 - B. Las diluciones con contenido de 0.5% de los modelos con carbonato de calcio con modificación superficial, de fabrica y según Tabtiang y Venables,1999, inducen esta fase
- 5) Comparativamente la efectividad del tratamiento superficial en el carbonato de calcio según Tabtiang y Venables, 1999, cuando es usado en los concentrados, arroja similares resultados en contenido de cristalinidad que aquel con tratamiento superficial de fabrica. Cuando es diluido al 0.5%, promueve mejor la inducción de fase β que el de tratamiento de fabrica. Diluciones menores a esta, no indujeron la fase β .
- 6) En la inducción de la fase β en película de PP nucleado con carbonato de calcio bajo las condiciones operativas típicas del proceso, la operación de corte dentro del rango de velocidades manejado no fue un factor determinante para obtenerlo

7. Referencias Bibliograficas.

- Grulke, Erick A., "*Polymer Process Engineering*", Prentice Hall, Inc., 1994, 9, 30-31.
- Hearle, J.W.S., "*Polymers and theirs properties*", Primera edicion, Ellis Horwood Limited, Whinchester, West Sussex, PO19 1EB, England, 1982, volume 1, 234 -235.
- Huo, H., Jiang, S., An, L., Feng, J., "*Influence of shear on crystallization behavior of the beta phase in isotactic polypropylene with beta-nucleating agent*" *Macromolecules*, 37, 2478 – 2483, (2004)
- Keith, H.D., Padden F.J.Jr., Walter, N.M., Wyckoff H.W., *Journal of Applied Physics*, 30, 1485, (1959).
- Kotek, J., Kelnar,I., Baldrian, J., Raab, M., "*Tensile behavior of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers*" *European Polymer Journal*, 40, 679 – 684, (2004)
- Lotz, B., Witmann, J. C, Lovinger, A. J., *Polymer*, 37, 4979, (1996).
- Lovinger A.J., Chua, J.O., Gryte, C.C., "*Studies on the alpha and beta form of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient*", *Journal of Polymer Science*, vol.15, 641-646, (1977).
- Lozano, T., La Fleur,D.G., Grmela, M., Thibodeau, C., "*Effect of filler dispersion on Polypropylene morphology*", *Polymer Engineering & Science*, 44, .5, 880-890, (2004).

- Macosko Christopher W., "*Rheology: principles, measurements and applications*", Primera Edicion, VCH Publishers, Inc., U.S.A., 1994, 425.
- Marco C. y Blancas C., "*transición de fase en iPP de reactor y reología controlada, nucleados con acido pimélico, bajo cristalización dinámica*", Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 7 (1), Febrero 2006, 43-66.
- Natta, G. y Corradini, P., Nuevo Cimento, 15, 40, (1960).
- Noticias, Revista de Plásticos Modernos No. 486, pag. 674, (Dic. 1996)
- Padden, F.J. y Keith, H.D., "*Spherulitic Crystallization in Polypropylene*", Journal of Applied Physics, 30, 10, 1479-1485, (1959).
- Patente PCT WO 03/097731 A1, , Agent VA Tech GmbH, 27 November 2003
- Shi, G., Zhang, X., Zhi-xue, Q., "*Crystallization Kinetics on Beta-phase Poly(propylene)*", Makromolekular Chem., 193, 583-591, (1992).
- Shi, G., Zhang, X., "*Effect of beta nucleator content on the crystallization of beta crystalline phase of Poly(propylene)*", Thermochemica., Acta 205., (1992).
- Shi, G., Zhang, X., US patent 5, 231, 126, (1993).

- Stevens, Malcom P., *"Polymer chemistry: an introduction"*, 2nd Edition, Oxford University Press, 1990, 3-4, 110, 271-273.
- Somani, R. H., Hsiao, B.S., Nogales, A., Fruitwala, H., Srinivas, S., Tsou, A.H., *"Structure Development during shear flow induced crystallization of iPP: in situ wide-angle X-ray diffraction study"* Macromolecules, 34, 5902 – 5909, (2001).
- Somani, R. H., Hsiao, B.S., Nogales, A., Fruitwala, H., Srinivas, S., Tsou, A.H., Sics, I, Balta-Calleja, F.J., Ezquerro T.A., *"Structure Development during shear flow induced crystallization of iPP: in situ small--angle X-ray scattering study"* Macromolecules, 33, 9385 – 9394, (2000).
- Tabtiang, A. y Venables, R., *"Reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene"*, Composites Interfaces, 6, 1, 65 – 79, (1999)
- Tjong, S.C., Shen, J.S., Li, R.K.Y., *"Mechanical behavior of injection molded beta-crystalline phase polypropylene"*, Polymer Engineering and Science, 36, 1, 100-105, (1996).
- Tjong, S.C., Li, R.K.Y., Cheung, T., *"Mechanical behavior of CaCO_3 particulate-filled beta-crystalline phase polypropylene composites"*, Polymer Engineering and Science, 37, 7, 166-172, (1997).
- Varga, J.: *"Crystallization, melting & supermolecular structure of iPP"* in: Karger-Kocsis, J., ed. Polypropylene: Structure, Blends & Composites: 1, London, Chapman & Hall (1995)

- Vychopnova, J., Habrova, V., Cabla, R., Obadal, M., Cermak, R., “*The effect of β -nucleation on crystallization behavior of isotactic polypropylene*”, Proceeding of the 8th Polymers for Advanced technologies International Symposium, Budapest, Hungary, 13-16 September 2005.
- Wiltcoff, “*Productos Químicos Orgánicos Industriales: Materias Primas y Fabricación.*”, Editorial Limusa, 1980, vol 1, 60-66.
- Zhou, G., Yu, Zhe J., Han, Z., Shi, G., Makromolekular Chem., 187, 633, (1986).